



**Universitat de les
Illes Balears**

**TESIS DOCTORAL
2014**

**INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE
TRANSFERENCIA DE MATERIA MEDIANTE
ULTRASONIDOS DE POTENCIA. APLICACIÓN AL
SECADO CONVECTIVO Y A LA EXTRACCIÓN
CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

Óscar Alberto Rodríguez Barragán



**Universitat de les
Illes Balears**

**TESIS DOCTORAL
2014**

**Programa de Doctorado en
Ciencia y Tecnología Química**

**INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE
TRANSFERENCIA DE MATERIA MEDIANTE
ULTRASONIDOS DE POTENCIA. APLICACIÓN AL
SECADO CONVECTIVO Y A LA EXTRACCIÓN CON
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

Óscar Alberto Rodríguez Barragán

Directoras:

**Dra. Susana Simal Florindo
Dra. Carmen Rosselló Matas**

Doctor por la Universidad de les Illes Balears



Universitat
de les Illes Balears

DRA. SUSANA SIMAL FLORINDO Y DRA. CARMEN ROSSELLÓ MATAS,
CATEDRÁTICAS DEL DEPARTAMENTO QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LES
ILLES BALEARS

DECLARAN:

Que la tesis doctoral que lleva por título *Intensificación de procesos de transferencia de materia mediante ultrasonidos de potencia. Aplicación al secado convectivo y a la extracción con fluidos supercríticos*, presentada por Óscar Alberto Rodríguez Barragán para la obtención del título de doctor, ha sido dirigida bajo nuestra supervisión y que cumple con los requisitos necesarios para optar al título de Doctor Internacional.

Y para que quede constancia de ello firman este documento.

Fdo. Dra. Susana Simal Florindo

Fdo. Dra. Carmen Rosselló Matas

Palma de Mallorca, 28 de Octubre de 20014

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el grupo de Ingeniería Agroalimentaria del Departamento de Química de la Universidad de las Illes Balears, gracias al apoyo y financiación de las siguientes instituciones, a las que deseo manifestar mi sincero agradecimiento:

Al *Govern de les Illes Balears*, por la beca FPI (FPI10-0025272) concedida para la realización de la presente tesis Doctoral, y cofinanciada por el Fondo Social Europeo.

Al Gobierno de España, por la financiación concedida a través de los proyectos DPI2009-1449-C04-02 y DPI2012-37466-C03-02.

A la Oficina de Suport a la Recerca de la Universidad de las Illes Balears por la financiación para la estancia pre-doctoral en la Universidad del Tolima (Colombia).

Al Grupo Santander, por la beca de movilidad Formula Santander 2012-2013 para realizar una estancia pre-doctoral en la Universidad Tecnológica de Łódź (Polonia).

Al grupo de investigación en Ingeniería de Procesos y Ambiente de la Universidad Tecnológica de Łódź (Polonia), al grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) de la Universidad Politécnica de Valencia y al Centro de Desarrollo Agroindustrial del Tolima (CEDAGRITOL) de la Universidad del Tolima (Colombia) donde se llevó a cabo parte de la formación y experimentación necesaria para el desarrollo de la tesis.



***A mis padres,
infinitas gracias***

Esta Tesis Doctoral no se ha conseguido solamente mediante el trabajo individual, son las contribuciones de muchas personas, que de una manera u otra la han hecho posible y me gustaría extender mi más sincero agradecimiento a todos ellos:

A Dios, que me dio fuerza y fe para creer lo que me parecía imposible terminar.

A mi papá, por la orientación que me ha dado, por enseñarme que “el mundo es de los valientes” y con esa frase impulsarme a emprender este viaje; a mi mamá, por no dejarme caer en los momentos difíciles, por sus oraciones y palabras de apoyo, y a ambos especialmente gracias por su interminable amor. A Beatriz y Yalile, por ser unas magníficas hermanas, madres, amigas y cómplices. ¡Los amo con todo mi corazón!.

A las doctoras Carmen Rosselló y Susana Simal, directoras de esta tesis, por su apoyo, su orientación y su dedicación durante todo el desarrollo de la misma. Y sobre todo, por haber compartido conmigo no solo sus conocimientos sino también su amistad desde el primer día.

Al doctor Antoni Femenia de la Universidad de les Illes Balears, a los doctores Antonio Mulet, José Vicente García, José Benedito y Juan Cárcel de la Universidad Politécnica de Valencia, y al doctor Enrique Riera del Consejo Superior de Investigaciones Científicas por su valiosa contribución a esta tesis doctoral, al doctor Henry Váquiro, un ejemplo a seguir como persona y profesional; al doctor Ireneusz Zbicinski por su amistad y sus sabios consejos.

A todos mis compañeros del Grupo de Ingeniería Agroalimentaria de la Universidad de les Illes Balears: Rafael, Simó y Reyes, Diana y Daniela, Esperanza, Xisca y Xesca por todos los momentos compartidos, por su amistad y apoyo durante estos 4 años. A Valeria y África, porque más allá de compartir un despacho, desde el día que desembarqué en la isla me hicieron sentir como en casa.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
RESUM	i
RESUMEN.....	ix
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. SECADO CONVECTIVO	2
1.1.1. Mecanismos de transporte	3
1.1.2. Resistencias al transporte de materia	3
1.1.2.1. Transferencia interna	5
1.1.2.2. Transferencia externa	5
1.1.3. Curva de secado	6
1.1.4. Perfiles de humedad	8
1.1.5. Actividad de agua.....	9
1.1.6. Contracción de volumen.....	11
1.2. SECADO CONVECTIVO CON AIRE FRÍO	12
1.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA	14
1.3.1. Fundamentos	14
1.3.2. Factores que afectan la extracción con CO ₂ supercrítico	16
1.3.3. Cinéticas de extracción mediante fluidos supercríticos	18
1.4. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA.....	19
1.4.1. Fundamentos	20
1.4.2. En medio líquido	22
1.4.3. En medio gas	25

1.4.4.	En medio supercrítico.....	27
1.5.	ASPECTOS DE CALIDAD	28
1.5.1.	Manzana	29
1.5.2.	Cebada	31
1.5.3.	Manteca de cacao.....	33
1.6.	MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN	35
1.6.1.	Modelización de las isotermas de sorción	37
1.6.2.	Modelización de las cinéticas de secado.....	39
1.6.2.1.	Modelo difusivo	40
1.6.3.	Modelización de las cinéticas de extracción	44
1.7.	CONCLUSIONES	45
2.	OBJETIVOS Y ALCANCE.....	47
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	51
3.1.	MATERIA PRIMA.....	53
3.1.1.	Manzana	53
3.1.2.	Cebada	54
3.1.3.	Cacao	55
3.2.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL.....	55
3.2.1.	Secadero convectivo con aire caliente.....	55
3.2.2.	Secadero convectivo con aire frío	57
3.2.3.	Secadero convectivo con aire caliente asistido acústicamente	59
3.2.4.	Equipo de extracción mediante fluidos supercríticos asistido acústicamente	60
3.2.5.	Equipo de ultrasonidos mediante sonotrodo en medio líquido	62
3.3.	METODOLOGÍA ANALÍTICA	64
3.3.1.	Métodos químicos	64

3.3.1.1.	Contenido de humedad.....	64
3.3.1.2.	Extracción de compuestos fenólicos y antioxidantes	65
3.3.1.3.	Contenido de polifenoles totales	65
3.3.1.4.	Contenido de flavonoides totales	66
3.3.1.5.	Actividad antioxidante	66
3.3.1.6.	Actividad enzimática de la polifenoloxidasas	67
3.3.1.7.	Composición en ácidos grasos	68
3.3.2.	Métodos físicos	69
3.3.2.1.	Actividad de agua	69
3.3.2.2.	Dimensión aparente.....	70
3.3.2.3.	Experimentos con RMN de bajo campo.....	71
3.3.2.3.1.	Determinación del contenido de humedad.....	72
3.3.2.3.2.	Determinación del tiempo de relajación transversal T_2	73
3.3.2.4.	Perfil de retención de solventes	74
3.3.2.5.	Temperatura de transición.....	75
3.3.3.	Microestructura	75
3.4.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	76
3.4.1.	Determinación de isotermas de sorción.....	76
3.4.2.	Determinación de la contracción de volumen.....	76
3.4.3.	Determinación de las curvas de secado	76
3.4.4.	Determinación de los perfiles de humedad	77
3.4.5.	Determinación de las cinéticas de extracción	78
3.5.	PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL	78
3.5.1.	Influencia de la temperatura del aire de secado sobre las curvas de secado y perfiles de humedad manzana	78

3.5.2.	Influencia de la temperatura y la velocidad del aire de secado sobre las curvas de secado y la calidad de la cebada	79
3.5.3.	Intensificación de procesos de secado convectivo. Uso de ultrasonidos de potencia en tratamientos previos.....	79
3.5.4.	Intensificación de procesos de secado convectivo. Uso de ultrasonidos de potencia	80
3.5.5.	Intensificación de procesos de extracción en medio supercrítico. Uso de ultrasonidos de potencia.....	81
3.6.	MODELIZACIÓN	81
3.6.1.	Isotermas de sorción	81
3.6.2.	Contracción de volumen.....	82
3.6.3.	Cinética de secado	82
3.6.3.1.	Transferencia de materia.....	83
3.6.3.2.	Influencia de las variables del proceso sobre el coeficiente de difusión efectivo <i>De</i>	85
3.6.3.3.	Métodos de resolución del modelo difusivo	86
3.6.3.3.1.	Solución analítica	86
3.6.3.3.2.	Método numérico.....	87
3.6.4.	Proceso de extracción en condiciones supercríticas.....	88
3.6.5.	Identificación paramétrica	88
3.7.	ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	89
4.	NOMENCLATURA.....	91
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	97
6.	RESULTADOS	111
	VALIDATION OF A DIFUSSION MODEL USING MOISTURE PROFILES MEASURED BY MEANS OF TD-NMR IN APPLES (Malus Domestica)	113

EFFECTS OF THE DRYING CONDITIONS ON THE DRYING CURVES AND THE SOLVENT RETENTION CAPACITY OF BARLEY GROATS	127
INTENSIFICATION OF PREDRYING TREATMENTS BY MEANS OF ULTRASONIC ASSISTANCE: EFFECTS ON WATER MOBILITY, PPO ACTIVITY, MICROSTRUCTURE, AND DRYING KINETICS OF APPLE	135
INFLUENCE OF POWER ULTRASOUND APPLICATION ON DRYING KINETICS OF APPLE AND ITS ANTIOXIDANT AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES.....	151
ACOUSTICALLY ASSISTED SUPERCRITICAL CO ₂ EXTRACTION OF COCOA BUTTER: EFFECTS ON KINETICS AND QUALITY	163
7. DISCUSIÓN GENERAL.....	173
8. CONCLUSIONES.....	177
8.1. SECADO CONVECTIVO	179
8.2. SECADO CONVECTIVO CON AIRE FRÍO	180
8.3. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE SECADO CONVECTIVO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS EN TRATAMIENTOS PREVIOS	181
8.4. INTENSIFICACIÓN MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA DE PROCESOS DE SECADO CONVECTIVO	183
8.5. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE EXTRACCIÓN EN MEDIO SUPERCRÍTICO MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA.....	185
9. RECOMENDACIONES	187

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Transferencia de materia entre dos fases, concepto de doble resistencia.....	4
Figura 1.2. Variación de la velocidad de secado en función del contenido de humedad del sólido	7
Figura 1.3. Evolución de los perfiles de humedad durante un proceso de secado ($t_0 < t_1 \dots < t_4$).....	9
Figura 1.4. Isotherma de equilibrio (adsorción y desorción). Histéresis.....	11
Figura 1.5. Diagrama de fases presión-temperatura para el CO ₂	16
Figura 1.6. Cinética típica de extracción mediante fluidos supercríticos.....	18
Figura 1.7. Formación y crecimiento de las burbujas de cavitación	23
Figura 1.8. A) Burbuja inicial, B) Inicio del choque, C) Ingreso del líquido, D) Formación del jet, E) Erosión por impacto.	24
Figura 3.1. Materia prima: manzanas Golden delicious (izquierda) y Granny smith (derecha).....	53
Figura 3.2 Muestras de manzana cortada según las diferentes geometrías empleadas en el estudio.	54
Figura 3.3. Materia prima: Granos de cebada.....	54
Figura 3.4. Materia prima: Granos de cacao triturados.	55
Figura 3.5. Secadero convectivo con aire caliente. Universidad de les Illes Balears	56
Figura 3.6. Secadero convectivo con aire frío. Universidad Tecnológica de Łódź	58
Figura 3.7. Zona de secado asistida acústicamente.	59
Figura 3.8. Equipo de extracción con CO ₂ en condiciones supercríticas. Universidad Politécnica de Valencia	60
Figura 3.9. Bomba de doble jeringa de alta presión y precisión ISCO.....	61
Figura 3.10. Esquema de la instalación para los tratamientos pre-secado	63
Figura 3.11. Generador ultrasónico UP400S	63
Figura 3.12. Sonotrodos empleados.....	63
Figura 3.13. Espectrofotómetro UV/Vis/NIR Thermo Scientific Multiskan.....	66
Figura 3.14. Cromatógrafo de gases HP 7890	69
Figura 3.15 Termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw	69

Figura 3.16. Sistema de adquisición de imágenes	70
Figura 3.17. Características geométricas del paralelepípedo	71
Figura 3.18. Equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo Minispec mq 20 analyzer	72
Figura 3.19. Secuencia eco de espín	72
Figura 3.20. Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG).....	73
Figura 3.21. Célula vegetal	74
Figura 3.22. Calorímetro diferencial de barrido DSC-2920.....	75
Figura 3.23. Microscopio electrónico de barrido HITACHIS-3400N.....	76
Figura 3.24. A) Paralelepípedo de manzana cubierto con el film plástico. B) Direcciones de transporte de materia.	77
Figura 3.25. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido de humedad. Transferencia de materia unidimensional.....	77
Figura 3.26. Discretización del dominio (lámina) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®.	87
Figura 3.27. Discretización del dominio (cubo) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®	88
Figura 3.28. Discretización del dominio (paralelepípedo) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®.	88

RESUM

La intensificació de processos és, actualment, una de les vies més prometedores de desenvolupament per a la indústria alimentària i una de les àrees d'estudi més interessants en al camp de l'enginyeria dels aliments. Es defineix com la millora en el processat i qualitat de productes conseqüència de la utilització de nous equips o de l'aplicació de tècniques innovadores, que permeten disminuir el volum d'equips, el consum d'energia i/o la formació de residus, donant lloc a processos més econòmics, segurs i sostenibles.

El present treball té com a objectiu general avaluar l'ús dels ultrasons de potència per intensificar dos processos utilitzats a la indústria alimentària: l'assecat convectiu i l'extracció amb fluids supercrítics; ambdós presenten com a limitació important la baixa velocitat del procés, fet que repercuteix sobre la seva eficàcia i també sobre la qualitat nutricional i organolèptica del producte final.

En un primer bloc, s'analitzà el procés d'assecat convectiu mitjançant aire calent i aire fred, estudiant l'efecte de les variables del procés sobre la cinètica i la qualitat del producte final. La transferència d'aigua des del sòlid cap a l'aire d'assecat es veu dificultada per la important contracció de volum que pateixen les mostres; a més la distribució de la humitat en el seu interior condiona l'activitat microbiana i enzimàtica durant el procés.

Es van determinar experimentalment, les isoterms de sorció de poma *Golden delicious* a temperatures de 10, 20, 30 i 40 °C. Es va observar com el model de GAB va ser capaç de descriure amb bona precisió les isoterms d'equilibri (VAR=99.4% i ERM=8.5%).

El seguiment de les corbes d'assecat de poma *Golden delicious* es va dur a terme a 50, 60, 70, 80 i 90 °C i velocitat d'aire constant de 4.0 ± 0.3 m/s fins a un contingut d'humitat final d'aproximadament 0.20 kg d'aigua/kg ss. Es va comprovar l'existència d'un únic període amb velocitat d'assecat decreixent, i no es detectaren períodes d'inducció o de velocitat d'assecat constant.

En el present treball s'han fet servir dues tècniques analítiques instrumentals, l'anàlisi d'imatge i l'ús de la ressonància magnètica nuclear de baix camp per avaluar la

contracció de volum de les mostres i la distribució de la humitat a l'interior del material, respectivament.

Mitjançant la tècnica d'anàlisi d'imatge proposada es va determinar la contracció de volum de les mostres durant l'assecat, observant que la contracció de les mostres va ser linealment dependent del contingut d'humitat ($r^2=0.97$), durant l'interval comprès entre 5.41 i 0.20 kg d'aigua/kg ss.

L'aplicació de la Ressonància Magnètica Nuclear de baix camp com a metodologia per la mesura de la distribució de la humitat a l'interior de les mostres de poma dins l'interval de temperatures des de 50 fins a 90 °C ha quedat demostrada. Els perfils d'humitat observats permeten un major coneixement del fenomen de transport de matèria que té lloc durant el procés d'assecat. Aquesta metodologia pot ser considerada com a una important contribució a l'estudi del procés d'assecat, degut a que generalment els models difusius són validats utilitzant mesures experimentals de contingut d'humitat mitjà.

La modelització de les corbes d'assecat es va dur a terme aplicant un model difusiu que considera la transferència de matèria unidireccional, i que va ser resolt pel mètode dels elements finits. La identificació paramètrica es va realitzar mitjançant la comparació de les corbes d'assecat experimentals i simulades, mentre que la verificació del model es va dur a terme utilitzant els perfils d'humitat determinats experimentalment. El model proposat, que va incloure la contracció de volum i la influència de la temperatura d'assecat sobre el coeficient de difusió efectiu d'acord amb l'equació d'Arrhenius ($E_a=39.5$ kJ/mol), va permetre la predicció adequada no tan sols de les corbes d'assecat (ERM=5.4±0.8), sinó també de la distribució de la humitat (ERM=11.0±1.7%) a l'interior de la mostra.

L'assecat amb aire calent dóna lloc a productes amb una perllongada vida útil, però la qualitat es pot veure modificada per les elevades temperatures de l'aire d'assecat. Per aquesta raó, és d'aplicació l'assecat amb aire fred per preservar els atributs de qualitat de productes deshidratats. En aliments com l'ordi, les condicions d'assecat poden influir en el seu rendiment de maltatge (germinació) o en la seva aptitud per al procés de panificació.

Amb el propòsit d'avaluar l'efecte de les condicions d'assecat (temperatura i velocitat d'aire) sobre les cinètiques d'assecat de l'ordi i la qualitat del producte sec es van dur a terme experiments d'assecat convectiu a temperatures de -5, 5, 15 i 25 °C, utilitzant dues velocitats d'aire: 0.5 i 3.0 m/s. El seguiment de les corbes d'assecat es va realitzar fins a un contingut d'humitat de 0.20 kg d'aigua/kg ss. Es va observar que un augment de velocitat d'assecat des de 0.5 m/s fins a 3.0 m/s va provocar una reducció en el temps d'assecat del 55.1 i del 26.3% quan la temperatura d'assecat era -5 i 25 °C, respectivament. A més, l'augment de temperatura des de -5 °C fins a 25 °C va provocar una reducció en el temps d'assecat del 84.2 i del 79.3% quan la velocitat d'assecat era 0.5 i 3.0 m/s, respectivament.

La modelització de les corbes d'assecat es va dur a terme utilitzant un model difusiu resolt pel mètode de separació de variables en el qual els coeficients de difusió efectiu (D_e) i extern de transferència de matèria (k_c) es van identificar simultàniament. Els valors de D_e identificats van variar des de 4.72×10^{-11} m²/s (-5 °C, 0.5 m/s) fins a 3.06×10^{-10} m²/s (25 °C, 3.0 m/s); mentre que els valors de k_c identificats van variar des de 2.59×10^{-4} m/s (-5 °C, 0.5 m/s) fins a 1.79×10^{-3} m/s (25 °C, 3.0 m/s). El model difusiu proposat va permetre la predicció adequada de les corbes d'assecat (ERM=3.9±0.8) dins l'interval de temperatura estudiat. Els valors de D_e identificats a 5, 15 i 25 °C van seguir l'equació d'Arrhenius.

La qualitat tecnològica de la farina d'ordi després del procés d'assecat es va valorar mitjançant l'avaluació de la capacitat de retenció de quatre solvents: aigua, carbonat de sodi al 5% (p/p), sacarosa al 50% (p/p) i àcid làctic al 5% (p/p).

Quan la temperatura d'assecat fou -5 °C, no es van observar diferències significatives en la retenció de solvents de les mostres deshidratades a velocitats d'aire de 0.5 i 3 m/s. A temperatures de 5, 15 i 25 °C, el perfil de retenció de solvents va ser significativament major ($p < 0.05$) a les mostres deshidratades amb una velocitat d'aire d'assecat de 3.0 m/s respecte a les deshidratades a velocitat baixa.

A la velocitat d'aire d'assecat 0.5 m/s, la retenció de solvents a les mostres deshidratades a 25 °C: 121.2±2.4% (aigua), 154.3±1.5% (carbonat de sodi), 188.3±2.9% (sacarosa), 137.6±2.6% (àcid làctic) va ser significativament major que l'observada a -5, 5 i 15 °C; quan la velocitat de l'aire va ser 3.0 m/s es va observar un efecte significatiu

($p < 0.05$) de la temperatura d'assecat, ja que, l'increment de la temperatura va provocar un augment a la retenció, des de -5 °C ($117.4 \pm 5.3\%$ (aigua), $149.7 \pm 6.3\%$ (carbonat de sodi), $172.0 \pm 3.1\%$ (sacarosa), $140.6 \pm 2.5\%$ (àcid làctic) fins a 15 °C ($153.2 \pm 1.2\%$ (aigua); $212.3 \pm 1.8\%$ (carbonat de sodi); $222.9 \pm 1.4\%$ (sacarosa), $185.1 \pm 8.0\%$ (àcid làctic).

La mostra deshidratada a 15 °C i 3.0 m/s va presentar major capacitat de retenció: $153.2 \pm 1.2\%$ (aigua), $212.3 \pm 1.8\%$ (carbonat de sodi), $222.9 \pm 1.4\%$ (sacarosa) i $185.1 \pm 8.0\%$ (àcid làctic); mentre que l'assecada a -5 °C i 0.5 m/s va presentar valors inferiors: $106.8 \pm 1.8\%$ (aigua), $143.1 \pm 1.7\%$ (carbonat de sodi), $167.6 \pm 5.3\%$ (sacarosa) i $131.2 \pm 5.9\%$ (àcid làctic).

Avui en dia, els ultrasons de potència estan considerats com una tecnologia emergent i prometedora dins la indústria alimentària. El potencial d'aquesta tecnologia, conseqüència de la seva capacitat per accelerar els processos de transferència de matèria tant en sistemes sòlid-líquid, com en sistemes sòlid-gas, ha promogut un ampli interès en el sector alimentari. El procés d'assecat pot ser intensificat mitjançant l'aplicació d'ultrasons de potència directament durant el procés d'assecat (medi gasós) o mitjançant l'aplicació d'ultrasons de potència durant un tractament (previ) de la matèria primera per immersió en un medi líquid.

En un segon bloc, es va estudiar l'efecte dels ultrasons de potència, aplicats mitjançant una sonda, durant el tractament per immersió previ a l'assecat. Es va analitzar el seu efecte sobre la mobilitat de l'aigua, l'activitat enzimàtica de la polifenoloxidasas (PPO), la microestructura i les cinètiques d'assecat amb aire calent de la poma *Granny smith*. Es van dur a terme tres tractaments d'immersió durant 5 min utilitzant diferents fluids: aigua destil·lada, suc de poma (obtingut per liquat de pomes *Granny smith*), i una solució d'àcid cítric a l'1% (p/v). Els experiments es van dur a terme sense i amb assistència acústica a dues intensitats acústiques de 2.1 i 12.9 W/cm^2 .

L'energia acústica durant el tractament va induir la transferència d'aigua des del vacúol fins el citoplasma per tal d'establir un equilibri dinàmic entre els dos compartiments cel·lulars. En general, l'aplicació d'un tractament previ a l'assecat, va provocar un augment en el temps de relaxació transversal (T_2) de l'aigua continguda en el vacúol, el citoplasma i la paret cel·lular de 27.3 , 9.6 i 23.0% , respectivament, en comparació amb la mostra fresca (1121 ± 2 , 531 ± 7 i $135 \pm 2\text{ ms}$), la qual cosa indica una

major mobilitat de l'aigua dins l'aliment, factor que facilita la posterior eliminació durant l'assecat convectiu.

A les mostres tractades es va observar una inactivació de l'activitat enzimàtica de la PPO entre el 13 i 58%. La major inactivació es va observar en els experiments realitzats amb assistència acústica (12.9 W/cm^2), amb suc de poma (40%) i àcid cítric a l'1% (58%), mentre que les mostres tractades amb aigua sense assistència acústica van presentar els valors inferiors (19%).

La microscòpia electrònica d'escombratge va permetre identificar els canvis estructurals deguts al tractament. Les mostres tractades per immersió en els tres fluids sense assistència acústica van presentar una microestructura similar. L'aplicació d'una intensitat acústica de 2.1 W/cm^2 va provocar l'aparició de petites cavitats i l'increment d'espais intercel·lulars; la destrucció més evident es va observar quan la intensitat aplicada va ser de 12.9 W/cm^2 , ja que el teixit va presentar col·lapse cel·lular i disruptions a la superfície.

L'assecat de les mostres tractades es va dur a terme a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ i a una velocitat d'aire de 1.0 m/s . El seguiment de les corbes d'assecat es va realitzar fins a un contingut en humitat de $0.20 \text{ kg d'aigua/kg ss}$. El temps d'assecat de les mostres tractades es va reduir des d'un 13.3% quan la mostra es va tractar amb aigua sense assistència acústica, fins a un 42.4% quan la mostra es va tractar amb àcid cítric (1%) i assistència acústica de 12.9 W/cm^2 .

La modelització de les corbes d'assecat es va dur a terme aplicant un model difusiu, resolt pel mètode dels elements finits, al qual es va incloure la contracció de volum i la influència del contingut d'humitat sobre el coeficient de difusió efectiu. Els valors de D_0 , E_a , i α identificats per la mostra fresca van ser $3.68 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 43.42 kJ/mol i -8.44×10^{-3} , respectivament. L'aplicació d'un tractament d'immersió previ a l'assecat va provocar un increment del factor D_0 des d'un 4% a la mostra tractada amb aigua destil·lada sense assistència acústica fins a un 493% a la mostra tractada amb àcid cítric (1%) i assistència acústica de 12.9 W/cm^2 . El valor mitjà de E_a identificat per les mostres tractades ($42.68 \pm 0.67 \text{ kJ/mol}$) va ser menor que el de la mostra fresca, mentre que el valor mitjà del paràmetre α va ser de $-8.51 \pm 0.83 \times 10^{-3}$. El model proposat va permetre la simulació adequada de les corbes d'assecat (ERM= $7.2 \pm 1.6\%$ i VAR= $99.7 \pm 0.2\%$).

Una vegada avaluats els efectes de l'aplicació d'ultrasons de potència durant el tractament previ al procés d'assecat, es va procedir a analitzar l'efecte de la temperatura d'assecat i la intensitat acústica aplicada durant el procés d'assecat de poma *Granny smith*, específicament sobre les cinètiques d'assecat i la qualitat del producte final. De tal manera que es van dur a terme experiments d'assecat convectiu a 30, 50 i 70 °C (1 m/s) sense i amb assistència acústica de 18.5 i 30.8 kW/m³.

El seguiment de les corbes es va realitzar fins a un contingut d'humitat de 0.20 kg d'aigua/kg ss. El temps d'assecat es va reduir a mesura que la temperatura i la intensitat acústica van augmentar. Cal destacar que quan es va aplicar una densitat acústica de 30.8 kW/m³ la reducció del temps d'assecat va ser major a baixes temperatures, sent la reducció de 54, 46 i 17% per temperatures d'assecat de 30, 50 i 70 °C, respectivament.

La modelització de les corbes d'assecat es va dur a terme aplicant un model difusiu, resultat pel mètode dels elements finits, al qual es va incloure la contracció de volum, la influència de la temperatura d'assecat i de la intensitat acústica sobre el coeficient de difusió efectiu (D_e) i extern de transferència de matèria (h_m). L'aplicació d'energia acústica (30.8 kW/m³) va provocar un augment del valor de D_e de 2.4, 2.2 i 1.4 vegades i del valor de h_m de 1.9, 1.6 i 1.2 vegades quan la temperatura d'assecat va ser de 30, 50 i 70 °C, respectivament. El model proposat va permetre una adequada simulació de les corbes d'assecat (ERM=5.8±2.1% i VAR=99.5±0.5%).

La microscòpia electrònica d'escombratge va permetre observar la microestructura de les mostres deshidratades i es va poder apreciar la contracció de volum que pateixen les mostres durant el procés d'assecat. L'aplicació d'ultrasons de potència va provocar l'aparició de porus i la disrupció cel·lular que va facilitar tant l'eliminació de l'aigua durant l'assecat com la pèrdua de composts fenòlics.

El contingut de polifenols i flavonoides totals, i l'activitat antioxidant de la poma es va veure reduïda durant el procés d'assecat. La menor pèrdua de polifenols totals (19.7±1.6%) i flavonoides (32.5±1.7%) es va observar a 70 °C sense assistència acústica, mentre que la major pèrdua (39.1±2.4% y 43.0±1.9 %) es va observar a 70 °C i densitat acústica de 30.8 kW/m³ per polifenols totals i flavonoides, respectivament. La pèrdua de l'activitat antioxidant es va mesurar pels mètodes. Els resultats obtinguts van indicar que l'assecat a 70 °C sense assistència acústica presentà les menors pèrdues respecte al

control, $38.1 \pm 1.23\%$ (FRAP) i $24.6 \pm 1.4\%$ (CUPRAC), mentre que la major pèrdua $41.6 \pm 1.9\%$ (FRAP) i $31.4 \pm 1.3\%$ (CUPRAC), es va detectar a la mateixa temperatura amb assistència acústica de 30.8 kW/m^3 .

En el tercer bloc, es va estudiar la intensificació del procés d'extracció de grasses mitjançant CO_2 supercrític per millorar, no tan sols la seva cinètica d'extracció sinó també la qualitat del producte final obtingut.

Amb aquest propòsit, es va avaluar l'efecte de la pressió de treball i de la potència acústica aplicada sobre la cinètica i la qualitat de la mantega de cacau durant un procés d'extracció en condicions supercrítiques. Les cinètiques d'extracció va ser obtingudes a dues pressions de treball (400 i 550 bar), sense i amb aplicació d'energia acústica ($58 \pm 9 \text{ W}$). Les extraccions es van realitzar a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 30, 60, 90, 135, 180, 225, 270 i 360 min.

L'assistència acústica i l'increment de la pressió de treball des de 400 fins a 550 bar van millorar de manera significativa la cinètica d'extracció en condicions supercrítiques. L'energia acústica va provocar un increment mitjà de $22.5 \pm 0.1\%$ del rendiment d'extracció per un temps de 6h.

La modelització de les cinètiques d'extracció es va dur a terme a partir del model empíric de Weibull. El paràmetre de forma α es va veure modificat per l'assistència acústica, sent el seu valor 0.67 ± 0.02 i 0.78 ± 0.05 quan l'extracció es va dur a terme sense i amb assistència acústica, respectivament; per una altra banda el paràmetre β va disminuir des de 428.84 min (400 bar, sense assistència acústica) fins a 190.49 min (550 bar, 58 W) indicant una acceleració del procés amb l'increment de pressió i l'assistència acústica. El model proposat va permetre la simulació adequada de les corbes d'extracció (ERM= $3.2 \pm 0.5\%$ i VAR= $99.4 \pm 0.2\%$).

La mantega de cacau obtinguda en condicions supercrítiques sense i amb assistència acústica va presentar característiques fisicoquímiques similars (perfil d'àcids grassos, temperatures de transició, contingut de polifenols totals i activitat antioxidant) a l'obtinguda de manera convencional (Soxhlet).

En general, per totes les mostres de mantega de cacau les temperatures de cristallització ($T_c = 9.9 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$) i fusió ($T_f = 20.2 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$) van correspondre al polimorf α . Respecte a la composició d'àcids grassos, l'àcid esteàric ($37.8 \pm 0.8\%$), oleic ($33.7 \pm 0.2\%$) i

palmític ($26.0\pm 0.6\%$) van ser els majoritaris a la mantega de cacau extreta. El contingut de polifenols totals i l'activitat antioxidant de la mantega de cacau obtinguda no es van veure modificats per la pressió o l'assistència acústica.

La microestructura dels residus de cacau després de l'extracció va presentar ruptura cel·lular i la creació de canals generats pel procés, i ambdues coses van facilitar l'extracció de la mantega.

En definitiva, a partir dels resultats obtinguts es va poder comprovar la utilitat de l'aplicació dels ultrasons de potència en la intensificació de dos processos de transferència de matèria, l'assecat convectiu i l'extracció amb fluids supercrítics, avaluant el seu efecte sobre la velocitat del procés i sobre la qualitat del producte final comparant-ne els resultats amb els dels processos tradicionals sense assistència acústica.

RESUMEN

La intensificación de procesos constituye una de las vías de desarrollo más prometedoras para la industria alimentaria y una de las áreas de estudio más interesantes en el campo de la ingeniería de alimentos. Se define como la mejora en el procesado y la calidad de productos, consecuencia del desarrollo de equipos o de la aplicación de técnicas innovadoras que permiten disminuir de manera sustancial el volumen de equipos, el consumo de energía y/o la formación de residuos, dando lugar a procesos más baratos, seguros y sostenibles.

El presente trabajo tiene como objetivo general evaluar el uso de ultrasonidos de potencia para intensificar dos procesos utilizados en la industria alimentaria: el secado convectivo y la extracción con fluidos supercríticos; ambos presentan como limitación principal la baja velocidad del proceso, hecho que repercute sobre la eficacia del mismo y también sobre la calidad nutricional y organoléptica del producto final.

En un primer bloque, se estudió el proceso de secado convectivo empleando tanto aire caliente como aire frío, y se analizó el efecto de las variables del proceso sobre la cinética y la calidad del producto final. La transferencia de agua desde el sólido hacia el aire de secado se ve dificultada por la importante contracción de volumen que sufren las muestras; además la distribución de la humedad en su interior es un factor importante a considerar ya que condiciona la actividad microbiana y enzimática durante el proceso.

Se determinaron experimentalmente las isotermas de sorción de manzana *Golden delicious* a temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C. Se observó como el modelo de GAB fue capaz de describir con buena precisión las isotermas de equilibrio (VAR=99.4% y ERM=8.5%) teniendo en cuenta el efecto de la temperatura.

El seguimiento de las curvas de secado de manzana *Golden delicious* se llevó a cabo a 50, 60, 70, 80 y 90 °C y velocidad de aire de 4.0 ± 0.3 m/s hasta un contenido de humedad de final de unos 0.20 kg de agua/kg ss. Se constató la existencia de un único periodo de secado con velocidad de secado decreciente, y no se detectaron periodos de inducción o de velocidad de secado constante.

Se han propuesto dos técnicas analíticas instrumentales, el análisis de imagen y el uso de la Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo para evaluar la contracción de volumen de las muestras y la distribución de humedad, respectivamente.

Mediante la técnica de análisis de imagen propuesta se determinó la contracción de volumen de las muestras durante el secado, observando que la contracción de las muestras fue linealmente dependiente del contenido de humedad ($r^2=0.97$), en el intervalo de humedad comprendido entre 5.41 y 0.20 kg de agua/kg ss.

Se ha demostrado la utilidad de la Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo como técnica experimental válida para la determinación de la distribución de la humedad en el interior de las muestras de manzana en el intervalo de temperaturas desde 50 hasta 90 °C. Los perfiles de humedad observados permiten una mejor comprensión del fenómeno de transporte de materia que tiene lugar durante el proceso de secado. Esta técnica puede ser considerada como una importante contribución al estudio del proceso de secado, debido a que por lo general los modelos difusivos son validados utilizando mediciones experimentales de contenido de humedad medio.

La modelización de las curvas de secado se llevó a cabo aplicando un modelo difusivo que considera la transferencia de materia unidireccional, y que fue resuelto por el método de elementos finitos. La identificación paramétrica se realizó mediante la comparación de las curvas de secado experimentales y simuladas, mientras que la validación del modelo se llevó a cabo empleando los perfiles de humedad determinados experimentalmente. El modelo propuesto, que consideró la contracción de volumen y la influencia de la temperatura de secado sobre el coeficiente de difusión efectivo de acuerdo a la ecuación de Arrhenius ($E_a=39.5$ kJ/mol), permitió la adecuada predicción no solo de las curvas de secado (ERM=5.4±0.8), sino también de los perfiles de humedad (ERM=11.0±1.7%).

El secado con aire caliente permite obtener productos con una prolongada vida útil, pero la calidad de éstos se puede ver alterada por las elevadas temperaturas del aire de secado. Por esta razón, se están buscando técnicas alternativas, como el secado con aire frío. En alimentos como la cebada, las condiciones de secado pueden influir también en su rendimiento en el malteado (germinación) o en su aptitud para el proceso de panificación.

Con el propósito de evaluar el efecto de las condiciones de secado (temperatura y velocidad de aire) sobre las cinéticas de secado de cebada y la calidad del producto seco se llevaron a cabo experimentos de secado convectivo a temperaturas de -5, 5, 15 y 25 °C, empleando dos velocidades de aire: 0.5 y 3.0 m/s. El seguimiento de las curvas de secado se realizó hasta un contenido de humedad de 0.20 kg agua/kg ss. Se observó que el incremento de velocidad de secado desde 0.5 hasta 3.0 m/s redujo el tiempo de secado en un 55.1% (-5 °C) y 26.3% (25 °C). Además, el incremento de temperatura desde -5 hasta 25 °C redujo el tiempo de secado en un 84.2% (0.5 m/s) y 79.3% (3.0 m/s).

La modelización de las curvas de secado se llevó a cabo mediante un modelo difusivo resuelto por el método de separación de variables en el que los coeficientes de difusión efectivo (D_e) y externo de transferencia de materia (k_c) se identificaron simultáneamente. Los valores de D_e identificados variaron desde 4.72×10^{-11} m²/s (-5 °C, 0.5 m/s) hasta 3.06×10^{-10} m²/s (25 °C, 3.0 m/s); mientras que los valores de k_c identificados variaron desde 2.59×10^{-4} m/s (-5 °C, 0.5 m/s) hasta 1.79×10^{-3} m/s (25 °C, 3.0 m/s). El modelo difusivo propuesto permitió la adecuada predicción de las curvas de secado (ERM=3.9±0.8%) en el rango de temperatura estudiado. Los valores de D_e identificados a 5, 15 y 25 °C siguieron la ecuación de Arrhenius.

La calidad tecnológica de la harina de cebada después del proceso de secado se evaluó a través de la capacidad de retención de cuatro solventes: agua, carbonato de sodio al 5% (p/p), sacarosa al 50% (p/p) y ácido láctico al 5% (p/p).

Cuando la temperatura de secado fue de -5 °C, no se observaron diferencias significativas en capacidad de retención de solventes de las muestras deshidratadas a velocidades de aire de 0.5 y 3.0 m/s. A temperaturas de 5, 15 y 25 °C, el perfil de retención de solventes fue significativamente mayor ($p < 0.05$) en las muestras deshidratadas con una velocidad de aire de secado de 3.0 m/s respecto a las deshidratadas a velocidad baja.

Para una velocidad de aire de secado de 0.5 m/s, la retención de solventes en las muestras deshidratadas a 25 °C (agua=121.2±2.4%, carbonato de sodio=154.3±1.5%, sacarosa=188.3±2.9%, ácido láctico=137.6±2.6%) fue significativamente mayor que el observado a -5, 5 y 15 °C; y cuando la velocidad de aire fue de 3.0 m/s se observó un efecto significativo ($p < 0.05$) de la temperatura de secado, ya que, el incremento de la

temperatura de secado provocó un aumento en la retención, desde -5 °C (agua=117.4±5.3%, carbonato de sodio=149.7±6.3%, sacarosa=172.0±3.1%, ácido láctico=140.6±2.5%) hasta 15 °C (agua=153.2±1.2%; carbonato de sodio=212.3±1.8%; sacarosa=222.9±1.4%, ácido láctico=185.1±8.0%).

La muestra deshidratada a 15 °C y 3.0 m/s fue la que presentó mayor capacidad de retención: 153.2±1.2% (agua), 212.3±1.8% (carbonato de sodio), 222.9±1.4% (sacarosa) y 185.1±8.0% (ácido láctico); correspondiendo a la secada a -5 °C y 0.5 m/s, los valores inferiores: 106.8±1.8% (agua), 143.1±1.7% (carbonato de sodio), 167.6±5.3% (sacarosa) y 131.2±5.9% (ácido láctico).

Los ultrasonidos de potencia están considerados hoy en día como una tecnología emergente y prometedora en la industria alimentaria. El potencial de esta tecnología, consecuencia de su capacidad para acelerar los procesos de transferencia de materia tanto en sistemas sólido-líquido, como en sistemas sólido-gas ha despertado un amplio interés en el sector alimentario. La intensificación del proceso de secado utilizando ultrasonidos de potencia puede llevarse a cabo en dos etapas diferentes, mediante el tratamiento (previo) de la materia prima por inmersión en medio líquido o durante el propio proceso de secado.

En un segundo bloque, se estudió la aplicación de ultrasonidos de potencia mediante sonda a un tratamiento por inmersión previo al secado. Se analizó su efecto sobre la movilidad del agua, la actividad enzimática de la polifenoloxidasas (PPO), la microestructura y las cinéticas de secado con aire caliente de manzana *Granny smith*. Para ello, se llevaron a cabo tratamientos de inmersión durante 5 min usando tres fluidos diferentes: agua destilada, zumo de manzana obtenido por licuado de la materia prima o una solución de ácido cítrico al 1% (p/v). Los experimentos se llevaron a cabo sin y con asistencia acústica; en este último caso empleando dos intensidades acústicas de 2.1 y 12.9 W/cm².

La energía acústica aplicada durante el tratamiento indujo la transferencia de agua desde la vacuola hacia el citoplasma en busca de un equilibrio entre ambos compartimentos celulares. En general, la aplicación de un tratamiento previo al secado, provocó que, el tiempo de relajación transversal (T₂) del agua contenida en la vacuola, el citoplasma y la pared celular aumentara hasta un 27.3, 9.6 y 23.0% en comparación con

los valores obtenidos para las muestras (1121 ± 2 , 531 ± 7 y 135 ± 2 ms, respectivamente), lo que indica una mayor movilidad del agua en el interior de las muestras, facilitando su posterior eliminación durante el secado convectivo.

En las muestras tratadas se observó entre 13 y 58% de inactivación de la actividad enzimática de la PPO. Los valores superiores de inactivación se observaron en los experimentos realizados con una asistencia acústica de 12.9 W/cm^2 (ácido cítrico=58%, zumo de manzana=40% y agua=19%).

La microestructura de las muestras tratadas, observada mediante microscopía electrónica de barrido, permitió identificar los cambios estructurales provocados por el tratamiento. Las muestras tratadas por inmersión en los tres fluidos sin asistencia acústica exhibieron una microestructura similar. La aplicación de una intensidad acústica de 2.1 W/cm^2 provocó la aparición de pequeñas cavidades y el incremento de espacios intracelulares; sin embargo, el daño más evidente se observó cuando la intensidad acústica aplicada fue de 12.9 W/cm^2 , ya que el tejido presentó colapso celular y disrupciones en la superficie.

El secado de las muestras tratadas se llevó a cabo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad de aire de 1.0 m/s . El seguimiento de las curvas se realizó hasta un contenido de humedad de $0.20 \text{ kg agua/kg ss}$. El tiempo de secado de las muestras tratadas se redujo desde un 13.3% cuando la muestra se trató con agua sin asistencia acústica hasta 42.4% cuando las muestras se trataron con ácido cítrico 1% y 12.9 W/cm^2 .

La modelización de las curvas de secado se llevó a cabo aplicando un modelo difusivo, resuelto por el método de elementos finitos, en el que se incluyó la contracción de volumen y la influencia del contenido de humedad sobre el coeficiente de difusión efectivo. Los valores de D_0 , E_a , y α identificados para la muestra fresca fueron $3.68 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 43.42 kJ/mol y -8.44×10^{-3} respectivamente. La aplicación de un tratamiento de inmersión previo al secado supuso un incremento del factor D_0 desde un 4% en la muestra tratada con agua sin asistencia acústica hasta un 493% en la muestra tratada con ácido cítrico 1% y 12.9 W/cm^2 . El valor promedio de E_a identificado en las muestras tratadas ($42.68\pm 0.67 \text{ kJ/mol}$) fue menor que el de la muestra fresca, mientras que el valor promedio del parámetro α fue de $-8.51\pm 0.83 \times 10^{-3}$. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curvas de secado (ERM= $7.2\pm 1.6\%$ y VAR= $99.7\pm 0.2\%$).

Una vez evaluado el efecto de la aplicación de ultrasonidos de potencia durante un tratamiento previo al secado, se procedió a analizar el efecto de la temperatura de secado y la densidad acústica aplicada durante el proceso de secado de manzana *Granny smith*, concretamente sobre las cinéticas de secado y la calidad del producto final. Para esto, se llevaron a cabo experimentos de secado convectivo a 30, 50 y 70 °C (1 m/s) sin y con asistencia acústica correspondiente a 18.5 y 30.8 kW/m³.

El seguimiento de las curvas se realizó hasta un contenido de humedad de 0.20 kg agua/kg ss. El tiempo de secado se redujo a medida que la temperatura y la densidad acústica aumentaron. Cabe destacar que cuando se aplicó una densidad acústica de 30.8 kW/m³ la reducción fue mayor a bajas temperaturas, siendo esta de 54, 46 y 17% para temperaturas de secado de 30, 50 y 70 °C, respectivamente.

La modelización de las curvas de secado se llevó a cabo aplicando un modelo difusivo, resuelto por el método de elementos finitos en el que se incluyó la contracción de volumen y la influencia de la temperatura de secado y de la densidad acústica sobre el coeficiente de difusión efectivo (D_e) y externo de transferencia de materia (h_m). La aplicación de energía acústica (30.8 kW/m³) produjo un incremento de D_e de 2.4, 2.2 y 1.4 veces y de h_m de 1.9, 1.6 y 1.2 cuando la temperatura de secado fue de 30, 50 y 70 °C, respectivamente. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curvas de secado (ERM=5.8±2.1% y VAR=99.5±0.5%).

La microestructura de las muestras deshidratadas observadas a través de microscopía electrónica de barrido, permitió apreciar la contracción de volumen que sufren las muestras durante el proceso de secado. La aplicación de ultrasonidos de potencia provocó la aparición de poros y la disrupción celular que facilitó, tanto la eliminación del agua durante el secado, como la pérdida de compuestos fenólicos.

El contenido de polifenoles y flavonoides totales y la actividad antioxidante, medida por los métodos FRAP y CUPRAC, de la manzana se redujo durante el proceso de secado. La menor pérdida de polifenoles totales (19.7±1.6%), flavonoides (32.5±1.7%) y actividad antioxidante 38.1±1.23% (FRAP) y 24.6±1.4% (CUPRAC) se observó a 70 °C sin asistencia acústica, mientras que la mayor pérdida de polifenoles totales (39.1±2.4%) y flavonoides (43.0±1.9%) y actividad antioxidante 41.6±1.9% (FRAP) y 31.4±1.3% (CUPRAC) se observó a esa misma temperatura y 30.8 kW/m³.

En un tercer bloque, se estudió la intensificación del proceso de extracción de grasas mediante CO₂ supercrítico para mejorar no solo su cinética de extracción sino además la calidad del producto final obtenido.

Con este propósito, se evaluó el efecto de la presión de trabajo y la potencia acústica sobre la cinética y la calidad de la manteca de cacao durante un proceso de extracción en condiciones supercríticas. Las cinéticas de extracción se obtuvieron a dos presiones de trabajo de 400 y 550 bar, sin y con asistencia acústica de 58±9 W. Las extracciones se realizaron a una temperatura de 40 °C durante 30, 60, 90, 135, 180, 225, 270 y 360 min.

La aplicación de energía acústica y el incremento de la presión de trabajo desde 400 hasta 550 bar mejoraron de manera significativa la cinética de extracción en condiciones supercríticas. Para un tiempo de 6 h, la asistencia acústica permitió un incremento promedio del rendimiento de extracción del 22.5±0.1%.

La modelización de las cinéticas de extracción se llevó a cabo mediante el modelo empírico de Weibull. El parámetro de forma α se vio afectado por la asistencia acústica, siendo su valor 0.67±0.02 y 0.78±0.05 cuando la extracción se llevó a cabo sin y con asistencia acústica, respectivamente; por su parte el parámetro β disminuyó desde 428.84 min (400 bar, sin asistencia acústica) hasta 190.49 min (550 bar, 58 W) indicando una aceleración del proceso con el aumento de presión y la asistencia acústica. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curvas de extracción (ERM=3.2±0.5% y VAR=99.4±0.2%).

La manteca de cacao obtenida en condiciones supercríticas sin y con asistencia acústica presentó similares características fisicoquímicas (perfil de ácidos grasos, temperaturas de transición, contenido de polifenoles totales y actividad antioxidante) que aquella obtenida de manera convencional (Soxhlet).

En general, para todas las muestras de manteca de cacao la temperatura de cristalización ($T_c=9.9\pm 0.3$ °C) y fusión ($T_f=20.2\pm 0.4$ °C) correspondieron al polimorfo α . Respecto a la composición de ácidos grasos, el ácido esteárico (37.8±0.8%), oleico (33.7±0.2%) y palmítico (26.0±0.6%) fueron los mayoritarios en la manteca de cacao extraída. El contenido de polifenoles totales y la actividad antioxidante de la manteca de cacao obtenida, no se vieron afectados por la presión o la asistencia acústica.

La microestructura de los residuos de cacao después de la extracción evidenció la ruptura celular y la creación de canales generados por el proceso y que facilitaron la extracción de la manteca.

En definitiva, a partir de los resultados obtenidos se pudo comprobar la utilidad de la aplicación de los ultrasonidos de potencia en la intensificación de dos procesos de transferencia de materia, el secado convectivo y la extracción con fluidos supercríticos, en base a su efecto sobre la velocidad del proceso y sobre la calidad del producto final respecto a los procesos tradicionales.

ABSTRACT

Process intensification is considered one of the most promising development paths for the food industry and one of the most interesting areas of study in the field of food engineering. It relies on both the improvement of traditional technologies and the development of new techniques that will lead to higher production yields, notable reduction in equipment size (both principal and ancillary), lower energy needs and waste production, and an increase in product quality and processing safety therefore offering more sustainable technologies.

The main objective of this Doctoral Thesis is to evaluate the use of power ultrasound in the enhancement of two commonly used processes in the food industry: convective drying and supercritical fluid extraction. These processes have as a main limitation a low mass transfer rate which affects both the efficiency of the process, and the nutritional and organoleptic quality of the final product.

In the first section, convective drying is studied, using hot and cold air; the effect of the process variables (temperature and air velocity) on the kinetics and final product quality is analyzed. The water transport from the solid to the drying air is hampered by the significant volume contraction undergone by samples; besides, the moisture distribution within the sample will affect and define the microbial and the enzyme activity during processing.

Sorption isotherms of *Golden delicious* apple were experimentally determined at temperatures of 10, 20, 30 and 40 °C. It was observed that the GAB model was able to describe accurately the equilibrium isotherms (VAR=99.4% and MRE=8.5%) taking into account the effect of the temperature.

Apple drying curves were studied at 50, 60, 70, 80, and 90 °C and constant air velocity of 4.0 ± 0.3 m/s until a final moisture content of 0.20 kg water/kg dm. Drying periods were evaluated and neither induction nor constant drying periods were observed, the falling drying period being the most representative of the process.

Two instrumental analytical techniques have been proposed in this study, the use of the Image Analysis and the Low Field Nuclear Magnetic Resonance (LF-NMR) for studying the volume shrinkage of the samples and the moisture distribution, respectively.

By means of the proposed image analysis technique, the volume shrinkage was determined in samples during the drying process. The sample shrinkage was linearly dependent on the moisture content ($r^2=0.97$), in the range between 5.41 and 0.20 kg water/kg dm.

The usefulness of the LF-NMR as a technique to measure the moisture distribution as a function of the drying time inside apple samples under convective drying in the range of 50 to 90 °C has been demonstrated. The observed shape of the moisture profiles helps to better understand how the mass transport takes place during convective drying. This methodology can be considered as an important contribution due to the fact that usually models are only validated using experimental measurements of average moisture content in the range studied.

The modelling of the drying curves was carried out by using a diffusion model designed for a one-dimension system, and solved by a finite elements method. The parametric identification was carried out by comparing the experimental and simulated drying curves, and the validation of the model was conducted by comparing the experimental and the simulated moisture profiles. The proposed model, which included volume shrinkage and the influence of the drying temperature on the effective diffusion coefficient according to the Arrhenius equation ($E_a=39.5$ kJ/mol), allowed the accurate prediction of not only the drying curves (MRE=5.4±0.8%), but also of the moisture profiles (MRE=11.0±1.7%).

Drying with hot air allows the obtaining of products with a long shelf life, but their quality may be reduced by the high temperature of the drying air. For this reason, alternative techniques are being studied, such as drying with cold air in order to preserve the quality attributes of dried products. In foods such as barley, drying conditions might affect the performance of the grain during malting (germination) or its suitability during a baking process.

With the aim of evaluating the effect of the drying conditions (air temperature, and velocity) on the drying kinetics and quality of barley, drying experiments were carried out at -5, 5, 15, and 25 °C, using two air velocities: 0.5 and 3.0 m/s. Drying curves were studied until a final moisture content of 0.20 kg water/kg dm. It was observed that the drying rate increased from 0.5 to 3.0 m/s leading a drying time reduction of 55.1 and

26.3% when the drying temperature was of -5 °C and 25 °C, respectively. Furthermore, the increase of the drying temperature from -5 to 25 °C promoted a drying time reduction of 84.2 and 79.3% when the drying rates were of 0.5 and 3.0 m/s, respectively.

The modelling of these drying curves was carried out by using a diffusion model solved by the separation of variables method, in which both the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (k_c) coefficients were simultaneously identified. The identified figures of D_e ranged from $4.72 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (-5 °C, 0.5 m/s) to $3.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (25 °C, 3.0 m/s); whilst the figures for k_c ranged from $2.59 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (-5 °C, 0.5 m/s) to $1.79 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (25 °C, 3.0 m/s). The proposed model allowed the accurate prediction of the drying curves (MRE=3.9±0.8%) in the range of temperatures under study. The identified figures of D_e at 5, 15 and 25 °C followed the Arrhenius equation.

The technological quality of barley flour after drying was evaluated by means of the solvent retention capacity, using water, 5% sodium carbonate (w/w), 50% sucrose (w/w) and 5% lactic acid (w/w) solutions.

When the drying temperature was of -5 °C, no significant differences ($p < 0.05$) were observed in the solvent retention profile of samples dried at air velocities of 0.5 and 3.0 m/s. However, the solvent retention profile was significantly higher ($p < 0.05$) in the sample dried at 3.0 m/s and the temperatures of 5, 15, and 25 °C, in comparison with the sample dried at 0.5 m/s.

For the drying air rate of 0.5 m/s, the solvent retention profile of samples dried at 25 °C (121.2±2.4% in water, 154.3±1.5% in 5% sodium carbonate, 188.3±2.9% in 50% sucrose, 137.6±2.6% in 5% lactic acid) was significantly higher ($p < 0.05$) than the one observed in samples dried at -5, 5, and 15 °C. When the drying air velocity was of 3.0 m/s, a significant effect ($p < 0.05$) of the drying temperature was observed, due to the fact that the increase of the drying temperature promoted an increment of the retention, from -5 °C (117.4±5.3% in water, 149.7±6.3% in 5% sodium carbonate, 172.0±3.1% in 50% sucrose, 140.6±2.5% in 5% lactic acid) to 15 °C (153.2±1.2% in water; 212.3±1.8% in 5% sodium carbonate; 222.9±1.4% in 50% sucrose, 185.1±8.0% in 5% lactic acid).

Samples dried at 15 °C and 3.0 m/s exhibited the highest solvent retention capacities: 153.2±1.2% (water), 212.3±1.8% (5% sodium carbonate), 222.9±1.4% (50% sucrose) and 185.1±8.0% (5% lactic acid); and those dried at -5 °C and 0.5 m/s, the lowest

figures: $106.8 \pm 1.8\%$ (water), $143.1 \pm 1.7\%$ (5% sodium carbonate), $167.6 \pm 5.3\%$ (50% sucrose) and $131.2 \pm 5.9\%$ (5% lactic acid).

Power ultrasound is considered an emerging and promising technology in the food industry. The potential of this technology as a consequence of its ability to accelerate the mass transfer processes in solid-liquid and solid-gas systems has attracted the interest of the food industry. The intensification of the drying process by means of power ultrasound can be performed by modifying the product behavior during drying, using pre-treatments like soaking in liquid medium assisted acoustically or during the drying process itself applying power ultrasound in the gaseous medium.

In a second section, the effects of ultrasound assistance during a predrying treatment (soaking) on water mobility, polyphenoloxidase activity, microstructure and the drying kinetics of *Granny Smith* apple have been studied. Predrying treatments were carried out using three different soaking media: distilled water, apple juice, and 1% (w/v) citric acid; at 25 °C during 5 min; without the assistance of ultrasound and then with two acoustic intensities applied on the soaking media: 2.1 W/cm^2 , and 12.9 W/cm^2 .

The acoustic assistance during treatment promoted the water movement from the vacuole to the cytoplasm in order to achieve a balance between the two cellular compartments. Generally, the predrying treatment promoted the increase of the transverse relaxation time (T_2) of water contained in the vacuole, cytoplasm and cell wall compared to that of the fresh sample (1121 ± 2 , 531 ± 7 and 135 ± 2 ms) up to 27.3, 9.6 and 23.0% respectively, resulting in a higher mobility of the water within the samples. Thus, the acoustic pre-treatment also improved the water removal during the convective drying.

Treated samples exhibited a decrease in the PPO activity by 13 to 58% in comparison with that in the fresh sample. The highest inactivation was observed when treatment was carried out with 12.9 W/cm^2 using apple juice (40%) and 1% citric acid (58%), whereas samples soaked in water showed the lowest decrease (19%).

The microstructure of the treated samples, observed by scanning electron microscopy (SEM), exhibited structural changes caused by treatment. All samples treated by soaking without acoustic assistance, regardless of the medium, exhibited a similar microstructure. When an acoustic intensity of 2.1 W/cm^2 was applied small cavities and

increased intercellular spaces appeared, however, the most noticeable damage was observed when the applied acoustic intensity was of 12.9 W/cm² tissue cell collapse and surface disruptions being observed.

Convective drying of soaked samples was carried out at 50 °C and an air velocity of 1.0 m/s. Drying curves were studied until a final moisture content of 0.20 kg water/kg dm was achieved. The drying time of the treated samples decreased by 13.3% when sample was treated with water without acoustic assistance (treatment which promoted the smallest reduction), and by 42.4% when the sample was soaked in 1% citric acid and 12.9 W/cm² (treatment which promoted the highest reduction).

The modelling of these drying curves was carried out by using a diffusion model solved by a finite elements method. The proposed model included the volume shrinkage and the influence of the water content on the effective diffusion coefficient (D_e). The identified figures of D_0 , E_a , and α for the drying of fresh samples were 3.68×10^{-3} m²/s, 43.42 kJ/mol and -8.44×10^{-3} , respectively.

The application of the soaking treatment promoted an increment of D_0 factor from 4% in the sample treated with water without acoustic assistance, up to 493% in the sample treated with 1% citric acid and 12.9 W/cm². The average identified figure of E_a for drying of the treated samples was lower (42.68 ± 0.67 kJ/mol) than that of the fresh sample, whilst the average value of the parameter α was $-8.51 \pm 0.83 \times 10^{-3}$. The proposed model allowed an accurate simulation of the drying curves (MRE= $7.2 \pm 1.6\%$ and VAR= $99.7 \pm 0.2\%$).

Once the effects of the acoustic energy application had been studied, the next step was to analyze the effect of the drying temperature and acoustic intensity applied during the drying process of *Granny smith* apple, on the drying kinetics and the final product quality. For this, drying experiments were carried out at 30, 50 and 70 °C (1 m/s) without and with acoustic assistance of 18.5 and 30.8 kW/m³.

Drying curves were studied until a final moisture content of 0.20 kg water/kg dm. The drying time decreased as the temperature and the acoustic intensity increased. It is worth pointing out that when an acoustic density of 30.8 kW/m³ was applied, the drying time decrease was higher at low temperatures, these being of 54, 46 and 17% at 30, 50 and 70 °C, respectively.

The modelling of these drying curves was carried out by using a diffusion model solved by a finite elements method. The proposed model included the volume shrinkage and the influence of the drying temperature and the acoustic intensity on both the effective diffusion (D_e), and the external mass transfer (h_m) coefficients.

The application of an acoustic density of 30.8 kW/m^3 promoted an increase in the D_e figure of 2.4, 2.2, and 1.4 times; and in the h_m figure of 1.9, 1.6, and 1.2 times when the drying temperature was of 30, 50 and 70 °C, respectively. The proposed model allowed the adequate simulation of the drying curves (MRE= $5.8 \pm 2.1\%$ and VAR= $99.5 \pm 0.5\%$).

The observation of the microstructure of the dried samples by SEM, showed the volume shrinkage suffered by samples during the drying process. The application of power ultrasound promoted the appearance of pores and cell disruption which facilitated both water removal and loss of phenolic compounds during drying.

The total polyphenol and flavonoid contents and the antioxidant activity of *Granny smith* apple decreased during the drying process. The lower losses of total polyphenols ($19.7 \pm 1.6\%$) and flavonoids ($32.5 \pm 1.7\%$) were observed at 70 °C without acoustic assistance, whilst the highest losses of total polyphenols ($39.1 \pm 2.4\%$) and flavonoids ($43.0 \pm 1.9\%$) were observed at the same temperature and using power ultrasound at 30.8 kW/m^3 . Similarly, the loss of antioxidant activity measured by FRAP ($38.1 \pm 1.23\%$) and CUPRAC methods ($24.6 \pm 1.4\%$) was lower at 70 °C without acoustic assistance whilst the highest loss was observed at the same temperature and 30.8 kW/m^3 being of $41.6 \pm 1.9\%$ (FRAP) and $31.4 \pm 1.3\%$ (CUPRAC).

In a third section, the intensification of the supercritical extraction process was studied with the aim of improving not only the extraction kinetics but also the quality of the final product.

Thus, the effects of the pressure and the power ultrasound application on the kinetics and quality of the cocoa butter during supercritical extraction were evaluated. Extraction experiments were carried out at 40 °C and at two pressure levels of 400 and 550 bar, without and with acoustic assistance of $58 \pm 9 \text{ W}$ during 30, 60, 90, 135, 180, 225, 270 and 360 min.

Both the acoustic assistance and the highest pressure significantly improved the extraction yield under supercritical conditions. For a time of 6 h, the acoustic assistance allowed an average increase of extraction yield of $22.5\pm 0.1\%$.

Modelling of these extraction kinetics was carried out by using the empirical model of Weibull. The shape parameter α was affected by the acoustic assistance, being the identified figures of 0.67 ± 0.02 and 0.78 ± 0.05 when the extraction was carried out without and with acoustic assistance, respectively; meanwhile the β parameter decreased from 428.84 min (400 bar, without acoustic assistance) to 190.49 min (550 bar, 58 W) indicating an acceleration of the extraction rate due to the pressure increase and the acoustic assistance. The proposed model allowed the adequate simulation of the extraction curves (MRE= $3.2\pm 0.5\%$ and VAR= $99.4\pm 0.2\%$).

The cocoa butter obtained under supercritical conditions without and with acoustic assistance exhibited similar physicochemical characteristics (fatty acid profile, transition temperatures, total polyphenol content and antioxidant activity) than that obtained by using a conventional technique (Soxhlet).

In general, for all cocoa butter samples, the crystallization ($T_c = 9.9\pm 0.3$ °C) and melting temperatures ($T_m = 20.2\pm 0.4$ °C), corresponded to the α polymorph. Regarding to the composition in fatty acids, stearic ($37.8\pm 0.8\%$), oleic ($33.7\pm 0.2\%$) and palmitic ($26.0\pm 0.6\%$) were the major acids in the cocoa butter. The total polyphenol content and antioxidant activity of cocoa butter were not affected by pressure nor acoustic assistance.

The microstructure of defatted cocoa beans, observed by SEM, showed cell destruction and creation of channels generated during the supercritical extraction process which were more noticeable when power ultrasound was applied facilitating the extraction of the cocoa butter.

In brief, from the results obtained in this study, the usefulness of the application of power ultrasound in the enhancement of the mass transfer in processes like convective drying and supercritical fluid extraction has been demonstrated, based on the effects observed on the process kinetics and on the quality of the final product compared to the traditional processes carried out without acoustic assistance.

1. INTRODUCCIÓN

La intensificación de procesos es actualmente una de las áreas con mayor potencial de desarrollo en la industria alimentaria. Consiste en modificar procesos convencionales o desarrollar nuevas tecnologías para reducir las necesidades de energía, aumentar rendimientos y/o incrementar la calidad de productos con el consiguiente beneficio medioambiental.

Concretamente, se persigue a través de tecnologías más sostenibles incrementar el rendimiento productivo, la calidad y seguridad del procesado, así como reducir el tamaño de equipos (principal y auxiliar), de residuos y de necesidades energéticas, (Benali y Kudra, 2010). Entre las diferentes técnicas que se pueden utilizar para la intensificación de procesos (microondas, infrarrojos, pulsos eléctricos) cabe destacar la aplicación de energía acústica. Una de las principales características de los ultrasonidos de potencia es su capacidad para mejorar los procesos de transferencia de materia mediante una serie de mecanismos activados por los efectos no lineales de las ondas ultrasónicas de elevada amplitud; dichos mecanismos incluyen formación de microcorrientes, difusión, agitación, implosiones, compresiones y dilataciones, turbulencia, inestabilidades en las interfases, etc. (Cárcel et al., 2011).

Los efectos que los ultrasonidos de potencia producen sobre un proceso determinado vienen dados no solo por las características de la onda ultrasónica (intensidad, frecuencia), sino además, por el tipo de medio donde la onda ultrasónica se propaga. Cuando la aplicación de los ultrasonidos se realiza durante un tratamiento de inmersión en un fluido previo al secado, las ondas ultrasónicas pueden generar cambios en la estructura del producto haciendo más fácil la transferencia de materia durante el secado (Fernandes et al., 2008; Gamboa-Santos et al., 2012). En un proceso de secado por aire, en el que la onda ultrasónica viaja a través de un medio gaseoso (aire), la aplicación de ultrasonidos de potencia provoca una aceleración de la pérdida del agua sin producir un calentamiento reseñable en el producto (Gallego-Juárez et al., 2007; Santacatalina et al., 2014). En procesos de extracción en condiciones supercríticas, la aplicación de ultrasonidos de potencia (medio supercrítico) representan una forma eficaz de mejorar la velocidad de extracción y el rendimiento de este proceso (Riera et al., 2004; Balachandran et al., 2006).

1.1. SECADO CONVECTIVO

El secado es uno de los métodos de preservación de alimentos más antiguos y continúa siendo el sistema de conservación más utilizado en la industria alimentaria. El secado convectivo consiste en la reducción del contenido de humedad mediante la circulación de aire caliente sobre la superficie de un material húmedo. De este modo, el flujo de aire caliente es el medio empleado para suministrar la energía que evapora la humedad del material y retira el agua de la superficie del sólido (Nicolai et al., 2001). El principal objetivo de esta operación es prolongar la vida útil del alimento mediante la reducción de su actividad de agua ya que inhibe el crecimiento microbiano y la actividad enzimática (Krokida et al., 2004). Así mismo, las disminuciones del peso y del volumen como consecuencia del secado reducen los costes de envasado, transporte y almacenamiento.

Los alimentos que se someten a secado pueden ser de diferente naturaleza: frutas, pastas, cereales, especias, productos lácteos y cárnicos; destinados para el consumo o utilizados como ingredientes de otros alimentos, tales como huevo en polvo, saborizantes, colorantes, lactosa, sacarosa, fructosa en polvo, enzimas y levaduras (Mujumdar y Law, 2010).

A pesar de los múltiples beneficios del secado, los alimentos pueden experimentar cambios físicos, químicos, estructurales y organolépticos que pueden causar pérdidas en su calidad (Di Scala y Crapiste, 2008), bien sea cuando se emplean altas temperaturas afectando los compuestos termolábiles, o cuando se emplean bajas temperaturas disminuyendo el daño térmico pero a su vez incrementando el tiempo de secado, lo cual puede reducir de igual manera la calidad del alimento (Nowacka et al., 2012). En consecuencia, en el diseño de un proceso de secado no solo es importante tener en cuenta la transferencia de materia y de energía sino también cabe considerar otros factores, como son los atributos de calidad esperados para el producto obtenido y el uso que se dará al producto seco (Lewicki, 2006). Ambos están interrelacionados ya que en muchas ocasiones la forma en que el producto será utilizado vendrá definido por sus atributos de calidad.

1.1.1. Mecanismos de transporte

El sistema físico donde tiene lugar el proceso de secado por aire está formado por dos fases, la fase gaseosa (el aire) y la fase sólida, constituida por el sólido que se deshidrata (Váquiro et al., 2009).

Durante el secado convectivo tienen lugar simultáneamente los siguientes fenómenos de transporte (Bird et al., 2006):

- Transferencia de energía desde el aire de secado hasta el sólido que posibilita la evaporación del agua superficial y el calentamiento del sólido.
- Transferencia de materia en forma de líquido o vapor de agua desde el interior del sólido hasta la superficie del mismo, y desde allí, en forma de vapor, al seno del gas.

La velocidad global del proceso de secado vendrá determinada por la velocidad respectiva de estas dos transferencias. La eliminación del agua como vapor de la superficie del material depende de las condiciones de temperatura, humedad relativa y velocidad de flujo del aire de secado, además de la superficie expuesta del sólido y de la presión. Mientras, que el movimiento del agua en el interior del sólido es función de la naturaleza del sólido, y de su temperatura y contenido de humedad. Por lo tanto, la transferencia de agua en el proceso de secado puede estar gobernada por una resistencia localizada en la fase gaseosa o en la fase sólida. Cualquiera de estas resistencias puede definir la velocidad del proceso de secado por sí sola, aunque también el proceso puede estar simultáneamente influenciado por ambas resistencias (García, 2007).

1.1.2. Resistencias al transporte de materia

La concentración de agua en un sólido se suele expresar como el contenido de humedad (W), mientras que en un gas se expresa generalmente como presión parcial o concentración. En un proceso de secado, la transferencia de materia tiene lugar hasta que se anulen las diferencias de potencial químico y se establezca un equilibrio termodinámico (Fellows, 2009). Al representar el perfil de concentración frente a la distancia (Figura 1.1) se suele obtener una discontinuidad en la interfase (superficie de contacto entre las fases sólida y gaseosa), debido a que las condiciones de equilibrio no implican, necesariamente una coincidencia entre las concentraciones de ambas fases.

Cuando se alcanza el equilibrio, las concentraciones en la superficie del sólido (W_s) y en el aire que está en contacto con él (φ_s) corresponden a concentraciones en fases diferentes con potenciales químicos iguales.

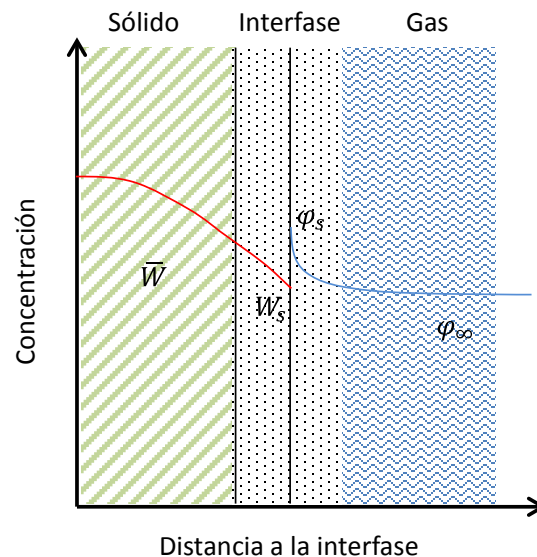


Figura 1.1 Transferencia de materia entre dos fases, concepto de doble resistencia.

Por lo tanto, la transferencia de agua que se produce entre las dos fases puede entenderse como consecuencia de dos transportes uno externo y otro interno y puede estar gobernada por una resistencia localizada en la fase gaseosa o en la fase sólida, o en ambas.

La resistencia global a la transferencia de materia entre las dos fases es, por tanto, el resultado de dos resistencias en serie, propias de cada una de las fases. Es una suposición común, el considerar la resistencia ofrecida por la interfase como despreciable. La importancia relativa de cada una de estas dos resistencias, interna y externa, afecta al proceso global de transferencia de materia. Sin embargo, si alguna de las dos resistencias es considerablemente mayor que la otra, entonces, se suele considerar que la resistencia global está limitada por la mayor resistencia, y por tanto, el análisis del proceso se puede realizar asumiendo la simplificación de despreciar la resistencia de menor peso, y considerar únicamente la de mayor peso (Çengel, 2007).

1.1.2.1. Transferencia interna

La transferencia de materia desde el interior del sólido hasta el seno del gas es un proceso complejo que puede tener lugar por diferentes mecanismos, simultáneos o no. La contribución de estos mecanismos genera el flujo total de la materia en la fase interna.

En la bibliografía, el análisis de los resultados experimentales referentes a la transferencia interna de materia durante el secado se aborda, con frecuencia, mediante la segunda Ley de Fick, en la que se considera que el transporte de agua en el interior del sólido tiene lugar básicamente mediante un mecanismo difusivo (Crank, 1980). En realidad, si bien el difusivo parece ser el mecanismo predominante, pueden coexistir diferentes mecanismos como flujo capilar, difusión líquida, difusión de vapor, diferencias de presión hidrostática, entre otros; por lo que el coeficiente de difusión D_e debe ser entendido como un parámetro efectivo resultado de todas las aportaciones al transporte de agua de los diferentes mecanismos que se manifiestan durante el proceso (García-Pérez et al., 2006; Kaya et al., 2007).

Por lo tanto, la ley de Fick puede reescribirse, considerando un coeficiente de difusión efectivo, según la ecuación [1.1]:

$$m_x = -D_e \frac{\partial W}{\partial x} \quad [1.1]$$

donde m_x es el flujo de agua líquida por unidad de área en la dirección x , D_e es el coeficiente de difusión efectivo y W es el contenido de humedad. En general, D_e varía con la temperatura, si bien con frecuencia también se observa dependencia con el contenido de humedad, con un efecto significativo a bajas concentraciones de agua (Garau et al., 2006; Vázquez et al., 2008). Asimismo, la presencia de grasas en el alimento, la presión y la compresión mecánica pueden afectar significativamente a esta propiedad (De Temmerman et al., 2008; Castell-Palou et al., 2012).

1.1.2.2. Transferencia externa

La transferencia de materia externa tiene lugar desde la superficie de la fase sólida hasta el fluido en contacto con ella, es decir, desde la superficie del producto que se deshidrata hasta el aire que le rodea. Se trata de un transporte generalmente turbulento,

de tipo convectivo, cuyo flujo de vapor por unidad de área desde a superficie del material hacia el aire de secado (m_v) puede expresarse según la ecuación [1.2] (Bird et al., 2006):

$$m_v = h_m(\varphi_s - \varphi_\infty) \quad [1.2]$$

donde φ_s es la humedad relativa en la superficie del sólido, φ_∞ es la humedad relativa del aire de secado, y h_m es el coeficiente externo de transferencia de materia promedio considerando que las propiedades del fluido son uniformes en toda la superficie del sólido.

La ecuación [1.3] representa la relación entre h_m y k_c (Eim et al., 2012):

$$h_m = \frac{P_s M_a}{RT} k_c \quad [1.3]$$

El coeficiente externo de transferencia de materia es un parámetro que depende de la velocidad, de la dirección y de las propiedades del fluido, así como de la geometría y de las dimensiones del sólido. Este coeficiente puede ser estimado a partir de numerosas correlaciones empíricas existentes en la bibliografía (Perry y Green, 1984; Baehr y Stephan, 2006), o determinarse a partir de medidas experimentales (Cárcel et al., 2011).

1.1.3. Curva de secado

El comportamiento de un alimento durante el proceso de secado puede ser caracterizado midiendo y representando la variación del contenido de humedad media del producto en función del tiempo, lo que se conoce como una curva de secado. Durante el secado convectivo de productos alimentarios se pueden apreciar 3 períodos, en función de la velocidad de secado (Figura 1.2).

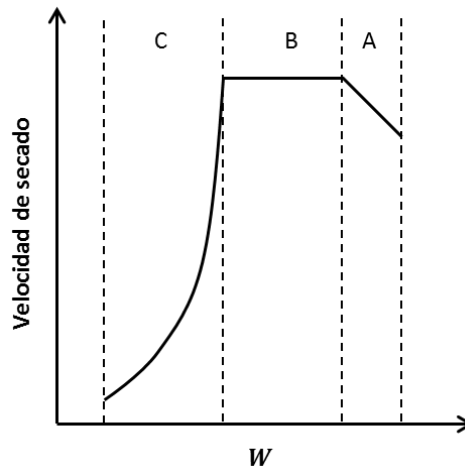


Figura 1.2. Variación de la velocidad de secado en función del contenido de humedad del sólido

Cuando el alimento se sitúa en el secadero, comienza un breve **período de inducción** en el cual, la interfase y el material se adaptan a las condiciones de operación (A, Figura 1.2), es un período corto casi indetectable en la mayoría de casos de secado de alimentos. Posteriormente se inicia un **período de velocidad de secado constante** (B, Figura 1.2), en el que la superficie del sólido permanece saturada, por lo que la velocidad de secado estará controlada por la evaporación de agua y su transferencia desde la superficie saturada del material hasta el medio que le rodea, y será independiente de la naturaleza del producto. En este caso, la resistencia controlante será la resistencia externa. Este período se prolonga hasta que el contenido de humedad del sólido descienda hasta el denominado contenido de humedad crítica. En la mayoría de alimentos, el contenido de humedad inicial y el contenido de humedad crítica están muy próximos, por lo que el período de velocidad de secado constante es muy corto y, en ocasiones, prácticamente inexistente (Park et al., 2007). Cuando el contenido de humedad ha caído por debajo del valor de humedad crítica, la velocidad de secado decrece hasta alcanzar la humedad de equilibrio. Esta fase se conoce como el **período de velocidad decreciente** (C, Figura 1.2). Durante este período, la cantidad de agua que se desplaza desde el interior a la superficie es menor que la que se elimina de la superficie por evaporación, en consecuencia la superficie se seca y el sólido se calienta.

1.1.4. Perfiles de humedad

Se denomina humedad local o puntual (W_l) al contenido en humedad del sólido en un punto determinado. En general, al inicio del proceso de secado, la humedad local es la misma en todos los puntos del sólido (distribución homogénea de la humedad). Durante el proceso de secado, la humedad local puede variar de una posición a otra en el interior del sólido. El conjunto de todos los valores de humedad local reflejará la distribución de humedad (Wählby y Skjöldebrand, 2001; Srikiatden y Roberts, 2008). Esta distribución puede ser heterogénea, detectándose zonas internas con elevados valores de humedad y zonas externas de humedad baja, pudiéndose apreciar incluso fenómenos de encostramiento.

Para llevar a cabo el estudio de la distribución de humedad en el interior de un sólido se suele analizar el perfil de humedad a lo largo de un eje (desde el centro del sólido hasta la superficie). A modo de ejemplo, en la Figura 1.3 se representa el contenido de humedad local (W_l) frente a la posición (x) desde el interior hasta la superficie del sólido. Considerando la transferencia de materia en una única dirección. Inicialmente, a tiempo inicial t_0 el sólido presenta un determinado contenido de humedad W_0 , distribuido uniformemente en su interior. Al iniciarse el proceso de secado, se desarrolla un perfil de humedad, consecuencia de gradiente de concentración de agua existente entre el fluido y el sólido. Puede observarse como el perfil evoluciona a medida que transcurre el proceso hasta llegar a la humedad de equilibrio W_e . Los perfiles obtenidos son planos si el producto presenta una distribución de humedad homogénea, lo que ocurre cuando la transferencia externa es lenta; por el contrario, perfiles muy acusados pueden ser indicativos de que la transferencia de agua externa es muy rápida en comparación con la interna.

El conocimiento de la distribución de humedad en el interior del producto es de vital importancia para el control del proceso, debido a que las concentraciones locales tanto de agua como de los metabolitos disueltos en ella son determinantes para la actividad microbiana y enzimática (Castell-Palou et al., 2011). Por esta razón, se han desarrollado algunos métodos que permiten determinar la evolución de los perfiles de humedad en alimentos durante el secado y, a partir de esa información mejorar control del proceso y predecir los cambios en la calidad del producto final (Wählby y

Skjöldebrand, 2001; Srikiatden y Roberts, 2005). Entre ellos, los que hacen uso de técnicas de resonancia magnética nuclear para la determinación del contenido de humedad en productos agroalimentarios son de los más prometedores (Konishi y Kobayashi, 2003; Sørland et al., 2004). También se han aplicado con éxito técnicas de resonancia magnética nuclear para profundizar en el conocimiento de los mecanismos mediante los cuales tiene lugar el proceso de rehidratación y para la medición de perfiles de humedad durante este proceso (Schuck et al., 2002; Weerts et al., 2005).

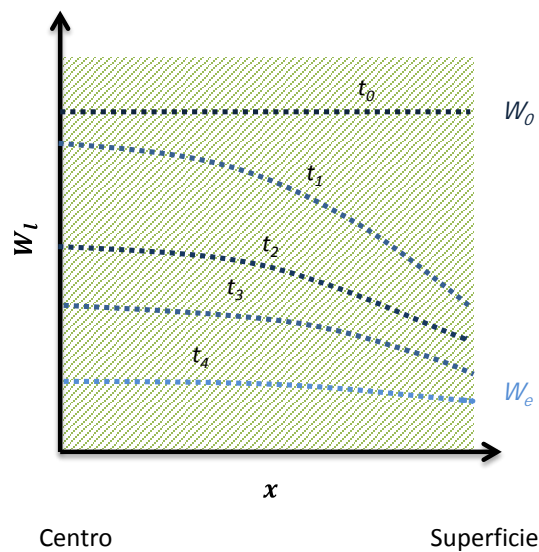


Figura 1.3. Evolución de los perfiles de humedad durante un proceso de secado ($t_0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)

1.1.5. Actividad de agua

La mayor o menor disponibilidad de agua en el alimento determinará la estabilidad del producto. Por lo tanto, la estabilidad de un alimento queda determinada por la proporción de agua libre que presenta y no por su contenido de humedad (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004). La manera de determinar la disponibilidad del agua es a través de la medida de la actividad de agua. Por este motivo, se ha utilizado este concepto como indicador de la estabilidad de los alimentos frente al deterioro, sobre todo en lo referente al crecimiento microbiano y a la actividad enzimática (Di Scala y Crapiste, 2008; Vega-Gálvez et al., 2008; Eim et al., 2011). La actividad de agua se define como la relación entre la presión del vapor de agua en equilibrio con el alimento (P_v) y la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (P_s), como se expresa en la ecuación [1.4]:

$$a_w = \frac{P_v}{P_s} \quad [1.4]$$

Cada alimento, como resultado de sus características propias, presenta una relación diferente entre el contenido de humedad y la actividad de agua. Cuando un alimento está en equilibrio con el ambiente que le rodea, tanto su temperatura como la presión de vapor en su superficie coinciden respectivamente con las del ambiente. Así, en el equilibrio la actividad de agua del alimento es igual a la humedad relativa de equilibrio del sistema alimento-aire (Assifaoui et al., 2006). Para determinar la actividad de agua de un alimento existen diferentes técnicas. Entre ellas, un gran grupo de metodologías basan la medida de la actividad de agua, en la determinación, directa o indirecta, de la presión de vapor y/o de la humedad relativa del aire en equilibrio con el alimento (De Temmerman et al., 2008).

Todos los alimentos presentan una relación inherente entre el contenido de humedad de equilibrio y la actividad de agua (García-Pérez et al., 2008). La isoterma de sorción de un alimento es la relación entre su contenido de humedad y la actividad de agua del mismo considerando unas determinadas condiciones constantes de presión y de temperatura. Las isotermas ofrecen información sobre el mecanismo de sorción y la interacción entre los componentes de los alimentos (Fabra et al., 2009).

Existen dos tipos de isotermas, dependiendo de la metodología usada para su determinación:

- Isotermas de adsorción: son aquellas que se determinan a partir de un producto seco en presencia de una atmósfera de humedad relativa superior a su actividad de agua dando lugar a la adsorción de agua hasta llegar a una situación de equilibrio.
- Isotermas de desorción: éstas se determinan a partir de un producto húmedo expuesto a un ambiente con humedad relativa menor a su actividad de agua de forma que vaya desorbiendo el agua contenida hasta llegar al equilibrio.

Generalmente, las isotermas de adsorción y desorción de un alimento a una temperatura determinada no coinciden. Este efecto se denomina histéresis y es más acusado en la zona intermedia de la isoterma (Figura 1.4). Debido a este fenómeno, se

necesita una presión de vapor mucho menor para alcanzar cierta cantidad de agua por desorción que por adsorción. Cuando la determinación de la isoterma de equilibrio se lleva a cabo con el objeto de analizar un proceso de secado, se suele utilizar la isoterma de desorción, mientras que la de adsorción queda relegada a procesos de rehidratación y almacenamiento o conservación. Las isotermas, junto con las cinéticas de secado se utilizan para la determinación del punto de equilibrio del proceso de secado y también para estimar los requerimientos de energía y la estabilidad del producto final (Simal et al., 2007; Cano-Higueta et al., 2013).

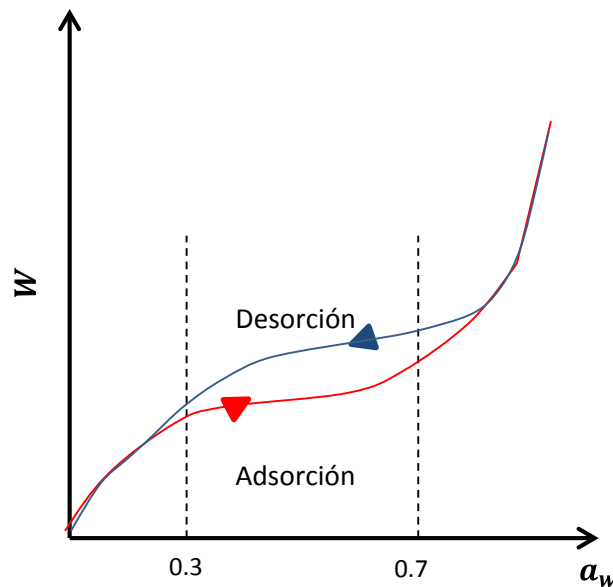


Figura 1.4. Isoterma de equilibrio (adsorción y desorción). Histeresis.

1.1.6. Contracción de volumen

La estructura de cada alimento y sus características mecánicas definen el volumen y determinan tanto su forma como su tamaño (Mayor y Sereno, 2004). Uno de los cambios físicos que los alimentos sufren durante el secado es la reducción de su volumen. La pérdida de agua genera tensión en su estructura celular dando lugar a un cambio en la forma y a una reducción de su volumen (Białobrzewski et al., 2008).

La reducción de volumen trae consigo una reducción en el área de transferencia, así como modificaciones estructurales que afectan la velocidad de secado, por lo que es importante su consideración en el estudio y modelización de los fenómenos de transporte que tienen lugar (Baini y Langrish, 2007; Ruiz-López y García-Alvarado, 2007).

Entre los factores que influyen sobre la contracción de volumen que sufre el sólido durante el secado pueden destacarse los siguientes:

- El volumen de agua eliminada: a medida que se elimina agua las tensiones estructurales en el interior del alimento aumentan. En algunos casos se alcanza un equilibrio cuando la contracción del alimento es igual al volumen de agua eliminado durante el secado.
- Movilidad de la matriz sólida: La movilidad de la fase sólida está relacionada con su estado físico. Una movilidad alta corresponde a una conducta viscoelástica típica de un estado gomoso, mientras que una baja movilidad es típica de un estado vítreo. A contenidos en humedad altos y estado gomoso, la pérdida de humedad se ve compensada por la contracción y el volumen se reduce linealmente con dicha magnitud. Por el contrario cuando el contenido de humedad es bajo, el material pasa al estado vítreo y la velocidad de contracción disminuye significativamente debido a su rigidez.
- Velocidad de secado: Si las condiciones de operación son tales que la velocidad de secado es elevada, en el alimento pueden desarrollarse importantes gradientes de humedad, presentando la superficie externa un contenido de humedad considerablemente inferior al resto. Así, en la superficie ocurre una rápida transición desde el estado gomoso al vítreo con la aparición de poros que conllevan a la formación de encostramiento de la superficie, fijando el volumen y dificultando el secado del interior del alimento que aún se encuentra en estado gomoso. Por el contrario, cuando la velocidad de secado es baja, los perfiles de humedad son menos acusados y el material tiende a contraerse de manera uniforme durante todo el proceso de secado.

1.2. SECADO CONVECTIVO CON AIRE FRÍO

Aunque el secado convectivo con aire caliente permite obtener productos con una prolongada vida útil, la calidad de estos se reduce de manera importante en comparación con el producto en estado fresco. Por esta razón, técnicas como el secado con aire frío se han convertido en una alternativa a la hora de preservar los atributos de calidad de productos deshidratados (García-Pérez et al., 2012).

Este método de secado incluye un amplio rango de condiciones de procesamiento y temperaturas tanto por debajo como por encima del punto de congelación del producto (Santacatalina et al., 2014).

Una de las técnicas más empleadas es la liofilización, en la que la reducción total o parcial de la presión de vapor conduce a un aumento en la tasa de eliminación del agua y permite mantener el producto a una temperatura baja (Ratti, 2001). El secado con aire frío por debajo del punto de congelación también puede llevarse a cabo a presión atmosférica. De este modo, se pueden obtener productos de elevada calidad y además el proceso puede realizarse en continuo, reduciendo el coste del procesamiento (Stawczyk et al., 2007).

Esta técnica ha sido empleada en la industria biotecnológica y farmacéutica puesto que, como regla general, este método de secado consigue una calidad del producto final óptima frente a otras técnicas de secado (mejor color, menor encogimiento y mayor capacidad de rehidratación), debido a la ausencia de agua líquida y a las bajas temperaturas requeridas durante el proceso (García, 2007).

Marques et al. (2007) observaron que durante el secado con aire frío (-30 °C, 1.3×10^{-1} mbar) de acerola, se produjo una reducción del contenido de vitamina C del 13% en los frutos con un estado de maduración intermedio. El secado con aire frío (-20 °C en condiciones de vacío) de pimientos ha sido estudiado por Schössler et al. (2012). Estos autores observaron que el color y el contenido de ácido ascórbico no variaron significativamente en comparación con el producto fresco.

Las principales desventajas de esta técnica son su elevado coste y la baja velocidad del proceso, lo que reduce su aplicabilidad (Marques et al., 2007). Para afrontar el excesivo consumo energético del proceso en la industria, las investigaciones se centran en el diseño de secaderos convectivos que trabajen a presión atmosférica con la ayuda de una unidad de refrigeración o bomba de calor, así la eficiencia energética del proceso es mayor que en los secaderos tradicionales por aire caliente (Garau, 2008).

El secado con aire frío a presión atmosférica se ha empleado en manzana. Stawczyk et al. (2007) emplearon aire frío (desde -16 hasta -4 °C) a presión atmosférica y observaron una reducción (con respecto a la muestra fresca) de la actividad antioxidante y del contenido de polifenoles totales del 8 al 20% y del 12 al 30%, respectivamente. Estos

mismos autores reportaron que durante el secado con aire caliente las reducciones de la actividad antioxidante y el contenido de polifenoles totales fueron del 70 y 35%, respectivamente.

La aplicación de energía acústica ha sido considerada una alternativa prometedora de cara a la intensificación del secado con aire frío a presión atmosférica. García-Pérez et al. (2012) observaron una reducción del tiempo de secado de alrededor del 65-70% en cubos de manzana, berenjena y zanahoria cuando se deshidrataron a -14 °C con una densidad acústica de 19.5 kW/m³. Ozuna et al. (2014) observaron un incremento medio en la velocidad de secado de bacalao del 74% para todas las temperaturas bajo estudio (entre -10 y 20 °C) cuando el proceso se asistió acústicamente (20.5 kW/m³). Santacatalina et al. (2014) emplearon energía acústica (20.5 kW/m³) para intensificar la deshidratación con aire frío (-10 a 10 °C) de cubos de manzana. Estos autores observaron una reducción en el tiempo de secado de hasta el 77% aunque también una reducción en la actividad antioxidante de la manzana como consecuencia de los daños estructurales ocasionados por las ondas acústicas.

1.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

1.3.1. Fundamentos

La extracción de compuestos naturales es una de las aplicaciones más usadas de los fluidos supercríticos ya que aprovecha la capacidad de ciertos compuestos químicos de convertirse en excelentes disolventes para determinados solutos cuando se someten a temperaturas y presiones por encima de su temperatura y presión críticas (Reverchon y De Marco, 2006).

La extracción con un fluido supercrítico se realiza mediante contacto continuo del disolvente en estado supercrítico con el sustrato, que en la mayoría de los casos forma un lecho fijo. En el proceso de extracción supercrítica, el disolvente (fluido supercrítico) penetra y se difunde en la matriz sólida estableciéndose una fase continua de disolvente. Tras esta impregnación, el soluto se solubiliza en el disolvente, creándose un gradiente de concentración. Posteriormente, el soluto se transfiere a través del fluido supercrítico

hasta el exterior de la partícula. Finalmente, se retira el disolvente que se separa del soluto por simple expansión disminuyendo la presión de trabajo.

Debido a su inocuidad y a la creciente presión legislativa relacionada con el empleo de agentes químicos potencialmente nocivos y con la generación de residuos, los fluidos supercríticos se emplean para la determinación de compuestos mediante cromatografía de fluidos supercríticos, mejora de parámetros de calidad y conservación de productos (desinfección, desinsectación, inactivación enzimática), diseño de partículas (recristalización, micronización de principios activos, encapsulación, entre otros), impregnación de materiales (eliminación de aceites minerales de piezas industriales y materiales electrónicos, tratamiento de materiales (aplicación de conservantes en maderas, teñido de tejidos, impregnación de polímeros para liberación controlada de sustancias activas), producción de biodiesel y extracción, siendo esta última una de las más utilizadas en la industria de alimentos (Velasco et al., 2007).

La extracción a partir de productos sólidos y el fraccionamiento de matrices líquidas son las principales aplicaciones de esta tecnología en la industria agroalimentaria. Así, la extracción de esencias, colorantes, aromas, antioxidantes naturales, aceites y fraccionamiento de grasas, evitando la utilización de disolventes orgánicos y/o elevadas temperaturas, constituyen algunas de las aplicaciones de la extracción en condiciones supercríticas (Rozzi y Singh, 2002).

Un fluido supercrítico es cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico termodinámico. Tiene la propiedad de difundirse a través de los sólidos como un gas, y de disolver los materiales como un líquido. Adicionalmente, pequeños cambios en la temperatura o la presión pueden provocar importantes variaciones en su densidad. Estas propiedades lo hacen adecuado como sustituto de los solventes orgánicos en los procesos de extracción (Velasco et al., 2007).

Entre las ventajas de los fluidos supercríticos sobre otro tipo de disolventes cabe resaltar (Rozzi y Singh, 2002):

- Los elevados coeficientes de difusión y bajas viscosidades que presentan, comparados con los líquidos.
- Ausencia de tensión superficial, lo cual facilita la operación de extracción dada la rápida penetración de estos en el interior de los poros de la matriz del sólido.

- La selectividad durante la extracción que puede ser modificada mediante diferentes condiciones de temperatura y presión afectando la solubilidad de los distintos componentes.
- La extracción con fluidos supercríticos no deja residuos químicos.

El CO₂ es el fluido supercrítico más utilizado debido a que no es tóxico, inflamable, corrosivo ni costoso. Es incoloro y, se elimina fácilmente, no deja residuos, sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar y se consigue con diferentes grados de pureza. También destaca por su capacidad para trabajar a baja temperatura y por tanto, para poder separar compuestos termolábiles; se puede obtener a partir de procesos de fermentación alcohólica y ayuda a prevenir la degradación térmica de ciertos componentes químicos del alimento cuando son extraídos (Brunner, 2005). La Figura 1.5 muestra el diagrama de fases presión-temperatura para el CO₂.

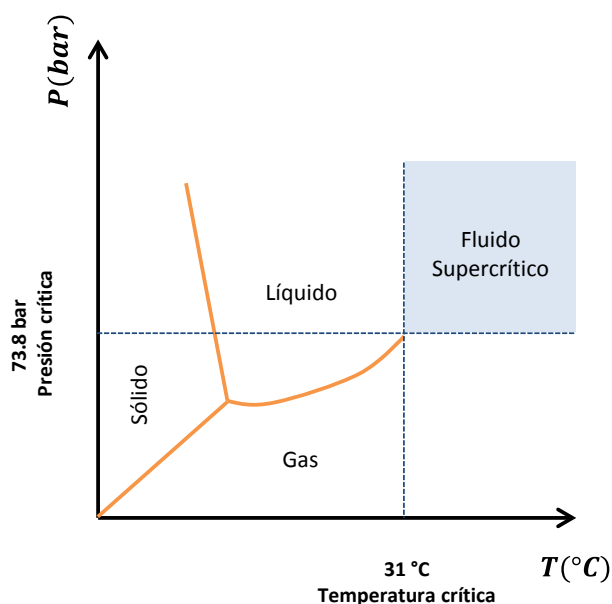


Figura 1.5. Diagrama de fases presión-temperatura para el CO₂

El CO₂ supercrítico ha sido usado en innumerables aplicaciones industriales que incluyen diferentes campos como: alimentación, agricultura, acuicultura, pesticidas, procesos microbianos, petroquímica y farmacéutica.

1.3.2. Factores que afectan la extracción con CO₂ supercrítico

Diversos factores afectan a la extracción con CO₂ supercrítico, siendo los más relevantes la presión y temperatura del proceso, tiempo de extracción, uso de co-

solventes, tamaño de partícula del sólido y caudal de CO₂. Modificando la presión y la temperatura del fluido supercrítico se modifica su densidad, ya que ésta aumenta si lo hace la presión a temperatura constante o si disminuye la temperatura a presión constante. La alta densidad de los fluidos supercríticos contribuye a incrementar su poder disolvente. (Mohamed et al., 2002).

El tiempo de extracción es una variable que puede determinar la composición del extracto. Cherchi et al. (2001) observaron que las moléculas de bajo peso y los compuestos menos polares se extrajeron más fácilmente al inicio de la extracción de aceite esencial de Santolina (*Santolina insularis*) en condiciones supercríticas debido a que la extracción viene controlada inicialmente por la solubilidad y a medida que transcurre el tiempo, la difusión interna pasa a ser generalmente el mecanismo controlante.

El carácter apolar del CO₂, puede ser corregido mediante la adición de pequeñas cantidades de co-solventes. El etanol ha sido ampliamente empleado como co-solvente en la extracción de compuestos bioactivos debido a su baja toxicidad en comparación con otras opciones como por ejemplo el metanol (Pereira y Meireles, 2010). Seleccionando un co-solvente adecuado se puede mejorar de forma significativa la eficiencia del proceso, reducir el tiempo de extracción y cambiar las propiedades del extracto. Por ejemplo, la solubilidad del β-caroteno en CO₂ supercrítico aumenta si se adiciona entre 5 y 10% de etanol como co-solvente durante la extracción (Araus et al., 2011). La solubilidad del ácido gálico en CO₂ supercrítico también se ve mejorada con la adición de 6% de etanol (Cháfer et al., 2007). En general, la cantidad de solvente que se adiciona puede variar desde el 1 hasta el 15%, y generalmente, la adición de mayores cantidades no tiene un efecto adicional.

El tamaño de partícula influye en la extracción. Las partículas grandes dan como resultado tiempos de extracción largos debido a que el proceso se controla mediante difusión interna. Es decir, si la materia prima es previamente pulverizada, la extracción suele ser más rápida ya que vendrá controlada por la solubilidad. Tan et al. (2008) observaron rendimientos del 40, 29 y 15% cuando la extracción de manteca de cacao en condiciones supercríticas se realizó a partir de licor de cacao (74 μm), de granos molidos (0.85-1 mm) y de granos triturados (4-6 mm), respectivamente.

1.3.3. Cinéticas de extracción mediante fluidos supercríticos

En una curva de extracción experimental, generalmente pueden observarse tres períodos (Figura 1.6). Un primer período lineal o de **velocidad de extracción constante** (A, Figura 1.6), en el que extrae entre 50 y 90% del soluto disponible en el sólido y por tanto en algunos casos el proceso termina justo después de este período (Cocero y García, 2001). A medida que transcurre la extracción, sigue un período de transición en la que se va perdiendo la linealidad (B, Figura 1.6) y la curva evoluciona hacia una asíntota horizontal, este período se conoce como período de **velocidad de extracción decreciente**.

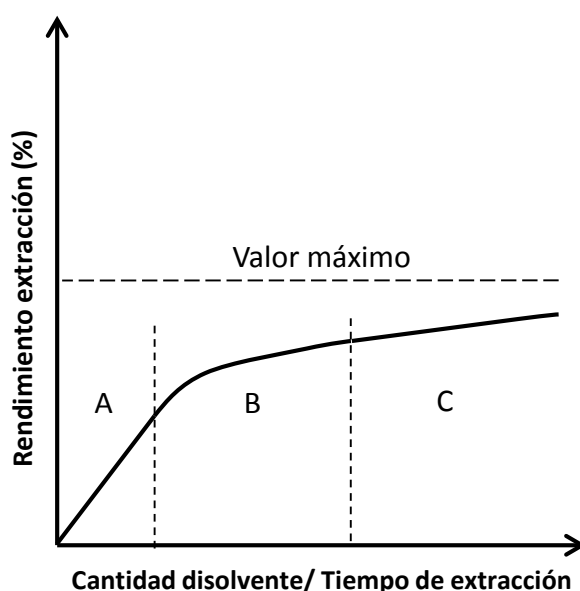


Figura 1.6. Cinética típica de extracción mediante fluidos supercríticos

Finalmente, se puede observar un tercer período, de **velocidad controlada por la difusión** (C, Figura 1.6). En este período, es cuando predomina el transporte de materia por difusión y su aparición depende del tamaño de partícula y el caudal de disolvente utilizado (Pereira y Meireles, 2010); a mayor tamaño de partícula la etapa difusional aparecerá antes ya que el soluto no es fácilmente accesible, lo cual ralentiza la extracción. Cuando el caudal del fluido supercrítico es bajo, el tiempo de residencia del disolvente en el extractor es mayor y así se facilita el contacto entre solvente y soluto, lo que permite un mejor aprovechamiento de la capacidad del solvente. Desde el punto de vista cinético cuanto mayor es el caudal, el soluto de fácil acceso se agota antes (Brunner, 2005).

1.4. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA

El procesamiento de alimentos está en constante evolución en respuesta a diferentes desafíos y cambios en la preferencia y necesidades de los consumidores. Estos cambios se deben a la necesidad de producir alimentos sanos, seguros y de mejor calidad (Chou y Chua, 2001).

En respuesta a esta demanda, la intensificación de procesos, junto a la optimización y la ingeniería de sistemas, se han convertido en un área de creciente interés dentro de la ingeniería de alimentos. Sus objetivos básicos son la mejora de tecnologías tradicionales y el desarrollo de nuevas técnicas que permitan mejorar rendimientos, disminuir el consumo energético y aumentar la calidad del producto y la seguridad del proceso (Becht et al., 2009).

La intensificación de procesos se fundamenta en cuatro principios que pueden ser abordados de manera individual o simultánea (Van Gerven y Stankiewicz, 2009):

- Estructura (ámbito espacial): maximizar la eficiencia de reacciones intra e intermoleculares.
- Energía (ámbito termodinámico): garantizar que la energía sea transferida desde la fuente a cada molécula en la cantidad, la forma, el momento y la posición requeridos.
- Sinergia (ámbito funcional): maximizar los efectos sinérgicos a partir de procesos parciales e independientes.
- Tiempo (ámbito temporal): implementar la simultaneidad de procesos, o la intermitencia de los mismos en forma de periodicidad.

En los últimos años, un gran número de investigaciones han centrado sus objetivos en la aplicación de nuevas tecnologías que contribuyan a la intensificación de procesos en la industria alimentaria, tales como microondas (Venkatesh y Raghavan, 2004; Feng et al., 2012), altas presiones (Oey et al., 2008; Landl et al., 2010), pulsos eléctricos (Ade-Omowaye et al., 2001; Toepfl et al., 2006), uso de fluidos supercríticos (Vinatoru, 2001; Riera et al., 2010; Ortuño et al., 2012) y ultrasonidos de potencia (García-Pérez et al., 2007; Fernandes y Rodrigues, 2008; Cárcel et al., 2011).

Los ultrasonidos de potencia están considerados hoy en día como una tecnología emergente y prometedora en la industria alimentaria. El potencial de esta tecnología tanto en sistemas sólido-líquido, como sistemas sólido-gas ha despertado un amplio interés debido a su capacidad para acelerar los procesos de transferencia de materia (Mason et al., 2005; Chemat et al., 2011; Cárcel et al., 2012; García-Pérez et al., 2012;). Adicionalmente, los beneficios de la aplicación de los ultrasonidos de potencia, en solitario o en combinación con tratamientos térmicos o de alta presiones, en la inactivación de microorganismos y enzimas para la preservación de los alimentos han sido ampliamente demostrados en el campo de la tecnología de alimentos (McClements, 1995; Gamboa-Santos et al., 2012; Ortuño et al., 2012; Abid et al., 2013).

1.4.1. Fundamentos

Los ultrasonidos son ondas elásticas que viajan a través un medio conductor produciendo compresión (alta presión) y rarefacción (baja presión) y cuya frecuencia supera a la del sonido audible por el oído humano ~20 kHz. Al igual que el sonido, los ultrasonidos se transmiten a través de cualquier sustancia sólida, líquida o gaseosa, que posea propiedades elásticas (Cárcel et al., 2014).

Como cualquier tipo de onda, los ultrasonidos se pueden caracterizar por una serie de parámetros, entre los que destacan principalmente la frecuencia, la longitud de onda, la intensidad acústica, la potencia acústica, y la atenuación (García-Pérez et al., 2007). La frecuencia (f , Hz) se define como el número de vibraciones o ciclos completados por la onda por unidad de tiempo. La velocidad acústica (v , m/s) se define como la velocidad de propagación de la onda, que en general, puede considerarse constante para un medio determinado, pero puede verse afectada por la temperatura y la presión. La longitud de onda (λ , m) se define como la distancia entre dos planos en los que las partículas se encuentran en el mismo estado de vibración, se determina a partir de la velocidad acústica (v) y la frecuencia (f) según la ecuación [1.5]. La amplitud de la onda es el máximo desplazamiento de la partícula desde la posición de equilibrio.

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad [1.5]$$

Se entiende por intensidad acústica (W/m^2), la energía media transmitida por unidad de tiempo a través de la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda. Se entiende por densidad acústica (W/m^3), la energía media entregada por unidad de tiempo por unidad de volumen. La potencia acústica (W) es la energía total irradiada por la fuente ultrasónica por unidad de tiempo, y puede calcularse a partir de la intensidad acústica y el área de la superficie radiante. Finalmente, la atenuación se define como la disminución de la intensidad de la onda durante su propagación por un medio, al aumentar la distancia a la fuente que la produce como consecuencia de la reflexión, dispersión, y/o difracción de la onda, así como de la conversión de parte de la energía cinética en calor.

En función de su aplicación, los ultrasonidos se pueden clasificar en: ultrasonidos de alta potencia o alta intensidad, cuando su frecuencia se encuentra en el rango comprendido entre 20 y 100 kHz e intensidades superiores a $1 W/cm^2$; se emplean para intensificar fenómenos de transporte y se caracterizan por provocar cambios en las propiedades físicas, químicas y/o bioquímicas de los medios en los que se aplican; y los ultrasonidos de baja potencia o de señal cuya frecuencia se encuentra en el rango comprendido entre los 100 kHz y 20 MHz e intensidades inferiores a $1 W/cm^2$, empleados como técnica no invasiva para el análisis y la evaluación de la calidad de productos (Cárcel et al., 2014).

Un sistema de generación de ultrasonidos está constituido por tres elementos fundamentales: un generador, un transductor y un emisor (García-Pérez et al., 2007). El generador transforma la señal eléctrica de la red a la frecuencia deseada. El transductor, que suele ser un cuerpo vibrante, convierte la señal eléctrica de alta frecuencia en vibraciones mecánicas; y el emisor irradia la energía acústica generada por el transductor al medio a tratar (Cárcel et al., 2012).

Existen dos principales tipos de transductores: magnetostrictivos y piezoeléctricos. Los primeros, contruidos a partir de aleaciones metálicas de alta resistencia, tienen la ventaja de ser capaces de alcanzar altos niveles de intensidad acústica ($> 150 W/cm^2$), son muy estables, confiables y duraderos. Sin embargo, presentan dos importantes limitaciones que condicionan su utilización. La primera es que no pueden generar

frecuencias superiores a 100 kHz. Y la segunda es que la eficiencia eléctrica es muy baja lo que conlleva importantes pérdidas en forma de calor (Sabarez et al, 2012).

El fundamento de los transductores piezoeléctricos se basa en el efecto piezoeléctrico que presentan algunos cristales, que consiste en que al ejercer una presión sobre el cristal se genera una carga en cada cara del cristal de igual intensidad pero de sentido contrario. El efecto piezoeléctrico inverso ocurre cuando al aplicar una carga igual pero de sentido contrario en cada una de las caras del cristal, éste se contrae o se expande en función de la polaridad de las cargas. Si se aplica una corriente eléctrica alterna de elevada frecuencia se puede provocar una vibración en el material que conlleva la generación de la onda ultrasónica (Ortuño, 2014). Los transductores piezoeléctricos son los más utilizados en la actualidad. Sus principales ventajas son la capacidad de producir ultrasonidos a potencias elevadas, cubrir todo el rango de frecuencias y presentar factores de conversión de energía eléctrica muy elevados, aunque su principal limitación es el paulatino envejecimiento como consecuencia de las elevadas temperaturas de trabajo (Cárcel et al., 2014).

Los efectos producidos por los ultrasonidos de potencia o de alta intensidad cuando se propagan a través de un medio son diversos y su magnitud depende de las características de dicho medio de propagación. El potencial de la aplicación de los ultrasonidos debe examinarse en cada caso, porque los cambios inducidos por ellos no sólo dependen del medio (líquido, gaseoso, supercrítico) sino además de las variables de proceso (temperatura, presión, régimen de flujo, intensidad) y de la estructura del producto (Mason et al., 2005).

1.4.2. En medio líquido

La mayoría de los efectos atribuidos a la aplicación de ultrasonidos en medio líquido son producidos por la cavitación. Las compresiones y descompresiones que provoca la onda acústica inducen a movimientos moleculares en el medio (Figura 1.7).

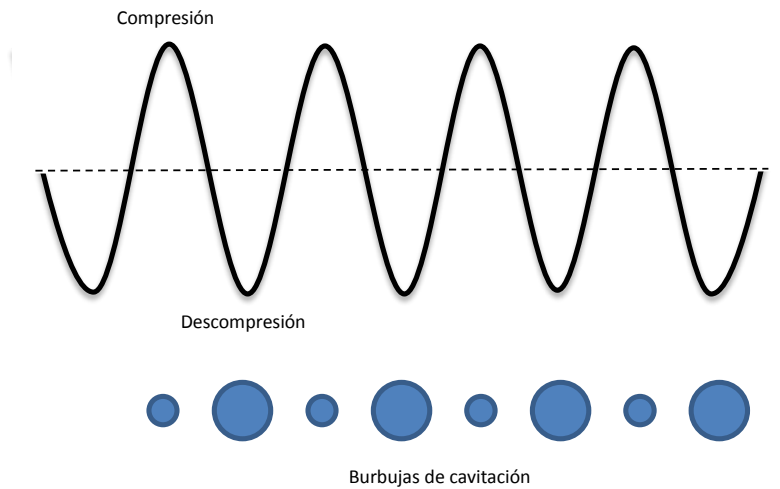


Figura 1.7. Formación y crecimiento de las burbujas de cavitación

Los ciclos de compresión ejercen una presión positiva sobre el líquido y las moléculas tienden a aproximarse. En los ciclos de descompresión el efecto es el contrario, se genera una presión negativa que tiende a separar las moléculas. Si la intensidad de los ultrasonidos es suficientemente elevada, las presiones negativas que se producen durante el ciclo de descompresión pueden vencer las fuerzas atractivas de las moléculas del líquido, principalmente la tensión superficial, y entonces se forma una burbuja de cavitación (Azoubel et al., 2010).

El colapso de las burbujas libera una cantidad de energía que puede producir diversos efectos químicos y/o mecánicos. En el punto donde se produce la implosión de una burbuja de cavitación, se generan condiciones de temperatura y de presión que pueden alcanzar los 4000K y 100 MPa, respectivamente. La vida media de estos “puntos calientes” es de apenas 0.1 μ s (Mason et al., 2005).

Cuando este colapso se produce sobre o cerca de una superficie sólida es asimétrico ya que la superficie presenta cierta resistencia al flujo libre de líquido sobre esa superficie. Como consecuencia, se genera una corriente de líquido hacia el interior de la burbuja, es decir, un microjet que la atraviesa y golpea la superficie del sólido (Figura 1.8) (Kek et al, 2013). Este fenómeno también puede incrementar la transferencia de materia y energía entre el líquido y el sólido disminuyendo el espesor de la capa límite. Los microjets pueden alterar de forma significativa las características y la estructura del sólido, pues pueden provocar el descamado y erosión de su superficie, así como la formación de microfracturas, con la consecuente dispersión de partículas, el descubierto

de nuevas superficies activas y el incremento de la transferencia de materia entre las dos fases.

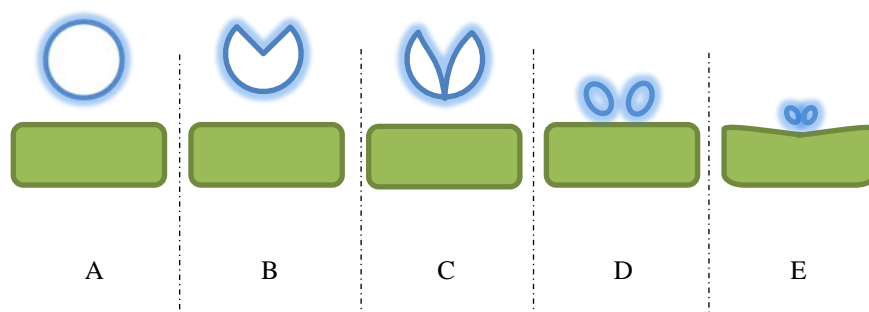


Figura 1.8. A) Burbuja inicial, B) Inicio del choque, C) Ingreso del líquido, D) Formación del jet, E) Erosión por impacto.

Entre los equipos de aplicación de ultrasonidos en medio líquido destacan principalmente los baños (sonicación indirecta) y los sistemas tipo sonda (sonicación directa). Los baños de ultrasonidos son posiblemente los sistemas de aplicación de ultrasonidos de potencia más utilizados, debido a que se trata de equipos simples, compactos y económicos, con los transductores colocados en la base del recipiente y con el sistema de generación-emisión incluido en el mismo. Autores como Fernandes et al. (2008), Azoubel et al. (2010) y Nowacka et al. (2012) han empleado baños de ultrasonidos (10-30 min) como tratamiento previo al secado de banana, piña y manzana, respectivamente, con el propósito de mejorar la eliminación de agua durante el secado. De hecho, estos autores observaron reducciones en el tiempo de secado del orden del 30 al 40% con respecto a las muestras no tratadas. Una de las principales limitaciones de la sonicación indirecta es la poca potencia que se suministra al medio, en comparación con otros sistemas; la dificultad en el control de la temperatura; y la variación de la intensidad ultrasónica en función de la posición dentro del baño (Cárcel et al., 2012). De hecho, pocos de los trabajos consultados reportan el valor real de la energía acústica transferida por el baño de ultrasonidos a la muestra.

Los equipos tipo sonda (sonicación directa), utilizan una sonda metálica como emisor del sistema para aplicar al medio líquido la vibración generada por el transductor.

El material utilizado para su fabricación debe tener una alta resistencia a la fatiga y a la erosión que provoca la cavitación (titanio en la mayoría de los casos). Dependiendo de su geometría, las sondas pueden ser empleadas para transmitir la energía ultrasónica o para aumentar su intensidad y/o también sus efectos. En este tipo de sistemas, la distancia entre la punta de la sonda y la muestra es un parámetro que debe controlarse debido a la atenuación que sufre el campo acústico con la distancia recorrida en el medio. La sonicación directa ha sido empleada por autores como Cheng et al. (2013) en la inactivación de la polifenoloxidasas de champiñones; Cárcel et al. (2007) en la intensificación de la deshidratación osmótica de manzanas; Gamboa-Santos et al. (2012) durante el escaldado de zanahorias; Kek et al. (2013) como tratamiento previo al secado convectivo de guayabas. En los anteriores estudios la intensidad acústica varió desde 3.6 hasta 11.5 W/cm².

Un aspecto importante, tanto en el uso de baños de ultrasonidos como de equipos tipo sonda, es la caracterización del campo acústico que realmente actúa sobre el sistema, dado que la potencia nominal del equipo no se corresponde con su potencia real de trabajo. Los métodos más utilizados para su determinación son calorimétricos, basados en la medida de la generación de calor que se produce en un medio al aplicar los ultrasonidos (Cárcel et al., 2007).

1.4.3. En medio gas

Los ultrasonidos de potencia aplicados en medios gaseosos pueden provocar intensos efectos en la interfase, tales como variaciones de presión, velocidades oscilantes y microcorrientes. Estos efectos pueden contribuir a la disminución del espesor de la capa límite de difusión, y por tanto a la reducción de la resistencia externa a las transferencias de materia y energía (Cárcel et al., 2012). El principal inconveniente de la aplicación de los ultrasonidos en medio gas es la dificultad de transmisión de la energía acústica desde la superficie del emisor hasta la muestra. El aire es un medio atenuante que absorbe la energía acústica dificultando de esta manera su transferencia; por otro lado, la eficacia de la transferencia de la energía acústica desde el aire hacia el sólido es baja debido al desfase entre las impedancias acústicas de los gases y los sólidos o líquidos (García-Pérez et al., 2009).

Sin embargo, en la actualidad se han desarrollado sistemas para superar este desafío. Este es el caso del transductor de placa escalonada capaz de mejorar la adaptación de impedancia con el aire, incrementando la potencia del sistema debido a que se evita la cancelación que se produce en emisores de placa plana (Gallego-Juárez et al., 1999). Este prototipo ha sido empleado por Gallego-Juárez et al. (2007) en el secado con aire caliente de láminas zanahorias y manzanas aplicando ultrasonidos sin y con contacto directo entre el transductor y el alimento. Cuando el proceso de secado implica el contacto directo entre los elementos vibrantes y el material que se seca se observa un intenso efecto de los ultrasonidos que puede aumentar cuando se aplica una presión estática baja. Sin embargo, la adaptación de los sistemas de contacto directo a escala industrial es muy compleja.

Otra alternativa recientemente explorada consiste en el desarrollo de cámaras de secado vibrantes capaces de transmitir la energía acústica a las partículas en su interior. García-Pérez et al. (2006) han desarrollado un sistema de aplicación de ultrasonidos que consiste en considerar la canasta “portamuestras” como elemento vibrante que transmite las ondas acústicas al material que se seca. El valor promedio de presión sonora en el interior la cámara de secado o cámara vibrante en condiciones estáticas del aire es de 154.3 dB para una potencia ultrasónica de 75 W. De esta manera se obtiene un campo acústico de alta intensidad con un consumo energético relativamente bajo. Estos autores observaron, durante el secado convectivo (50 °C) de cubos de zanahoria y láminas de piel de limón, que el efecto de los ultrasonidos dependía del flujo de aire, la potencia ultrasónica y densidad de carga. Posteriormente, Cárcel et al. (2007) emplearon la cámara vibrante para el secado convectivo acústico (50 °C) de cilindros de persimon, y observaron que la transferencia de materia era mayor en experimentos con velocidades de aire inferiores a 4 m/s y que tanto el coeficiente de difusión efectivo como el coeficiente externo de transferencia de materia incrementaron su valor en un 29 y 13%, respectivamente, en comparación con el de las muestras deshidratadas sin asistencia acústica. Ozuna et al. (2014) emplearon este sistema en el secado convectivo (40°C) de cubos de patata, y evaluaron el efecto de diferentes densidades acústicas (0-37 kW/m³) sobre el tiempo de secado, observando una reducción de hasta el 40% cuando emplearon la mayor densidad acústica. Gamboa-Santos et al. (2014) también emplearon la canasta

vibrante en la evaluación del efecto tanto de la temperatura de secado (30-70 °C) como de la potencia ultrasónica (30 y 60 W) durante el secado convectivo de láminas de fresas provocando una reducción del tiempo de secado desde 13 hasta 44% debido a un incremento en el coeficiente de difusión efectivo desde 18 hasta 42%. Esta alternativa también ha sido empleada en el secado convectivo a bajas temperaturas. Santacatalina et al.(2014) estudiaron el efecto de la aplicación de energía acústica (20.5 kW/m³) y la temperatura de secado (-10 a 10 °C) sobre la actividad antioxidante de manzanas. Los autores observaron que aunque el tiempo de secado se redujó en un 77%, los ultrasonidos también provocaron una mayor reducción de los contenidos de polifenoles y flavonoides totales, además de una mayor degradación de la actividad antioxidante.

1.4.4. En medio supercrítico

La aplicación de ultrasonidos de potencia en medio supercrítico es un área escasamente estudiada. De acuerdo con la bibliografía, la aplicación de ultrasonidos en sistemas con fluidos supercríticos se ha realizado en procesos de inactivación microbiana y enzimática (Ortuño et al., 2012) y en procesos de extracción (Balachandran et al., 2006; Hu et al., 2007; Riera et al., 2010; Hasan y Farouk, 2013).

En los procesos de extracción, los ultrasonidos inducen la aparición de microcorrientes y producen cavitación con los consiguientes efectos físicos como ruptura o daño de las paredes y tejidos celulares, reducción de la resistencia a la transferencia de materia y por consiguiente, aumento de la difusión del solvente hacia el interior de los poros de la matriz que contiene el soluto y favorecimiento de la extracción de los compuestos de interés (Balachandran et al., 2006; Gao et al., 2009). La extracción con fluidos supercríticos se lleva a cabo dentro de un vaso extractor bajo condiciones de alta presión (>72 bar). Este hecho hace que sea difícil introducir un transductor ultrasónico. Este problema se ha abordado en la bibliografía a través de dos configuraciones diferentes.

Balachandran et al. (2006) emplearon una configuración que consiste en un transductor ultrasónico UIP500 (Hielscheler, Germany) acoplado en la pared exterior del vaso extractor, por lo que se observó una atenuación (40%) en la potencia real aportada al sistema debido al paso de la onda acústica a través de las paredes del vaso. Sin

embargo, estos autores observaron que el rendimiento en la extracción en condiciones supercríticas (160 bar, 40 °C) de los compuestos pungentes del jengibre aumentó un 30% debido a la influencia de los ultrasonidos de potencia (300 W).

Otra configuración, generalmente la más utilizada consiste en un sistema compuesto por un transductor piezoeléctrico tipo “sándwich” o Langevin que se inserta en el vaso extractor, y es capaz de aportar al sistema una potencia de hasta 100 W. El transductor es controlado por un generador eléctrico para que todo el sistema esté en resonancia con la frecuencia deseada (20 kHz). Esta configuración puede sufrir algunas modificaciones como consecuencia de cambios en la impedancia del fluido supercrítico. Empleando esta configuración, autores como Hu et al. (2007) observaron que el uso de ultrasonidos de potencia (90 W) permite no sólo alcanzar un incremento de un 16% en la extracción de aceite de semillas de *adlay* (*Coix lachrymal-jobi* L), sino además, emplear condiciones de trabajo menos severas durante la extracción supercrítica (200 bar, 40 °C, 3 L CO₂/h); mientras Riera et al. (2010) observaron que el rendimiento en la extracción en condiciones supercríticas (320 bar, 45 °C y 10 kg CO₂/h) de aceite de almendra aumentó en un 40% con la aplicación de ultrasonidos (50 W) en comparación con la extracción convencional.

1.5. ASPECTOS DE CALIDAD

Durante su procesado, los productos agrícolas experimentan cambios físicos, químicos, estructurales y organolépticos los cuales pueden causar pérdidas de calidad (Di Scala y Crapiste, 2008). La degradación de biocompuestos durante el procesado, depende de las características de la matriz alimentaria y de la técnica y condiciones del proceso. Por ello, es fundamental conocer y controlar las condiciones de operación para así evitar, en la medida de lo posible, el deterioro irreversible de la calidad del alimento, y por tanto, la disminución en su aceptabilidad comercial.

Hoy en día, los consumidores demandan alimentos que mantengan las características sensoriales del alimentos fresco (sabor, textura, color, el contenido de vitaminas, aroma y aspecto general), así como sus propiedades nutricionales y que posean una razonable vida útil (Landl et al., 2010). Por tal motivo, la investigación realizada en el área de la ingeniería de alimentos se dirige hacia el desarrollo de nuevas

tecnologías y/o a la mejora de las ya existentes no solo con el objetivo de disminuir el coste energético sino también para preservar las propiedades nutricionales y organolépticas de los productos que son sometidos a procesos de transformación (Chou y Chua, 2001).

1.5.1. Manzana

La manzana es uno de los frutos con mayor contenido de compuestos fenólicos, siendo la manzana *Granny smith* uno de las variedades más ricas en dichos compuestos (66.2–211.9 mg/100 g) (Vrhovsek et al., 2004). Por este motivo, y por sus múltiples beneficios para la salud, además de su fácil adquisición durante todo el año, el consumo de este fruto ha ido en aumento no solo como producto fresco sino en distintas presentaciones tales como puré, zumo o producto deshidratado (snack) (Biedrzycka y Amarowicz, 2008). Desafortunadamente, su procesado, ya sea para la obtención de zumo, puré o snack trae consigo una pérdida significativa de compuestos fenólicos y de compuestos antioxidantes (Van der Sluis et al. 2002; Dekker et al., 2002).

Durante el secado, las manzanas son altamente susceptibles a la oxidación, sus compuestos fenólicos que actúan como sustrato en reacciones de pardeamiento provocado principalmente por la acción de enzimas como la polifenoloxidasas (PPO) (Schieber et al., 2003; Boyer y Liu, 2004). El pardeamiento es considerado como un problema muy serio en la industria alimentaria ya que provoca alteraciones en el color que reducen el valor comercial de los productos, o incluso los hacen inaceptables para el consumidor (Quiles et al., 2005; Soysal, 2008).

Los procesos de escaldado y esterilización son tratamientos térmicos convencionales cuya aplicación puede inactivar las enzimas que inducen el pardeamiento. Ambos se desarrollan a elevadas temperaturas provocando una importante pérdida de nutrientes, el desarrollo de aromas o sabores indeseables y el deterioro de propiedades funcionales del producto. Del Valle et al. (1998) estudiaron el efecto de las condiciones de escaldado (tiempo y temperatura) sobre la inactivación de la PPO en manzana *Granny smith*, entre ellas: el escaldado HTST (97 °C, 30-60 s) empleando agua o vapor y el escaldado LTLT (40-65 °C, 15-60 min). Estos autores observaron que la actividad de la PPO se redujo entre un 25-89%, siendo más efectiva el agua como medio de calentamiento

que el vapor aunque la pérdida de compuesto solubles fue mayor. Heras-Ramírez et al. (2012) emplearon un proceso de escaldado (agua acidificada pH=2.48, 95 °C, 4 min) como tratamiento previo al secado y estudiaron su efecto sobre la estabilidad de los compuestos fenólicos y la actividad antioxidante de manzanas *Malus domestica* antes y después de su secado. El escaldado provocó diferente comportamiento en relación a diferentes parámetros de calidad, incremento el contenido de polifenoles totales (TPC), mantuvo el contenido de flavonoides totales (TFC) y disminuyó la actividad antioxidante (AA). Al secar (50-80 °C, 3 m/s) las muestras escaldadas, se observaron pérdidas del 50, 20 y 66% en el TPC, el TFC y la AA, respectivamente, pero a todas las temperaturas, las muestras escaldadas exhibieron una mayor conservación de estos compuestos. González-Fésler et al. (2008) observaron mediante microscopía óptica que después de un tratamiento de escaldado (vapor saturado 97 °C, 2 min) la microestructura de manzanas *Granny smith* sufrió importantes modificaciones como la ruptura de membranas y disrupciones en la pared celular, así como contracción del tejido celular; sin embargo, las manzanas escaldadas exhibieron una mayor velocidad de secado (60 °C, 15 m/s) que las manzanas frescas.

La deshidratación osmótica ha sido considerada como una interesante alternativa para conservar atributos de calidad de manzana. Asimismo, se ha utilizado como tratamiento previo al secado para lograr su intensificación. Mandala et al. (2005) emplearon soluciones de sacarosa y glucosa en concentraciones de 30 y 45%, durante 3, 12 o 18 h a una temperatura de 40 °C. Estos autores observaron que las manzanas tratadas osmóticamente con soluciones con alta concentración de sólidos de bajo peso molecular (glucosa, 45%) exhiben una mayor porosidad, debido a que la ganancia de solutos no es suficiente para cubrir el vacío generado por el agua que deja la matriz; lo cual facilita la eliminación del agua durante el posterior secado convectivo (55 °C, 2 m/s). Estos autores también reportaron la pérdida de turgencia celular y la degradación de la lamela media durante la deshidratación osmótica. Quiles et al. (2005) emplearon la deshidratación osmótica (sacarosa 65 °Brix, 25 °C, 2-8 h) como tratamiento para la inactivación de la PPO en *Granny smith*, y observaron que a medida que el tratamiento avanzaba, el agente osmótico penetraba en la estructura de la manzana, se producía una pérdida de agua en las células y un desplazamiento del aire de los espacios intracelulares,

lo que dio lugar a una contracción del parénquima celular. Todos estos efectos juntos provocaron una disminución de la disponibilidad de oxígeno lo cual redujo la actividad de la PPO entre un 46 y un 85%.

Las condiciones de secado (temperatura y velocidad de aire) también han sido evaluadas para conocer su efecto sobre los atributos de calidad de manzanas. Vega-Gálvez et al. (2012) evaluaron el efecto de la temperatura de secado (40, 60, 80 °C) y de la velocidad de aire (0.5, 1.0, 1.5 m/s) sobre la AA, el TPC, el color, la textura, la microestructura y la capacidad de rehidratación de manzanas *Granny smith*. Estos autores observaron que la AA y la diferencia total de color (ΔE) disminuyeron con el aumento de la temperatura de secado. El TPC fue mayor a temperatura de 80 °C y velocidad del aire de secado de 1.5 m/s, probablemente como consecuencia de un tiempo de secado más corto y por consiguiente de una menor exposición de los compuestos termolábiles. La determinación de la temperatura de transición vítrea reveló que el secado a 80 °C provocaba una importante destrucción de azúcares de bajo peso molecular afectando considerablemente a la firmeza de las manzanas deshidratadas, hecho que se pudo corroborar mediante el análisis de la microestructura. Stawczyk et al. (2007) estudiaron el efecto de la temperatura de secado (-16, -12, -8, -4 °C) sobre la capacidad de rehidratación, las propiedades higroscópicas y la actividad antioxidante de manzana. Estos autores observaron que la rehidratación llevada a cabo con agua destilada a 20 °C fue más rápida en las muestras deshidratadas a temperaturas más bajas como consecuencia de una mayor porosidad en las mismas. Así mismo, la contracción de volumen observada estuvo entre 71 y 74%. La AA disminuyó en las muestras deshidratadas entre 8 y 20%, y el TPC entre 12 y 30%.

1.5.2. Cebada

La cebada es uno de los cereales más cultivados en el mundo. Según la FAO (2013), la producción mundial de cebada alcanzó unos 145 millones de toneladas en un área cercana a las 70 millones de hectáreas en todo el mundo. La cebada se utiliza principalmente en la producción de harina malteada u hojuelas para productos de panadería y en alimentación animal (Montanuci et al., 2014). Este cereal presenta un alto contenido de compuestos fenólicos y antioxidantes en comparación con otros cereales

como el arroz y el trigo; sin embargo su actividad antioxidante puede reducirse debido a los tratamientos térmicos (secado con aire caliente) a los que se somete habitualmente después de su cosecha (Sharma y Gujral, 2014a). Así mismo, cuando la temperatura de secado excede los 45 °C las propiedades de malteado (germinación) de la cebada se ven afectadas (Markowski et al., 2010).

Aunque el contenido de gluten de la cebada es muy bajo, la harina de cebada se emplea en procesos de panificación, bien sea sola, o mezclada con harina de trigo y/o centeno para dar mayor volumen a la masa (Rieder et al., 2012). Para analizar la relación entre las características de la harina y la calidad del producto de panificación obtenido, se suelen estudiar las características de la masa (mezcla de harina y agua) por medio de métodos reológicos como la alveografía, mixografía y farinografía; o por medio del análisis sensorial del producto obtenido (Kweon et al., 2011).

De entre los parámetros que deben tenerse en cuenta la hora de evaluar el comportamiento de una harina durante la panificación destaca la capacidad de retención de solventes (Duyvejonck et al., 2012). Son varios los factores que inciden sobre este parámetro: tamaño de partícula, calidad y cantidad de gluten, porcentaje de almidón dañado y presencia de fibra, principalmente. Entre los solventes que se emplean para determinar el estado de la harina y así predecir su funcionalidad durante el horneado destacan:

- carbonato de sodio al 5% (p/p en agua), cuya retención está relacionada con el daño ocasionado por el tratamiento térmico sobre el almidón presente en la harina
- sacarosa al 50% (p/p en agua), que presenta un pH neutro y una buena compatibilidad con los pentosanos de la harina. Una de las principales propiedades de los pentosanos es su gran capacidad para absorber agua, por lo que pueden formar soluciones altamente viscosas, que en algunos casos provocan dificultades para eliminar el agua de la masa durante la cocción (Buxsa et al., 2010).
- ácido láctico 5% (p/p en agua), parámetro que hace referencia a la calidad panadera de una harina y se ha relacionado con la calidad y cantidad de proteínas de gluten. Para el caso de la cebada (bajo contenido de gluten) este indicador se

relaciona con la retención provocada por parte de proteínas o almidones presentes en su matriz (Sharma y Gujral, 2014b).

- agua, que suele ser tomado como referencia ya que puede hidratar (hinchamiento) todos los componentes funcionales de la harina: gluten, almidón y pentosanos (Kweon et al., 2008).

Los tratamientos térmicos usados para disminuir la carga microbiológica de las harinas, también pueden emplearse para modificar las propiedades funcionales de la harina y por ende su capacidad de retención de solventes. Van Steertegem et al. (2013) estudiaron el efecto del tratamiento térmico (2 o 5 h a 80 o 100 °C) sobre el perfil de retención de solventes de una harina de trigo y observaron que, en comparación con una muestra control, el tratamiento térmico (5h, 100 °C) provocó un aumento de hasta un 7% en la retención de agua y hasta un 28% en la retención de sacarosa, aunque no se observaron cambios significativos en la retención de carbonato de sodio. La retención de ácido láctico se redujo debido a una reducción en la capacidad de hinchamiento del gluten presente en la harina. Desafortunadamente, la literatura sobre el perfil de retención de solventes en harina de cebada es escasa ya que es un método que en general se ha aplicado a la harina de trigo empleada en la panificación.

1.5.3. Manteca de cacao

Los granos de cacao están compuestos mayoritariamente por manteca de cacao (45-54%), ingrediente muy importante en la industria alimentaria (confitería), cosmética y farmacéutica (Asep et al., 2008). Con su aspecto amarillento, la manteca de cacao se caracteriza por su fragilidad a temperatura ambiente y su rápida y completa fusión cuando alcanza la temperatura corporal (35-36 °C) gracias a un perfil de ácidos grasos cuyos componentes mayoritarios son los ácidos palmítico (24-27%), esteárico (33-35%), oleico (34-37%) y, linoleico (2-4%) (Saldaña et al., 2002). Debido a su composición y propiedades físicas, la red cristalina que presenta la manteca de cacao le confiere al chocolate características únicas de brillo, textura, sabor y fusión (Lipp et al., 2001).

La manteca de cacao obtenida a partir de granos de cacao o de licor de cacao es extraída mediante procesos mecánicos y/o por medio de solventes orgánicos. Ante la creciente preocupación sobre los peligros para la salud que conlleva el uso de solventes

orgánicos durante la obtención de manteca de cacao, la industria alimentaria está optando por tecnologías limpias para su obtención como es el caso de la extracción con CO₂ en condiciones supercríticas (Tan et al., 2008).

Las condiciones de obtención de la manteca de cacao pueden influir sobre sus propiedades físicas y su composición (Wollgast y Anklam, 2000; Kowalska y Sidorczuk, 2007). Autores como Asep et al. (2008) estudiaron la influencia del grado de fermentación, el tostado y el tamaño de partícula del cacao sobre los triglicéridos (TGs) y el perfil de ácidos grasos de la manteca de cacao extraída en condiciones supercríticas (350 bar, 60 °C). Estos autores observaron que en general los TGs mayoritarios fueron el glicerol-1-palmitato-2-oleato-3-estearato, POS (42.52%); glicerol-1,3-diestearato-2-oleato, SOS (28.69%) y glicerol-1,3-dipalmitato-2-oleato, POP (18.98%) y que no hubo diferencias significativas entre las muestras estudiadas; al igual que, tampoco se observaron diferencias significativas en el perfil de ácidos grasos de las distintas muestras siendo los ácidos esteárico (33.70-40.22%), palmítico (28.03-33.07%) y oleico (26.36-30.49%) los componentes mayoritarios. Asep et al. (2013) estudiaron el uso de co-solventes (etanol, isopropanol, acetona) durante la extracción en condiciones supercríticas (350 bar, 60 °C). Estos autores concluyeron que la adición de co-solvente afectaba a la selectividad del CO₂ supercrítico, y, en consecuencia, al inicio de la extracción, los TGs (POP) y los ácidos grasos (palmítico y esteárico) de menor peso molecular eran extraídos más fácilmente que los de mayor peso molecular; sin embargo, a medida que el tiempo de extracción y la concentración de co-solvente aumentaba, la concentración de los TGs (POS, SOS) y los ácidos grasos (oleico y linoleico) de alto peso molecular se incrementó.

Durante la elaboración de chocolate deben controlarse tres procesos físicos: la cristalización de los TGs, incluyendo tamaño, forma y estado polimórfico de los cristales; el desarrollo de la red cristalina; y la reología (Toro-Vazquez et al., 2004). Existen seis polimorfos en que los TGs cristalizan, desde el menos estable, el polimorfo I cuyo punto de fusión es 17 °C, hasta el más estable, el polimorfo VI cuyo punto de fusión es 35 °C (Letourneau et al., 2005). La cantidad relativa de cada uno de estos seis polimorfos condicionará las características del producto final.

El cacao es una gran fuente de compuestos fenólicos. Los más abundantes son los flavonoides presentes en forma de monómeros (catequina y epicatequina) y oligómeros (proantocianinas). El contenido de polifenoles difiere de una variedad de cacao a otra y puede alcanzar hasta el 8% de su peso (en base seca) (Wollgast y Anklam, 2000). Sin embargo, el procesamiento de los granos de cacao induce a una degradación en el contenido de polifenoles totales (TPC) debido a reacciones de oxidación o degradación térmica (Cooper et al., 2008). Autores como Kowalska y Sidoruck (2007) observaron una reducción en el TPC durante la elaboración de chocolate; desde un valor inicial de 2153.3 mg de ácido gálico/100 g en granos de cacao, pasando por 2023.3 mg de ácido gálico/100 g en pasta de cacao; y finalmente disminuyendo hasta 1222.2 mg ácido gálico/100 g en el chocolate negro (sin leche ni azúcar) y 561.2 mg ácido/100 g chocolate blanco (con leche y azúcar). El valor del TPC de la manteca de cacao fue de 8.8 mg ácido gálico/100 g, indicando que durante su obtención no se extraen los compuestos polifenólicos y son retenidos en la matriz sólida del cacao.

1.6. MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN

La modelización matemática de procesos constituye una herramienta básica para nuevos sistemas de producción ya que permite estimar, controlar, predecir y optimizar el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones de operación (Sovová, 2005; Bon et al., 2007).

La modelización de procesos de transformación de materiales biológicos presenta una complejidad adicional debido al carácter heterogéneo, complejo y sensible de los mismos (Chou y Chua, 2001).

En el planteamiento matemático del modelo, una vez determinadas las variables que intervienen en el proceso, deben establecerse las relaciones matemáticas existentes entre las mismas para definir las ecuaciones representativas. Estas relaciones matemáticas pueden ser de carácter empírico o fenomenológico.

Los **modelos empíricos** son obtenidos a través del análisis matemático o estadístico de los datos del proceso, razón por la cual carecen de significado físico. Estos modelos permiten la predicción de las interacciones entre variables, sin embargo no brindan información acerca de las razones por las cuales esto ocurre. Estos modelos pueden

resultar buenas herramientas de cálculo para obtener resultados intermedios como un primer acercamiento en el estudio del proceso. Los **modelos fenomenológicos**, en cambio, son capaces de describir cuantitativamente un proceso particular y son desarrollados a partir de principios físicos, basándose en diferentes hipótesis y consideraciones

En la modelización de un sistema pueden distinguirse dos fases fundamentales: una primera, consistente en la formulación de las ecuaciones matemáticas que se consideran representativas, resolución de las mismas e identificación de los parámetros implicados en el modelo; y, una segunda, de simulación y del comportamiento del sistema mediante el uso del modelo obtenido y validación del mismo (Eim et al., 2012).

i) Fase de formulación y resolución del modelo: pueden diferenciarse, en términos generales, diferentes etapas (Castell, 2014):

- Observación. Primero deben obtenerse todas las observaciones o medidas físicas del sistema para poder definir las variables implicadas y el comportamiento de éstas.
- Formulación de hipótesis. Una vez determinados los factores y las variables que influyen en el proceso, se deben formular hipótesis simplificadoras que faciliten el posterior desarrollo matemático. Dependiendo de las hipótesis admitidas, el nivel de complejidad del modelo será diferente.
- Planteamiento matemático del modelo. A partir de las diferentes hipótesis planteadas, se selecciona la teoría que se considera que describe mejor el proceso y se procede a establecer las relaciones matemáticas que existen entre los diferentes parámetros y definir el conjunto de ecuaciones representativas. Estas relaciones matemáticas pueden ser de carácter mecanicista o empírico.
- Resolución del modelo. El método adoptado para resolver las ecuaciones planteadas dependerá principalmente del grado de complejidad del modelo y del conjunto de condiciones de contorno asumidas.
- Identificación paramétrica. Mediante un método de identificación adecuado, se procede a estimar los valores de los parámetros que se usarán para aplicar el modelo.

ii) Fase de simulación y validación del modelo: una vez se dispone de un modelo y del valor de cada una de sus constantes es necesario evaluar su capacidad para representar el comportamiento del sistema (Castell, 2014):

- Simulación. A partir de las hipótesis consideradas y de las ecuaciones matemáticas establecidas con los parámetros identificados, se aplica el modelo para simular el proceso en las condiciones de operación para las cuales haya sido definido.
- Validación. La validación de un modelo puede llevarse a cabo de diferentes formas. En general la evaluación de un modelo suele realizarse comparando los valores experimentales y calculados de forma gráfica o matemática. Además, es recomendable evaluar la fiabilidad y la capacidad del modelo para reproducir resultados experimentales correspondientes a experimentos realizados en condiciones diferentes de las que se utilizaron para la calibración del modelo. De esta forma, se comprueba la validez de las hipótesis admitidas y de las relaciones establecidas.

1.6.1. Modelización de las isotermas de sorción

En la bibliografía se proponen numerosos modelos matemáticos que describen las isotermas de sorción de diferentes productos agroalimentarios. Cada uno de los modelos que se proponen, empíricos, semiempíricos o teóricos, pretenden establecer la relación de equilibrio entre el contenido de humedad en un alimento y su actividad de agua (Kaya et al., 2007). Sin embargo, debido a la heterogeneidad de los alimentos (al estar formados por distintos componentes en diferentes concentraciones y con propiedades higroscópicas diferentes), la aplicación de modelos válidos en todo el intervalo de actividad de agua es limitada. Por ello, en la bibliografía se presentan multitud de modelos diferentes para la descripción de las isotermas de equilibrio de un alimento, válidos en un determinado intervalo de actividad de agua (García-Pérez et al., 2008). En general, el criterio utilizado para la selección del modelo de isoterma de sorción más apropiado para cada tipo de alimento es la concordancia entre los resultados experimentales y los calculados con el modelo, aunque también debe de tenerse en cuenta el grado de complejidad del mismo.

Uno de los modelos más ampliamente utilizados es el modelo de GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer). El modelo de GAB es un modelo teórico en el que los parámetros tienen sentido físico, y cuyas constantes son parámetros relacionados con la entalpía de sorción y la temperatura. El modelo de GAB viene descrito por la ecuación [1.6]:

$$W_e = \frac{W_m C_g K_g a_w}{(1 - K_g a_w)[1 + (C_g - 1)K_g a_w]} \quad [1.6]$$

Asumiendo que los estados de las moléculas de agua en la segunda capa y en las superiores son los mismos, pero diferentes del estado líquido, el modelo de GAB introduce un segundo estado de sorción bien diferenciado para las moléculas de agua, lo que aporta un grado de libertad adicional (la constante K_g). La constante de Guggenheim (C_g) está relacionada con la diferencia de potencial químico en las capas superiores y en la monocapa (Krokida et al., 2003), mientras que K_g está relacionado con dicha diferencia en el estado líquido puro del sorbato y en las capas superiores. Así pues, el parámetro K_g es, prácticamente sin excepción, cercano pero menor que la unidad. Este hecho constituye una característica definitiva de esta isoterma. El modelo de GAB puede describir la variación de la actividad de agua con la temperatura, debido a que C_g , K_g y W_m suelen considerarse funciones exponenciales de la inversa de la temperatura absoluta como puede observarse en las ecuaciones [1.7]-[1.9] (Simal et al., 2007):

$$C_g = C_{g0} e^{\left(\frac{\Delta H_1}{RT}\right)} \quad [1.7]$$

$$K_g = K_{g0} e^{\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right)} \quad [1.8]$$

$$W_m = W_{m0} e^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad [1.9]$$

De acuerdo con la bibliografía, la ecuación de GAB es uno de los modelos que mejor representa los resultados experimentales de sorción en alimentos, además, es aplicable a un intervalo de actividad de agua más amplio que la mayoría de modelos, entre 0,05 y 0,95 en diferentes productos, como por ejemplo patatas (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004), banana (Baini y Langrish, 2007), piña (Simal et al., 2007), manzanas (Krokida et al., 2000;

Vega-Gálvez et al., 2008), pimiento rojo (Di Scala y Crapiste, 2008), uvas (Fabra et al., 2009), mango (Váquiro et al., 2009), zanahoria (Eim et al., 2011), entre otros.

1.6.2. Modelización de las cinéticas de secado

En la modelización de un proceso de secado se pueden distinguir las siguientes etapas:

La **identificación de los fenómenos controlantes** constituye el primer paso de cara a abordar la modelización del proceso. En primer lugar se debe identificar si la velocidad del proceso está controlada por la transferencia de calor o de materia, o ambas (García, 2007). Cuando ambos fenómenos sean significativos, el modelo deberá incluir ecuaciones que consideren la transferencia simultánea. Si se asume que la velocidad del proceso de secado está controlada por el proceso de transferencia de materia, también hay que especificar si la resistencia controlante de este proceso se localiza principalmente en una de las fases, en la fase gaseosa (resistencia externa) o en el interior del sólido (resistencia interna), o ambas resistencias son de orden similar.

Planteamiento matemático del modelo. Una vez seleccionada la teoría que se utilizará para describir el proceso de secado, el siguiente paso es la obtención de las ecuaciones matemáticas que describirán el proceso:

- Ecuaciones de balance. Representativas de las leyes naturales de conservación.
- Ecuaciones constitutivas. Expresan los flujos del sistema con las correspondientes fuerzas impulsoras.
- Relaciones de equilibrio.

Durante la obtención de las ecuaciones matemáticas representativas del proceso, frecuentemente se asumen una serie de hipótesis simplificadoras que pueden estar relacionadas con la homogeneidad e isotropía del sólido, o con la contracción de volumen que éste experimenta durante el secado.

Determinación de propiedades físicas inherentes al material que se seca, como la actividad de agua, la difusividad, o al aire de secado, como las propiedades del aire húmedo, las cuales se requieren para la solución del modelo y deben ser identificadas de forma experimental, estimadas mediante modelos predictivos o encontrarse disponibles en la bibliografía.

Resolución de ecuaciones matemáticas. El grado de complejidad del método empleado en la resolución del modelo matemático planteado depende en gran medida del conjunto de condiciones de contorno asumidas. En función del objetivo de la modelización se pueden plantear modelos con diferentes grados de complejidad en su resolución (Simal et al., 2005). Según las ecuaciones planteadas se podrán utilizar métodos de resolución analíticos como el método de separación de variables (Castell-Palou y Simal, 2011) por el contrario en algunas ocasiones hay que recurrir a métodos de resolución numéricos como el de diferencias finitas (Garau et al., 2006) o el de elementos finitos (Váquiro et al., 2009).

Validación del modelo. Una vez resuelto el modelo, es necesario llevar a cabo su validación de cara a mostrar su fiabilidad (Castell-Palou et al., 2011). Una manera de validar el modelo es evaluar los resultados obtenidos bajo otras condiciones experimentales, diferentes a las utilizadas en su obtención, para ver la capacidad de ajuste del modelo en dichas condiciones.

1.6.2.1. Modelo difusivo

A pesar de la complejidad de los mecanismos de transferencia de materia que tienen lugar durante el secado de alimentos, muchos investigadores consideran que el movimiento del agua en el interior del sólido tiene lugar principalmente por difusión líquida. La difusión es un mecanismo de transporte de materia basado en movimientos moleculares, es frecuente considerar que la transferencia de materia durante el período de secado con velocidad decreciente sigue un mecanismo difusivo, (ya que el fenómeno difusivo es el predominante), y que puede describirse correctamente mediante la segunda Ley de Fick, combinada con el balance microscópico de materia [1.10] (García-Pérez et al., 2006; Kaya et al., 2007).

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} = \nabla(D_e \nabla W_l) \quad [1.10]$$

A partir de dicha ecuación, se pueden obtener modelos difusivos con diferente grado de complejidad según se consideren o no los siguientes aspectos:

- Influencia de la temperatura y humedad sobre la difusividad (Garau et al., 2006; Vázquez et al., 2009; Castell-Palou et al., 2012).
- Variación de la contracción de volumen durante el secado (Ruiz-López y García-Alvarado, 2007; Janjai et al., 2008; Santacatalina et al., 2014).
- Resistencia externa a la transferencia de materia (Berruti et al., 2009; Eim et al., 2013; Santacatalina et al., 2014).

Influencia de la temperatura sobre la difusividad. El coeficiente de difusión efectivo (D_e) es una característica del material que, en general, se suele considerar como función de la temperatura (Di Scala y Crapiste, 2008), aunque existen otros factores que pueden influir en mayor o menor medida en esta propiedad.

El aumento de la temperatura provoca mayor movilidad del agua lo que conlleva un aumento de la difusividad efectiva, disminuyendo la resistencia interna a la transferencia de materia. El efecto de la temperatura sobre la difusividad se ha descrito en la bibliografía de diferentes formas. Una de las más utilizadas, se basa en la expresión de Arrhenius. Esta ecuación está caracterizada por incluir una energía de activación (E_a), propia de cada producto (Baini y Langrish, 2007):

$$D_e = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{\Re T}\right)} \quad [1.11]$$

siendo T la temperatura, D_0 el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, y \Re la constante universal de los gases.

En los casos en que el transporte de calor es muy rápido en comparación con la transferencia de materia, se admite que el sólido alcanza rápidamente la temperatura del aire de secado. De este modo, es habitual considerar que el coeficiente de difusión efectivo es dependiente de la temperatura del aire de secado (Srikiatden y Roberts, 2008).

Influencia del contenido de humedad sobre la difusividad. Diferentes autores proponen, además de la dependencia del coeficiente de difusión efectivo con la temperatura de secado, la dependencia de D_e con otros parámetros, como el contenido en humedad inicial del sólido, el contenido en humedad puntual o la velocidad del aire de

secado, entre otros (Eim et al., 2012; Vega-Gálvez et al., 2012). Son numerosas las referencias bibliográficas en las que se ha demostrado que, en materiales biológicos, el coeficiente de difusión del agua es un parámetro que varía sensiblemente con el contenido en humedad, si bien, la relación entre ellos no está claramente determinada (Garau et al., 2006; Váquiro et al., 2009).

En la bibliografía, la forma más habitual de introducir el efecto del contenido de humedad sobre la difusividad efectiva es considerando que el término de la energía de activación (E_a) o el factor pre-exponencial (D_0), de la ecuación de Arrhenius, son función del contenido en humedad (Garau et al., 2006; Castell-Palou et al., 2012), algunos ejemplos se muestran a continuación en las ecuaciones **[1.12]** y **[1.13]**, respectivamente:

$$D_e = D_1 e^{\left[\frac{D_2}{(T+273.16)} W^{D_3} \right]} \quad \mathbf{[1.12]}$$

$$D_e = D_1 e^{[D_2 W]} e^{\left[\frac{D_3}{(T+273.16)} \right]} \quad \mathbf{[1.13]}$$

donde D_1 , D_2 y D_3 son los parámetros de ajuste de dichos modelos.

Para la resolución del balance microscópico de materia **[1.10]** deben asumirse una serie de hipótesis, que incluyen las condiciones iniciales y las condiciones de contorno, dando lugar a distintos niveles de complejidad dependiendo de las hipótesis admitidas. La complejidad del modelo depende del uso que se quiera hacer del mismo, un modelo puede ser diseñado para describir un comportamiento a nivel microscópico o macroscópico y cuanto más detallada sea la descripción mayor será su complejidad (Garau, 2008).

Para la mayor parte de las aplicaciones industriales, las ecuaciones diferenciales representativas del proceso, son modelos difusivos sencillos cuya solución analítica es factible y generalmente conocida. Sin embargo, cuando la complejidad del modelo es mayor, la combinación de las ecuaciones diferenciales correspondientes a los balances de materia da lugar a sistemas de ecuaciones diferenciales que no pueden resolverse de forma analítica. Algunos de los motivos por los cuales las ecuaciones diferenciales no pueden resolverse de forma analítica son los siguientes:

- Cuando la difusividad efectiva es variable y dependiente del contenido en humedad del sólido, de sus propiedades estructurales o de la velocidad del aire de secado.
- Cuando la geometría del producto que se deshidrata sea compleja.
- Cuando los límites de integración sean variables, caso que se da cuando se considera la contracción y/o deformación del sólido durante el proceso.

En algunos casos además, varias de estas limitaciones pueden coincidir en un mismo problema. En estos casos, es necesario el uso de métodos numéricos de resolución, tales como los de elementos finitos o de diferencias finitas.

Cuando la geometría del sólido es sencilla (lámina, cubo, esfera o cilindro), no se presenta variación de volumen durante el secado, y la difusividad efectiva es constante o depende únicamente de la temperatura del aire de secado, uno de los métodos más utilizados para resolver analíticamente las ecuaciones diferenciales es el **método de separación de variables** (Crank, 1980). Este método ha sido habitualmente utilizado en la bibliografía para resolver modelos matemáticos representativos de las curvas de secado de diferentes productos vegetales como, por ejemplo, paralelepípedos de piel de naranja (García-Noguera et al., 2010), cubos de manzana (Santacatalina et al., 2014), cilindros de zanahoria (Eim et al., 2013), semiesferas de albaricoque (Bon et al., 2007), entre otros.

El **método de elementos finitos** es una herramienta de análisis muy potente. Se basa en que una variable continua puede ser aproximada a un modelo discreto compuesto por un conjunto de funciones continuas definidas sobre un número finito de dominios. Consiste en la división de un sólido continuo en un conjunto de pequeños elementos interconectados por una serie de nodos o puntos representativos de las propiedades de cada uno de los elementos. Las ecuaciones que rigen el comportamiento del continuo regirán también el del elemento. De esta forma se consigue pasar de un sistema continuo (infinitos grados de libertad), que se rige por una ecuación diferencial o un sistema de ecuaciones diferenciales, a un sistema con un número de grados de libertad finito cuyo comportamiento se modeliza mediante un sistema de ecuaciones, lineales o no (Janjai et al., 2008; Vázquez et al., 2009).

El **método de diferencias finitas** se basa en la aproximación por diferencias a la derivada en un punto. Utiliza un tiempo de cálculo mayor que el método de elementos

finitos, sin embargo es fácilmente aplicable a cuerpos con geometría regular. Muchos de los sólidos que se someten a un proceso de secado previamente son troceados, adoptando una forma geométrica regular, determinada por el molde del equipo cortante. Por este motivo, este método ha sido ampliamente utilizado para resolver problemas de transferencia de materia con condiciones de contorno móviles (Garau et al., 2006; Park et al., 2007; Ozuna et al., 2011).

1.6.3. Modelización de las cinéticas de extracción

Una posibilidad de abordar matemáticamente la modelización de las cinéticas de extracción es recurrir a modelos empíricos utilizados habitualmente en procesos de transferencia de materia (Papamichail et al., 2000).

El modelo de Weibull [1.14] está basado en una función probabilística utilizada para predecir el comportamiento de sistemas complejos variantes (Cunha et al., 1998). En tecnología de alimentos, el modelo de Weibull ha sido utilizado para describir procesos de degradación, ya sea de inactivación enzimática (Chen et al., 2013), crecimiento y supervivencia de microorganismos (Lee et al., 2013) y/o degradación química de los atributos de un producto (Eim et al., 2013). No obstante, también se ha aplicado satisfactoriamente a cinéticas de secado y de rehidratación (Zura-Bravo et al., 2013), y más recientemente en procesos de extracción (González-Centeno et al., 2014).

$$Y = Y_{\max} \left[1 - \exp^{-\left(\frac{t}{\beta}\right)^\alpha} \right] \quad [1.14]$$

El modelo de Weibull consiste en una ecuación exponencial donde los términos Y y Y_{\max} representan el rendimiento de la extracción a los tiempos t y t_{\max} , respectivamente. El parámetro α es el factor de forma (adimensional) que determina la forma de la curva (creciente o decreciente) y es característico del material, que se asimila como un índice de su comportamiento durante el proceso (Sturzoiu et al., 2011). Cuanto menor es su valor, mayores velocidades de extracción se obtienen en la etapa inicial del proceso. Si dicho parámetro es igual a la unidad, el modelo presenta una cinética de primer orden (González-Centeno et al., 2014). El parámetro β está relacionado con la cinética del proceso, presentando una relación inversa con la constante de velocidad del

mismo (Blasco et al., 2006). En él quedan englobados los efectos de variables como temperatura, caudal de CO₂ o tamaño de partícula entre otros.

1.7. CONCLUSIONES

La intensificación de procesos consiste en la mejora de tecnologías tradicionales y/o el desarrollo de nuevas técnicas que lleven a una mayor producción, una reducción del equipamiento industrial (principal y auxiliar), menor consumo de energía y producción de residuos, un incremento en la calidad del producto o en la seguridad del proceso; por tanto, la intensificación de procesos ofrece tecnologías sostenibles.

El secado convectivo es una de las operaciones más utilizadas en tecnología de alimentos, sin embargo, es una de las actividades industriales que generan mayor consumo energético y, por ende, un impacto ambiental considerable, al mismo tiempo que influye sobre la calidad nutricional y organoléptica de los productos deshidratados. En esta Tesis Doctoral, el análisis de las variables involucradas en el secado de materiales biológicos, simulación del proceso y la calidad de los productos deshidratados se aborda en los artículos: ***VALIDATION OF A DIFFUSION MODEL USING MOISTURE PROFILES MEASURED BY MEANS OF TD-NMR IN APPLES (*Malus Domestica*)***^[1] y ***EFFECTS OF THE DRYING CONDITIONS ON THE DRYING CURVES AND THE SOLVENT RETENTION CAPACITY OF BARLEY GROATS***^[2].

La extracción de compuestos naturales es una de las aplicaciones más usadas de los fluidos supercríticos, siendo el CO₂ es el fluido supercrítico más utilizado debido a que es no tóxico, no inflamable, no corrosivo, incoloro, no es costoso, se elimina fácilmente y no deja residuos.

Tanto el secado convectivo como la extracción con fluidos supercríticos son dos procesos susceptibles de ser intensificados ya que se pueden mejorar no solo las cinéticas de ambos procesos sino además la calidad del producto final. Dentro de las alternativas para llevar a cabo la intensificación se encuentra el uso de los ultrasonidos de potencia.

Los ultrasonidos de potencia pueden influir en los procesos de transferencia de materia permitiendo una aceleración de la eliminación del agua en el secado convectivo o incrementado la velocidad y/o el rendimiento de la extracción en condiciones supercríticas, y así como modificar la calidad del producto final. Sin embargo, estos

efectos difieren según las condiciones (temperatura, presión, tiempo, potencia acústica) y el medio en que se aplican.

En esta Tesis Doctoral, la intensificación del proceso de secado mediante la aplicación de ultrasonidos durante un tratamiento por inmersión previo se aborda en el artículo: **INTENSIFICATION OF PREDRYING TREATMENTS BY MEANS OF ULTRASONIC ASSISTANCE: EFFECTS ON WATER MOBILITY, PPO ACTIVITY, MICROSTRUCTURE, AND DRYING KINETICS OF APPLE** ^[3], y durante el proceso de secado en el artículo: **INFLUENCE OF POWER ULTRASOUND APPLICATION ON DRYING KINETICS OF APPLE AND ITS ANTIOXIDANT AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES** ^[4]. Mientras que la intensificación del proceso de extracción en condiciones supercríticas mediante ultrasonidos de potencia se aborda en el artículo: **ACOUSTICALLY ASSISTED SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF COCOA BUTTER: EFFECTS ON KINETICS AND QUALITY** ^[5].

La modelización y simulación de procesos son herramientas necesarias para estudiar en profundidad el proceso de secado convectivo y la extracción en condiciones supercríticas, con el propósito de controlar y optimizar el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones de operación.

^[1] Rodríguez, Ó., Eim, V. S., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (2013). *Food and Bioprocess Technology*, 6(2), 542-552. doi: 10.1007/s11947-011-0711-7

^[2] Rodríguez Ó, Krempsi-Smejda, M., Simal, S., Zbicinski. In *Proceedings of the 19th International Drying Symposium*. Lyon, Francia, Agosto 24-27, 2014. ISBN: 978-2-7598-1631-6

^[3] Rodríguez, Ó, Llabrés P.J., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. *Food and Bioprocess Technology*, IN PRESS. doi: 10.1007/s11947-014-1424-5

^[4] Rodríguez, Ó., Santacatalina, J. V., Simal, S., Garcia-Perez, J. V., Femenia, A., Rosselló, C. (2014). *Journal of Food Engineering*, 129, 21-29. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.01.001

^[5] Rodríguez, Ó., Ortuño, C., Simal, S., Benedito, J., Femenia, A., Rosselló, C. (2014). *The Journal of Supercritical Fluids*, 94(0), 30-37. doi: 10.1016/j.supflu.2014.06.017

2. OBJETIVOS Y ALCANCE

Este estudio se encuentra enmarcado dentro de la línea de investigación en Ingeniería Agroalimentaria desarrollada en el área de Ingeniería Química de la Universidad de les Illes Balears, conjuntamente con el Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios de la Universidad Politécnica de Valencia (España) y el grupo de investigación en Ingeniería de Procesos y Ambiente de la Universidad Tecnológica de Łódź, (Polonia), y relacionada con la intensificación de procesos de transferencia de materia y el estudio de sus implicaciones sobre la calidad del producto.

Tal y como se desprende de la revisión bibliográfica realizada, tanto el secado convectivo como la extracción con fluidos supercríticos son operaciones muy utilizadas por la industria alimentaria, pero que presentan ciertas limitaciones. Entre éstas, cabe destacar la baja velocidad del proceso que repercute sobre su eficacia y sobre la calidad nutricional y organoléptica de los productos.

Entre las técnicas descritas en la bibliografía que se pueden utilizar para aumentar la velocidad de secado y de extracción, se encuentran los ultrasonidos de potencia. Una de las características de esta tecnología es que no produce un calentamiento significativo del material, lo que favorece su aplicación al secado de materiales sensibles al calor o a procesos de secado a bajas temperaturas, y su capacidad para incrementar el rendimiento de la extracción en condiciones supercríticas.

El principal objetivo de este trabajo consistió en estudiar la intensificación mediante la aplicación de ultrasonidos de potencia, de dos procesos de transferencia de materia el secado convectivo y la extracción en condiciones supercríticas, con el propósito de mejorar las cinéticas y preservar la calidad del producto final obtenido.

Para la consecución de este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos particulares.

- Evaluar la utilidad de la Resonancia magnética nuclear de campo bajo para la medida de la distribución de la humedad en el interior de una matriz sólida durante el secado convectivo. Viabilidad del uso de perfiles de humedad para la validación de modelos de simulación.
- Evaluar el efecto de las condiciones de secado a bajas temperaturas sobre las cinéticas de secado de granos de cebada y sobre la capacidad de retención de solventes.

- Evaluar la influencia de la aplicación de ultrasonidos de potencia
 - En tratamientos previos al secado convectivo. Estudio de sus efectos sobre la movilidad del agua, la inactivación enzimática de la polifenoloxidasas, la microestructura y la cinética de secado.
 - En procesos de secado convectivo. Estudio de sus efectos sobre las curvas de secado y la calidad del producto final.
 - En proceso de extracción con fluidos supercríticos. Evaluación de los efectos de la potencia ultrasónica y la presión de trabajo sobre la cinética de extracción, y la calidad del producto extraído.

De acuerdo con estos objetivos planteados, se presentan a continuación la metodología propuesta, los trabajos publicados así como las conclusiones de los estudios realizados y las recomendaciones planteadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIA PRIMA

3.1.1. Manzana

En este estudio se emplearon dos variedades de manzana: *Golden delicious* y *Granny smith*, que se adquirieron en un mercado local de Palma de Mallorca (España), se escogieron de acuerdo a la uniformidad de su color y la regularidad de su tamaño y peso (Figura 3.1) y se almacenaron en condiciones de refrigeración (4 ± 1 °C) hasta un máximo de 5 días antes de su utilización.



Figura 3.1. Materia prima: manzanas Golden delicious (izquierda) y Granny smith (derecha)

El contenido de sólidos solubles de las manzanas medidos como °Brix a 20 °C fue de $11.0\pm 0.5\%$ para la manzana *Golden delicious* y $11.6\pm 0.1\%$ para la manzana *Granny smith*. Para llevar a cabo los experimentos, las manzanas se lavaron, se retiró la piel y el corazón y se cortaron en diferentes geometrías dependiendo del experimento a realizar (Figura 3.2)

- en paralelepípedos de 0.01x0.01x0.02 cm (A)
- en cubos de 0.01 m de lado (B)
- en paralelepípedos de 0.019x0.019x0.005 m (C) y 0.038x0.038x0.05 m (D).

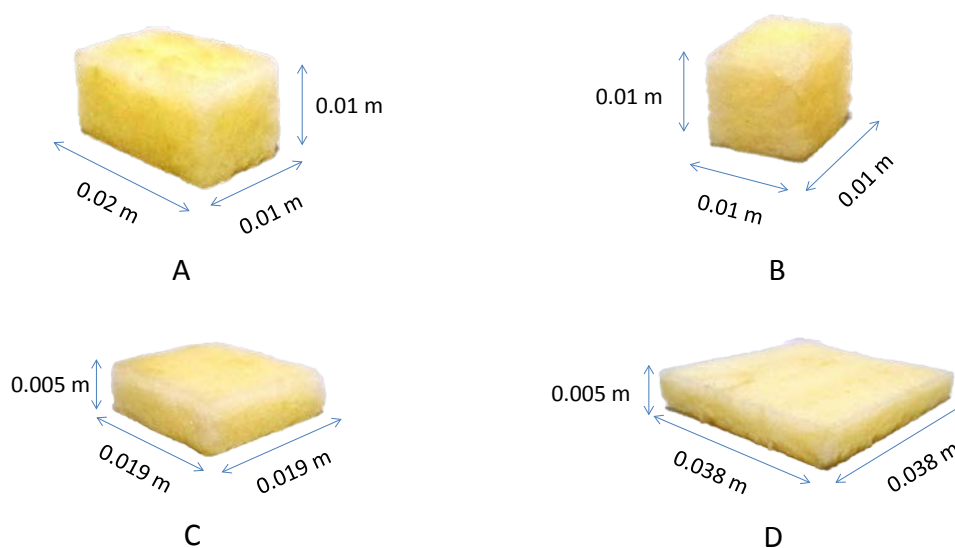


Figura 3.2 Muestras de manzana cortada según las diferentes geometrías empleadas en el estudio.

3.1.2. Cebada

Los granos de cebada (*Hordeum vulgare*) (Figura 3.3) se adquirieron en un mercado local de Łódź (Polonia) y se conservaron a temperatura ambiente (15 ± 1 °C) hasta su uso. Los granos de cebada fueron de pequeñas dimensiones, siendo sus diámetros máximo y mínimo de 0.006 ± 0.002 y 0.003 ± 0.001 m, respectivamente. Para la realización de los experimentos de secado con aire frío los granos de cebada se hidrataron previamente con agua caliente hasta alcanzar un contenido de humedad de 0.89 ± 0.1 kg agua/kg ss.



Figura 3.3. Materia prima: Granos de cebada

3.1.3. Cacao

Los granos de cacao (*Theobroma cacao*) sin fermentar ni tostar originarios de Costa de Marfil se adquirieron en la empresa Natra S.A (Madrid, España) (Figura 3.4). Se almacenaron en bolsas de plástico a 4 ± 1 °C durante un período máximo de 7 días hasta su uso. Antes de llevar a cabo los experimentos, los granos se trituraron con ayuda de un molino KSM2 (Braun, México) y posteriormente se tamizaron con un tamiz de acero inoxidable (Filtrá, España) seleccionando un tamaño de partícula comprendido entre 2 y 3 mm



Figura 3.4. Materia prima: Granos de cacao triturados.

3.2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

3.2.1. Secadero convectivo con aire caliente

Los experimentos de secado convectivo con aire caliente se llevaron a cabo en un secadero convectivo vertical a escala de laboratorio (Figura 3.5) ubicado en los laboratorios del área de Ingeniería Química de la Universidad de les Illes Balears, y que consta de los siguientes componentes:

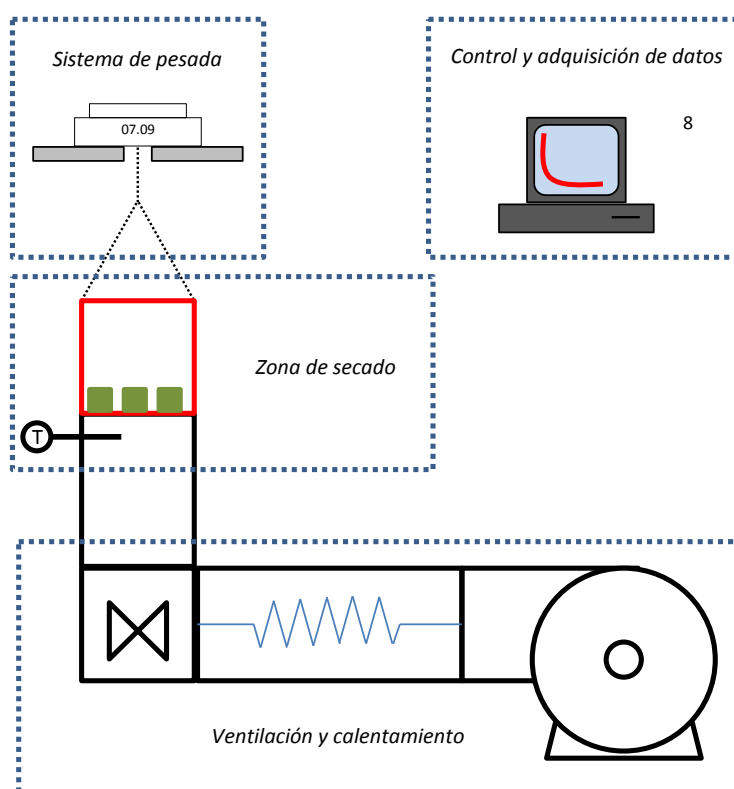


Figura 3.5. Secadero convectivo con aire caliente. Universidad de les Illes Balears

Sistema de ventilación y calefacción: Una soplante centrífuga de media presión COT-100 (Soler & Palou, España) impulsa el aire de secado a través del sistema de calefacción hasta la canastilla portamuestras. El sistema de calefacción consta de una resistencia eléctrica de 3000 W y 220 V que calienta el aire a su paso por la misma, un sensor de temperatura PT100, que conectado a un controlador de proceso Sysmac CQM1 (ONROM, España) mide y digitaliza el valor de la temperatura del aire. La velocidad del aire se mide con un anemómetro digital DTA 4000 (Tekkal, Italia). El aire de secado, impulsado por la soplante a través del sistema de calefacción, es conducido hacia la muestra por medio de una válvula de dos vías

Zona de secado: La muestra se sitúa en el interior de la canastilla portamuestras de tal modo que no haya contacto entre las partículas y constituyendo una monocapa. El aire caliente atraviesa de manera perpendicular la superficie interior de la canastilla portamuestras durante el proceso.

Sistema de pesada: La pesada se realiza con un sistema automatizado de adquisición de datos mediante una balanza digital C-6200CBC (COBOS, España).

Sistema de control y adquisición de datos: El control del secadero se lleva a cabo mediante una aplicación informática programada en LabView® (National Instruments, Estados Unidos). La aplicación permite establecer las condiciones de operación del secadero convectivo, mediante la selección de los valores de consigna de las variables (temperatura y velocidad de aire), el intervalo de tiempo inicial entre pesadas y los criterios de finalización de operación, que pueden ser, el tiempo de secado o la pérdida de peso de la muestra. Se ha diseñado un sistema de comunicación ordenador-cuadro de control del secadero- instrumentación por medio de una tarjeta con conexión USB de adquisición de datos NI USB-6525 (National Instruments, Estados Unidos). Mediante un puerto RS232 se establece la comunicación entre el ordenador y la balanza. La temperatura y la humedad relativa del aire ambiente se registraron mediante un sensor TG 80 (Galltec+mela, Alemania) conectado a un controlador Sysmac CQM1 (ONROM, España).

3.2.2. Secadero convectivo con aire frío

Los experimentos de liofilización a presión atmosférica así como los de secado convectivo con aire frío se llevaron a cabo en la instalación piloto, que se diseñó y construyó en la Facultad de Ingeniería de Procesos y Ambiente de la Universidad Tecnológica de Łódź, Polonia, con la posibilidad de trabajar en lecho fluidizado y lecho fijo. La instalación, que se muestra en la Figura 3.6, consta de las siguientes partes:

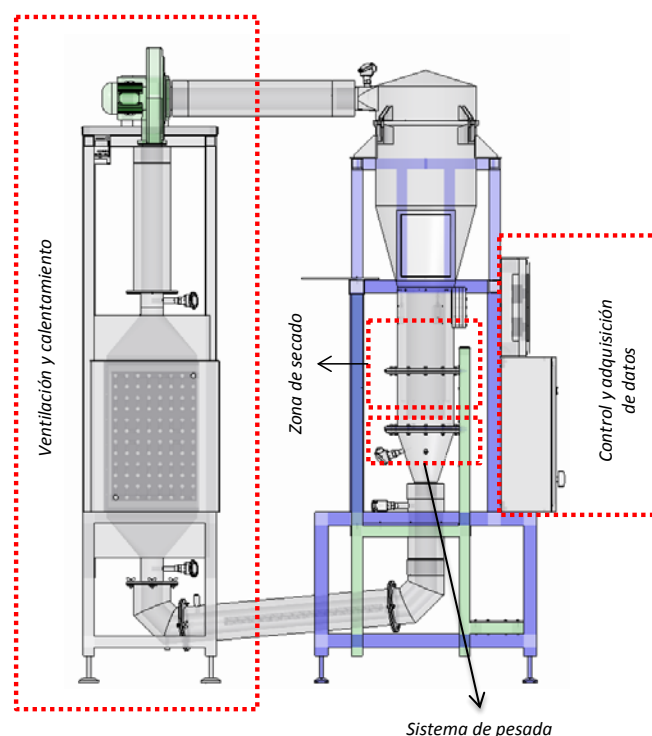


Figura 3.6. Secadero convectivo con aire frío. Universidad Tecnológica de Lódz

Sistema de ventilación y adecuación del aire: Un ventilador impulsa el aire de secado a través primero de un intercambiador de calor basado en un sistema glicol/aire donde se enfría y deshumidifica. Posteriormente, el aire seco y frío fluye a través de las resistencias eléctricas donde se reduce su humedad relativa y alcanza la temperatura de consigna antes de ser dirigido a la cámara de secado.

Zona de secado: El aire de secado atraviesa de manera perpendicular la cámara de secado de 0.25 m de diámetro. En su interior se introduce una canastilla portamuestras de 0.50 m de altura y 0.18 m de diámetro.

Sistema de pesada: La pesada se realiza con un sistema compuesto por tres balanzas tensométricas KM202 (Megatron, Alemania) accionadas de manera neumática.

Sistema de control y adquisición de datos: El control del proceso de secado se lleva a cabo mediante un sistema autónomo de medición I/O (National Instruments, Estados Unidos). Se miden la temperatura y humedad relativa de entrada y salida del aire de secado, además de la pérdida de peso del material durante el tiempo de proceso.

3.2.3. Secadero convectivo con aire caliente asistido acústicamente

Los experimentos de secado asistido por ultrasonidos se llevaron a cabo en el secadero convectivo a escala de laboratorio asistido acústicamente que se muestra en la Figura 3.7, y que está ubicado en los laboratorios del grupo Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) de la Universidad Politécnica de Valencia. Su configuración es análoga a la del descrito en el apartado 3.2.1, tanto en estructura como en funcionamiento; sin embargo, su principal diferencia radica en la inclusión del sistema de aplicación de ultrasonidos en la cámara de secado que se describe a continuación.

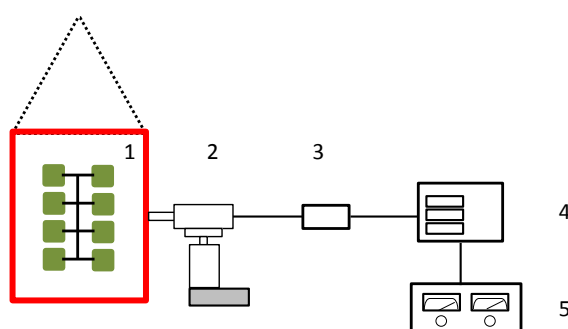


Figura 3.7. Zona de secado asistida acústicamente.

Zona de secado asistida acústicamente: El aire de secado atraviesa de manera perpendicular la cámara de secado (1), que consiste en un cilindro de aluminio (diámetro interno 10 cm, altura 30 cm y espesor de la pared 1 cm) sobre el cual se aplican los ultrasonidos de potencia. La muestra se ubicó dentro del cilindro usando un sistema de árbol, que permitió asegurar que cada partícula era afectada de igual manera por el aire de secado y por la onda acústica.

El cilindro vibrante es excitado por un vibrador compuesto por un transductor tipo sándwich (21.8 kHz) (2) y un amplificador mecánico descrito por García (2007). El sistema es capaz de generar un campo ultrasónico de alta intensidad con una presión sonora media de 154.3 dB. El generador ultrasónico de potencia (5), (Instituto de Acústica, CSIC, España) genera la señal eléctrica a la frecuencia de trabajo y de amplificarla. El adaptador de impedancias (Instituto de Acústica, CSIC, España) permite la optimización eléctrica del sistema ya que adapta la impedancia de salida del generador a la del sistema de aplicación ultrasónico (3). Este adaptador consta de un transformador con una impedancia de entrada de 50 Ω e impedancia variable entre 200 y 500 Ω , además de una

inductancia con salida variable entre 5 y 9 mH para compensarla capacidad interelectrónica del prototipo ultrasónico. Los parámetros de señal son controlados mediante un medidor de potencia WT210 (Yokogama, Japón) (4), potencia: 0-75W, voltaje: 0-50 V, fase: 10 °, intensidad: 0-1.55 A.

Como se ha indicado, el cilindro vibrante constituye la nueva cámara de secado. El seguimiento de la evolución del peso de la muestra durante las experiencias de secado se llevó a cabo introduciendo un nuevo sistema neumático para la elevación del sistema ultrasónico durante la pesada, y de esta manera independizarlo de la balanza PM4000, (Mettler Toledo, España).

3.2.4. Equipo de extracción mediante fluidos supercríticos asistido acústicamente

Para la ejecución de las pruebas de extracción en condiciones supercríticas se utilizó un equipo SC-CO₂ diseñado y construido por el grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios (ASPA) de la Universidad Politécnica de Valencia y ubicado en los laboratorios de dicho grupo de investigación. Como puede apreciarse en la Figura 3.8 consta de las siguientes partes:

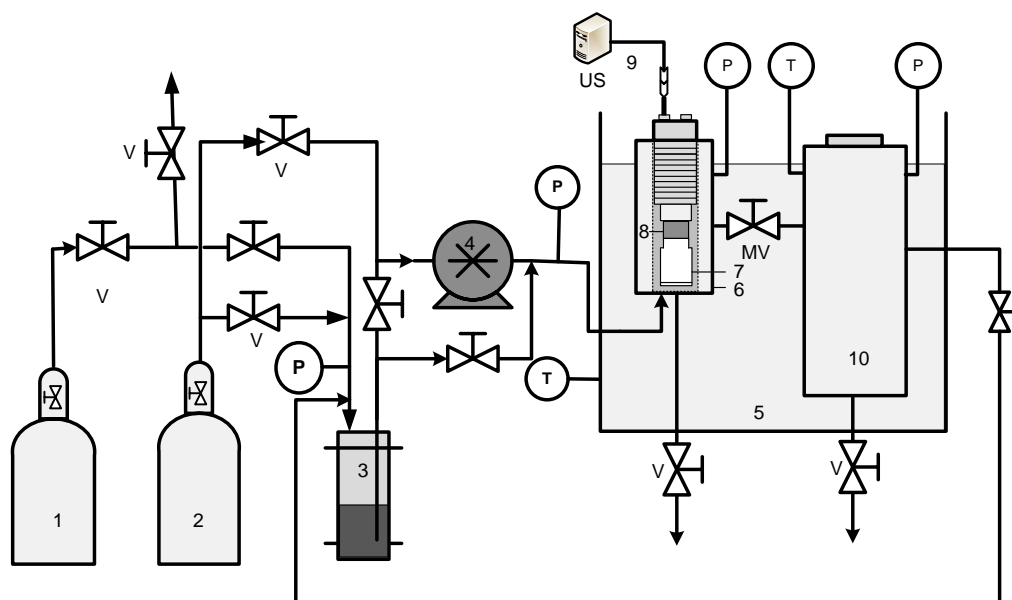


Figura 3.8. Equipo de extracción con CO₂ en condiciones supercríticas. Universidad Politécnica de Valencia

Sistema de tanques: Los tanques de N₂ (9.5 m³) (1) y CO₂ (37.5 kg) (2) se adquirieron a la empresa de gases industriales Linde (Barcelona, España). La reserva de CO₂ (3)

consiste en un depósito de acero inoxidable tipo 316 de 250 mL situado en el interior de un congelador que se mantiene a -18 ± 3 °C. Este depósito está conectado a la bala de CO₂ y mantiene en su interior el CO₂ en estado líquido para ser correctamente absorbido por la bomba, y posteriormente inyectado al depósito de tratamiento, donde alcanza el estado supercrítico.

Sistema de bombeo: El sistema de bombeo (4) consiste en dos bombas de jeringa, de 103 mL cada una, de alta presión y precisión Teledyne ISCO (VERTEX Technics, España) (Figura 3.9) conectadas a un controlador incorporado al equipo. La bomba de doble jeringa opera en continuo de manera que, mientras un cilindro carga CO₂, el otro lo inyecta y así consecutivamente. La bomba se encarga de absorber el CO₂ desde la reserva de CO₂ a -18 °C y de inyectarlo al extractor (50 mL/min) hasta alcanzar la presión requerida.



Figura 3.9. Bomba de doble jeringa de alta presión y precisión ISCO

Extractor y separador: El extractor (6) tiene una capacidad de 0.25 L y el separador (10) de 0.5 L, y se encuentran inmersos en un baño termostático de agua (5) para mantener la temperatura del proceso constante, lo cual se consigue mediante una resistencia eléctrica sumergible (1500 W-230 V, Ref. 131 CFOR) hasta alcanzar la temperatura deseada en el depósito de tratamiento (temperatura máxima 70 °C). La presión máxima que puede alcanzar el equipo es de 700 bar. La presión de extracción se

controla manualmente mediante una microválvula (MV). Tanto el extractor como el separador están fabricados en acero inoxidable tipo 316. Para conocer la presión del extractor y mantenerla en el valor deseado, se emplearon tres elementos: un manómetro EN 837-1 (PTG Pressure Technology, Alemania) de muelle sumergido en glicerina, con doble escala (psi: 0-14000; bar: 0-1000), un sensor de presión S: 3806415 (WIKA, España) con membrana de acero inoxidable en una escala de 0 a 1000 bar y la bomba inyectora de CO₂, descrita anteriormente.

Sistema de ultrasonidos: el sistema de aplicación de ultrasonidos de celda vibrante, consiste en una cámara cilíndrica hueca fabricada en aluminio 7075-T6 (7), que irradia las ondas ultrasónicas desde su superficie hacia el interior de forma homogénea debido a que toda la celda portamuestras vibra. Además, no altera el flujo de CO₂ supercrítico, que se dispersa de forma homogénea por toda la muestra, ya que no existe ningún elemento inmerso en la misma y que pueda impedir el libre paso del flujo.

El transductor se inserta en el extractor que incluye 2 cerámicas comerciales (diámetro externo 35 mm, espesor de pared 5 mm, frecuencia de resonancia 30 kHz) (8). El generador ultrasónico (9) genera una potencia efectiva de 58±9 W (vibrando inmerso en CO₂ supercrítico) y medido con potenciómetro digital WT210 (Yokogawa, Japón). La capacidad de la celda vibrante (7) es de 99.7 mL, con un diámetro externo de 48.5 mm y un espesor de la pared de 1.5 mm. En la parte superior de la celda existen 4 agujeros de 2 mm de diámetro por donde sale el CO₂ junto con los compuestos extraídos. Para evitar la pérdida de muestra o la obturación de estos orificios, el diseño dispone de un filtro de malla en la parte superior de la celda.

3.2.5. Equipo de ultrasonidos mediante sonotrodo en medio líquido

El equipo experimental utilizado para llevar a cabo los tratamientos en medio líquido mediante inmersión asistida acústicamente se muestra en un esquema en la Figura 3.10. Consta de un vaso encamisado de 0.6 L conectado a un baño termostático de recirculación Unitronic Vaiven 320 OR (Selecta, España) para el control de la temperatura (25±2 °C).

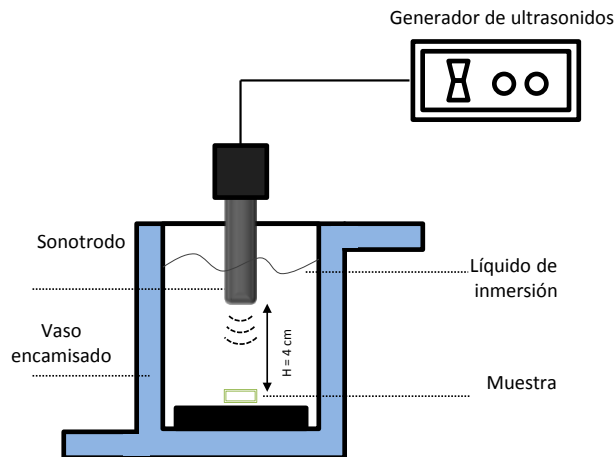


Figura 3.10. Esquema de la instalación para los tratamientos pre-secado

Sistema de aplicación de ultrasonidos: La aplicación de los ultrasonidos de potencia se lleva a cabo mediante el uso de un generador ultrasónico UP400S (Hielscher Ultrasonics, Alemania) (Figura 3.11), con una potencia de 400 W y una frecuencia ultrasónica de 24 KHz. Se dispone de dos sonotrodos de titanio de 14 mm y 40 mm de diámetro y una longitud de 100 mm (Hielscher Ultrasonics, Alemania) (Figura 3.12) para obtener dos niveles de intensidad acústica.



Figura 3.11. Generador ultrasónico UP400S



Figura 3.12. Sonotrodos empleados

Con el propósito de conocer la potencia ultrasónica real que el generador y la sonda aportan al sistema se procedió a su caracterización. Se utilizó un método calorimétrico para determinar la intensidad acústica aplicada a cada fluido de inmersión (Cárcel et al., 2007). Este método comprende la medición del incremento de temperatura durante los primeros 90 s de aplicación de los ultrasonidos. La potencia ultrasónica se calcula a partir de la ecuación [3.1]:

$$P = MC_p \frac{dT}{dt} \quad [3.1]$$

donde P es la potencia acústica, M es la masa de fluido, C_p la capacidad calorífica, T es la temperatura y t el tiempo. El incremento de temperatura se midió empleando 3 termopares tipo K conectados a un registrador de datos Diligence EV N2014 (Comark, España). Para cada fluido de inmersión y sonotrodo se llevaron a cabo al menos 4 replicados. La intensidad acústica (W/cm^2) se determinó dividiendo la potencia ultrasónica por la superficie de emisión del sonotrodo.

3.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.3.1. Métodos químicos

3.3.1.1. Contenido de humedad

La determinación experimental del contenido de humedad en manzana y en cebada se llevó a cabo siguiendo el método oficial de la AOAC No. 934.06 (AOAC, 2006) y en cacao siguiendo el método oficial de la AOAC No. 931.04 (AOAC, 2006). En ambos casos se pesaron entre 3 y 5 g de la muestra y se mantuvieron en una estufa de vacío Vaciotem-T (Selecta, España) a 70 ± 2 °C (manzana, cebada) y 100 ± 2 °C (cacao) hasta peso constante (24 h). A partir de la variación de peso se calculó el valor del contenido de humedad. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.3.1.2. Extracción de compuestos fenólicos y antioxidantes

Para la determinación de la actividad antioxidante de la manzana y la manteca de cacao, y del contenido de polifenoles y flavonoides totales de la manzana se prepararon extractos metanólicos.

Para la manzana se siguió la metodología propuesta por Heredia y Cisneros-Zevallos (2009) con algunas modificaciones. Se pesaron 1.0 ± 0.1 g de muestra que se homogenizaron usando un Ultra-Turrax Ika T25D (Staufen, Alemania) a 13000 rpm durante 1 min a 4 °C. El homogeneizado se refrigeró durante 12 h. Posteriormente, se centrifugó a 4000 rpm durante 10 min. El sobrenadante se filtró con papel Whatman No. 4 y se almacenó a 4 °C en oscuridad hasta su análisis.

Para la manteca de cacao se siguió la metodología propuesta por Gutfinger (1981) con algunas modificaciones. Se pesaron entre 0.5 ± 0.2 g de muestra y se disolvieron en 2.5 mL de hexano. La solución se extrajo sucesivamente con 3 mL de una solución metanólica al 60%. La mezcla se agitó durante 2 min. Después de la decantación la fase acuosa se descartó y el hexano se evaporó. El extracto se almacenó a 4 °C en oscuridad hasta su análisis.

3.3.1.3. Contenido de polifenoles totales

El contenido de polifenoles totales se determinó de acuerdo al método de cuantificación de fenoles Folin-Ciocalteu adaptado a microplacas de 96 pocillos descrito por Eim et al. (2013). Una alícuota de 10 μ L de extracto metanólico se diluyó con 95 μ L de agua destilada, se le adicionaron 5 μ L del reactivo Folin-Ciocalteu y se incubó durante 5 min a 25 °C. La reacción se detuvo mediante la adición de 80 μ L de Na_2CO_3 al 7.5%. Se leyó la absorbancia a 745 nm cada 5 min, durante 30 min usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia) (Figura 3.13), empleando como blanco de reacción el disolvente de extracción (25 μ L de metanol). El contenido de polifenoles totales se cuantificó usando una curva de calibración de ácido gálico (0-32 ppm), expresándose el resultado como mg de ácido gálico (AG)/g ss.



Figura 3.13. Espectrofotómetro UV/Vis/NIR Thermo Scientific Multiskan

3.3.1.4. Contenido de flavonoides totales

El contenido de flavonoides totales de manzana y de manteca de cacao se determinó de acuerdo al método del tri-cloruro de aluminio descrito por Leontowicz et al. (2003). Una alícuota de 25 μL de extracto metanólico se diluyó con 125 μL de agua destilada. Posteriormente se agregaron 7.5 μL NaNO al 2.5% y 15 μL de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 10%. Después de 5 min se agregó 50 μL NaOH 1M y finalmente se llevó a un volumen de 250 μL con agua destilada. Se leyó la absorbancia a 510 nm cada 10 min durante 1 h usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia), empleando como blanco de reacción el disolvente de extracción (25 μL de metanol al 60%). El contenido de flavonoides totales se cuantificó usando una curva de calibración de catequina (0-1 mM), expresándose el resultado como mg de catequina (CAT)/g ss.

3.3.1.5. Actividad antioxidante

A partir de los extractos metanólicos se determinó la actividad antioxidante de las manzanas mediante los métodos CUPRAC (Cupric Ion Reducing Antioxidant Capacity) y FRAP (Ferric Reduction Antioxidant Power); y de la manteca de cacao mediante el método DPPH.

El método CUPRAC se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta por Apak et al. (2007) con algunas modificaciones. El reactivo de CUPRAC se preparó mezclando proporciones de volúmenes iguales (1:1:1) de CuCl_2 (10 mM), solución de neocuproína 7.5 mM y acetato de amonio (pH 7). En microplacas de 96 pocillos, se añadieron 190 μL del reactivo de CUPRAC, se incubó a 25 $^\circ\text{C}$ durante 10 min y se añadió 10 μL de extracto metanólico de manzana. Se leyó la absorbancia a 450 nm a los 30 min usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia) frente a un blanco

de reactivo. La actividad antioxidante se determinó usando una recta estándar de Trolox (análogo hidrosoluble de la vitamina E) en un rango de concentración de 0 a 0.7 mM. Los resultados se expresaron en mg Trolox/g ss.

El método FRAP se llevó a cabo de acuerdo a la metodología propuesta por Benzie y Strain (1996) con algunas modificaciones. El reactivo FRAP se obtuvo a partir de la mezcla de una solución de TPTZ 0.01 M en HCl 0.04 M, una disolución acuosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M y otra de tampón acetato (pH 3.6, preparado con 3.1 g CH_3COONa y 16 mL de CH_3COOH glacial por 1 L de solución tampón en un relación 1:1:10). En microplacas de 96 pocillos, se añadieron 190 μL del reactivo de FRAP, se incubó a 25 °C durante 10 min y se añadió 10 μL del extracto metanólico de manzana. Se leyó la absorbancia a 593 nm a los 20 min usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia) frente a un blanco de reactivo. La actividad antioxidante se determinó usando una recta estándar de Trolox (análogo hidrosoluble de la vitamina E) en un rango de concentración de 0 a 1.6 mM. Los resultados se expresaron en mg Trolox/g ss.

El método del radical DPPH se llevó a acabo de acuerdo a la metodología propuesta por Lo Scalzo et al. (2004) con algunas modificaciones. En microplacas de 96 pocillos, se añadieron 190 μL del reactivo de DPPH 0.02 mM (dilución metanólica), se incubó a 25 °C por 10 min y se añadió 10 μL del extracto metanólico de manteca de cacao. Se leyó la absorbancia a 517 nm usando un espectrofotómetro UV/Vis/NIR (Thermo Scientific Multiskan, Finlandia) frente a un blanco de reactivo. La actividad antioxidante se determinó usando una recta estándar de Trolox en un rango de concentración de 0 a 0.5 mM. Los resultados se expresaron en mg Trolox/100 g ss.

3.3.1.6. Actividad enzimática de la polifenoloxidasas

Las muestras de manzana se congelaron en nitrógeno líquido durante 1 min y se almacenaron a -20 °C durante 48 h hasta su análisis. El procedimiento experimental para la determinación de la actividad enzimática de la polifenoloxidasas (PPO) en manzanas fue una modificación de la metodología propuesta por Fu et al. (2007). La extracción de la PPO se realizó mezclando 3.0 ± 0.2 g de muestra con 10 mL de una solución 0.2M de búfer fosfato-ácido cítrico (pH: 7.4) que contenía 1% de Polivinilpirrolidona (PVP) y 0.25% de Tritón X-100. La solución de extracción se homogenizó usando un Ultra-Turrax Ika T25D

(Staufen, Alemania) a 13000 rpm durante 1 min a 4 °C. El homogenizado se agitó durante 30 min y posteriormente se filtró y el extracto enzimático se empleó para la determinación de la actividad enzimática.

La actividad enzimática se determinó mediante la medición del incremento de la absorbancia a 420 nm de una mezcla de reacción que contenía 2.9 mL de sustrato y 0.1 mL de extracto. Como sustrato se empleó una solución 1.66 mM de catecol disuelta en 0.2 M búfer fosfato-ácido cítrico (pH: 5.0). La medición de la absorbancia se realizó en un espectrofotómetro UV visible UV-2401PC (Shimadzu, Japón) a 25 °C cada 5 s durante 2 minutos de reacción. La actividad enzimática se expresó ($\Delta\text{Abs}/\text{min}$) bajo las condiciones establecidas. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

3.3.1.7. Composición en ácidos grasos

El perfil de ácidos grasos de la manteca de cacao se determinó mediante cromatografía de gases tras la derivación a ésteres metílicos de ácidos grasos con KOH 2N en metanol de acuerdo a los métodos estándar 2.301 y 2.302 de la IUPAC (IUPAC, 1992). Se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 7890 (Agilent Technologies, Estados Unidos) (Figura 3.14) equipado con un inyector S/SL, una columna capilar HP-Innowax (Polietileno-Glicol entrecruzado) (260 °C, 30 m longitud, 0.32 mm diámetro interno, 0.50 mm grosor de la capa) y un detector de ionización de llama. Las temperaturas del detector y del inyector fueron de 250 °C. La temperatura inicial del horno fue de 120 °C durante 5 min, y luego se elevó hasta los 180 °C empleando una rampa de 10 °C/min. Se realizaron inyecciones de 1 μL con una relación de 66.67:1. Los picos de los ésteres metílicos de ácidos grasos se identificaron por comparación con los tiempos de retención de una mezcla estandarizada de ácidos grasos (Sigma-Aldrich, España).



Figura 3.14. Cromatógrafo de gases HP 7890

3.3.2. Métodos físicos

3.3.2.1. Actividad de agua

La medida de la actividad de agua en manzana se llevó a cabo por medio de un termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw (Novasina, Suiza) (Figura 3.15). Este equipo mide la humedad relativa del aire de la cámara portamuestras a partir de la variación de la conductividad con un sensor de cloruro de litio. En el equilibrio, la humedad relativa de la cámara de secado coincide con la actividad de agua del producto. Todas las determinaciones se hicieron por triplicado. El equipo se calibró a 25 °C de acuerdo con el manual del fabricante y utilizando las siguientes sales estandarizadas: LiCl, MgCl₂, Mg (NO₃)₂, NaCl, BaCl₂ y K₂Cr₂O₇.



Figura 3.15 Termohigrómetro eléctrico LabMaster-aw

3.3.2.2. Dimensión aparente

Se midió la dimensión aparente de muestras paralelepípedicas de manzana. El área de cada cara de los paralelepípedos se midió usando un sistema de adquisición de imágenes (Figura 3.16) compuesto por una cámara digital CyberShot DSC-W50 (Sony, Japón) ubicada verticalmente sobre la muestra a una distancia de 0.3 m de la cara de interés. La iluminación se consiguió con 4 bombillas Combi-Essential (StarLicht, Alemania) de luz incandescente suave (potencia: 35 W; longitud: 0.30 m; temperatura de color: 2700 K y flujo luminoso: 270 Lúmenes). Tanto el paralelepípedo de manzana, como la cámara y el sistema de iluminación se ubicaron en el interior de una estructura cúbica de madera de dimensiones 0.5x0.5x0.5 m, con paredes internas negras para minimizar el efecto de la luz exterior. Se realizaron 6 fotografías por paralelepípedo, 4 de las caras rectangulares y 2 de las caras cuadradas. El procedimiento utilizado para el análisis de imagen consistió en la corrección de la fotografía (selección de píxeles en un rango de color similar) mediante el software Adobe PhotoShop CS® (*magic wand y brush*).

Posteriormente y usando un algoritmo desarrollado con Image Acquisition Toolbox de Matlab 2012® (The Mathworks, Inc., USA) se procedió a la lectura de la imagen corregida, conversión a escala de grises, ajuste del nivel de intensidad, conversión a imagen binaria, eliminación de defectos y medición del área de interés (caras de los paralelepípedos).



Figura 3.16. Sistema de adquisición de imágenes

Las aristas de las muestras paralelepípedicas (e_1, e_2) se calcularon empleando las ecuaciones [3.2]-[3.3] a partir del área de las superficies cuadrada (A_c) y rectangular (A_r)

de los paralelepípedos como se muestra en la Figura 3.17 considerando el sólido homogéneo con respecto a la contracción de volumen.

$$e_1 = \sqrt[2]{A_c} \quad [3.2]$$

$$e_2 = \frac{A_r}{e_1} \quad [3.3]$$

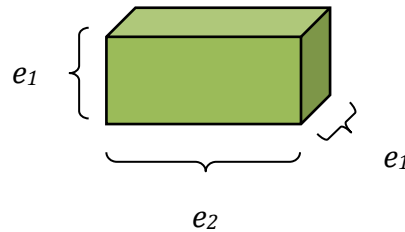


Figura 3.17. Características geométricas del paralelepípedo

3.3.2.3. Experimentos con RMN de bajo campo

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo con un espectrómetro Minispec mq20 NMR Analyzer (Bruker, Alemania) (Figura 3.18) conectado a un ordenador mediante el programa Bruker mimspec 2.58 (Bruker, Alemania). El espectrofotómetro opera con una fuerza de campo magnético de 0.47 T, siendo la frecuencia de Larmor de 19.98 MHz para ^1H . La separación entre los polos es de 25 mm y la temperatura de trabajo de 40.0 ± 0.1 °C. La frecuencia de operación se optimizó diariamente mediante la medición de una muestra patrón E14050291 (Bruker, Alemania).



Figura 3.18. Equipo de resonancia magnética nuclear de bajo campo Minispec mq 20 analyzer

Las medidas de RMN se realizaron sobre una cantidad determinada de muestra (0.5 ± 0.1 g) pesada en una balanza de precisión PB 303-S (Mettler-Toledo, España). Las muestras se envolvieron en un film plástico para evitar la evaporación del agua contenida en la misma durante la medición. A continuación las muestras se introdujeron en tubos de vidrio de 18 mm de diámetro diseñados para la sonda del equipo. Debido a la dependencia de la señal de RMN con la temperatura, previamente a la medición de las muestras, estas se atemperaron durante al menos 30 min a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una cámara EC-240 (Radiber, España). Las medidas de RMN se llevaron a cabo por triplicado.

3.3.2.3.1. Determinación del contenido de humedad

El contenido de humedad se determinó mediante la secuencia *eco de espín* (Figura 3.19)

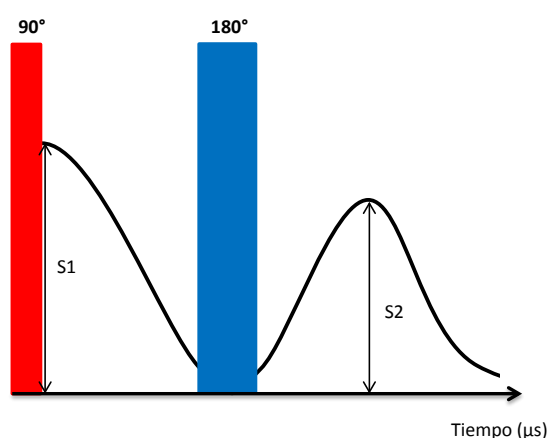


Figura 3.19. Secuencia eco de espín

Consiste en la aplicación de un pulso inicial de 90° seguido, tras un tiempo de retardo τ , de un pulso de 180° . La aplicación de este segundo pulso vuelve a colocar en

fase a los espines que se estaban desfasando, por lo que los espines más rápidos se sitúan por detrás de los más lentos, alcanzándolos y produciendo una recuperación de la señal o eco transcurrido un tiempo de eco igual a 2τ . La amplitud de la señal del eco de espín (S2) será representativa de los componentes con mayores tiempos de relajación (líquidos), mientras que la señal detectada tras el primer pulso (S1) representará la suma de todos los componentes (sólidos y líquidos).

3.3.2.3.2. Determinación del tiempo de relajación transversal T_2

El tiempo de relajación transversal T_2 se determinó mediante la secuencia *Carr–Purcell–Meiboom–Gill* (CPMG). Al igual que la secuencia *eco de espín*, la secuencia CPMG empieza con un pulso de excitación de 90° , seguido de un tiempo de retardo τ durante el cual los espines evolucionan. A continuación se aplica una secuencia de pulsos de 180° espaciados 2τ , de manera que se produce una sucesión de ecos de espín, haciendo posible la medida de muchos valores de magnetización transversal T_2 durante un mismo proceso de relajación (Figura 3.20).

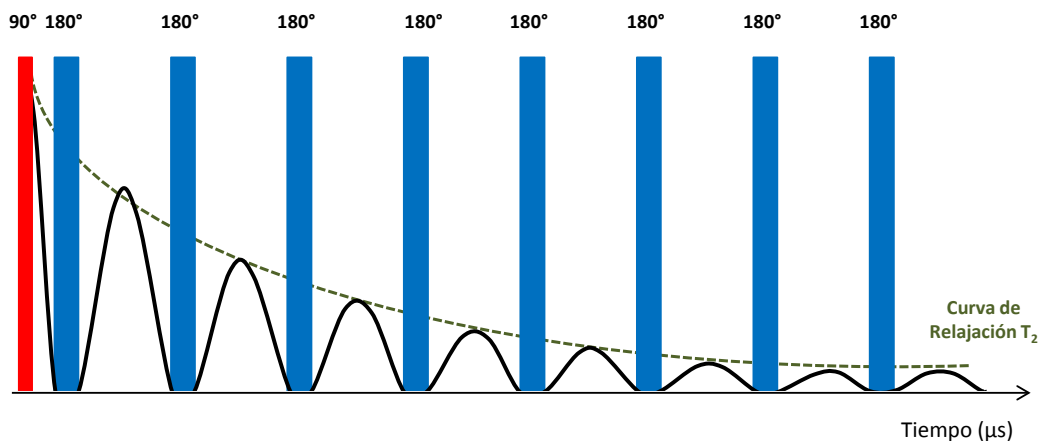


Figura 3.20. Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

A partir de la magnitud de cada eco de espín se construye una curva de relajación la cual se ajustó a un modelo tri-exponencial de acuerdo a la ecuación [3.4]:

$$A = I_{pc} \times e^{-(t/T_{2pc})} + I_{ci} \times e^{-(t/T_{2ci})} + I_{va} \times e^{-(t/T_{2va})} \quad [3.4]$$

donde A es la magnetización de la muestra, I es la magnetización de equilibrio, t es el tiempo del eco (ms), T_2 es el tiempo de relajación transversal. Los subíndices pc , ci y va corresponden a los compartimentos celulares pared celular, citoplasma y vacuola respectivamente de acuerdo a Marigheto et al. (2008) (Figura 3.21).

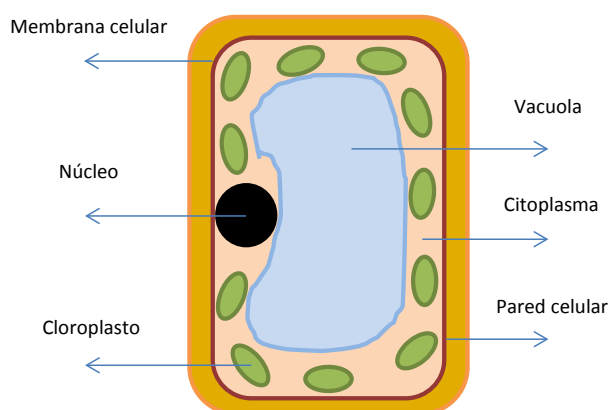


Figura 3.21. Célula vegetal

3.3.2.4. Perfil de retención de solventes

La calidad tecnológica de la harina puede evaluarse a través del perfil de retención de solventes. Este test permite relacionar cuatro tipos de solventes con distintos componentes de la harina proporcionando valores independientes, y de la combinación de ellos se establece un perfil práctico de calidad y funcionalidad de la harina, que se usa para predecir el comportamiento durante el horneado (Kweon et al., 2011).

El perfil de retención de solvente de cebada se determinó de acuerdo al método aprobado por la AACC 56-11.02 (AACC, 2000) con algunas modificaciones. Los granos de cebada se trituraron en un molino Braun KSM2 (Braun, México) y se tamizaron hasta obtener una harina con tamaño de partícula comprendido entre 0.0018 y 0.0009 m. Se pesó una cantidad de muestra de 1.0 ± 0.1 g y se introdujo en tubos de centrifuga de 20 mL de fondo cónico. Posteriormente se adicionaron 20 mL de una de las siguientes soluciones: agua (CRA), solución de carbonato de sodio al 5% (CRCS), solución de sacarosa al 50% (CRS) o solución de ácido láctico al 5% (CRAL). La mezcla se agitó vigorosamente durante 10 s para homogenizar. Después las mezclas se dejaron en reposo durante 20 min a 25 °C para favorecer la solvatación y el hinchamiento de la harina. Las muestras se centrifugaron a 4000 r.p.m durante 15 min a 25 °C. Posteriormente, el sobrenadante se decantó y el precipitado se drenó por gravedad durante 15 min, finalmente el precipitado

se pesó. Los valores de capacidad de retención de solventes se calcularon de acuerdo a la ecuación [3.5] (Duyvejonck et al., 2012):

$$CRS = \left(\frac{Masa\ precipitado}{Masa\ harina} - 1 \right) \times \left(\frac{86}{100 - humedad\ harina} \right) \times 100 \quad [3.5]$$

3.3.2.5. Temperatura de transición

La temperatura de transición de la manteca de cacao se determinó de acuerdo a la metodología propuesta por Pérez-Martínez et al. (2007). Se empleó un calorímetro diferencial de barrido DSC-2920 (TA-Instruments, USA) (Figura 3.22). Como gas de purga se utilizó nitrógeno (99.99%) con un flujo de 30 mL/min. El calorímetro se calibró con indio (temperatura fusión: 156.6 °C, $\Delta H_f = 28.45$ J/g), estaño (temperatura fusión: 231.9 °C) y plomo (temperatura de fusión: 327.5 °C). Se pesaron 8.0 ± 0.2 g de manteca de cacao y se introdujeron dentro de una cápsula de aluminio y se cerró herméticamente. Como referencia se empleó otra cápsula de aluminio cerrada hermeticamente pero vacía. La muestra se sometió al siguiente protocolo de temperaturas: isoterma a 65 °C durante 20 min, usando una rampa de 5 °C/min enfriamiento hasta -50 °C durante 30 min y finalmente calentamiento hasta 65 °C empleando la misma rampa de temperatura.



Figura 3.22. Calorímetro diferencial de barrido DSC-2920

3.3.3. Microestructura

Las microestructuras de la manzana y del grano de cacao se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido S-3400N (Hitachi, Alemania) (Figura 3.23). Resolución 3 nm, voltaje de aceleración de 15 kV, presión de trabajo de 40 Pa. Las muestras de

manzana se congelaron con nitrógeno líquido con el propósito de generar fracturas que luego se observaron de manera directa en el microscopio, mientras que en los granos de cacao la observación se realizó sobre su superficie sin congelación previa.



Figura 3.23. Microscopio electrónico de barrido HITACHIS-3400N

3.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.4.1. Determinación de isotermas de sorción

Se midió la actividad de agua de muestras de manzanas *Golden delicious* con diferentes contenido de humedad en un intervalo comprendido entre 1.59 y 0.05 kg agua/kg ss. Se determinó la actividad de agua a las temperaturas de 10, 20, 30 y 40 °C.

3.4.2. Determinación de la contracción de volumen

Se midieron las dimensiones aparentes de muestras paralelepípedicas de manzana *Golden delicious* (0.01x0.01x0.02 m) en un intervalo de humedad comprendido entre 5.41 y 0.20 kg agua/kg ss, las cuales se secaron, por quintuplicado, a temperaturas de 50, 60, 70, 80 y 90 °C y una velocidad de aire de 4 m/s.

3.4.3. Determinación de las curvas de secado

La evolución del contenido de humedad de las muestras con el tiempo de secado se obtuvo a partir de la medida del peso de las mismas a diferentes tiempos del proceso. El contenido de humedad se calculó a partir del contenido de humedad inicial de las muestras y su pérdida de peso.

3.4.4. Determinación de los perfiles de humedad

Los perfiles de humedad se obtuvieron a partir de muestras de manzana *Golden delicious* que se secaron en el secadero convectivo a escala de laboratorio (apartado 3.2.1) hasta diferentes contenidos en humedad dentro del intervalo comprendido entre 5.41 y 0.05 kg agua/kg ss a temperaturas de 50, 60, 70, 80 y 90 °C y con una velocidad del aire de secado de 4 m/s.

Las muestras se obtuvieron a partir de paralelepípedos de dimensiones 0.01x0.01x0.02 m (A, Figura 3.24) que se aislaron lateralmente con film plástico para permitir la transferencia de materia en una única dirección (B, Figura 3.24).

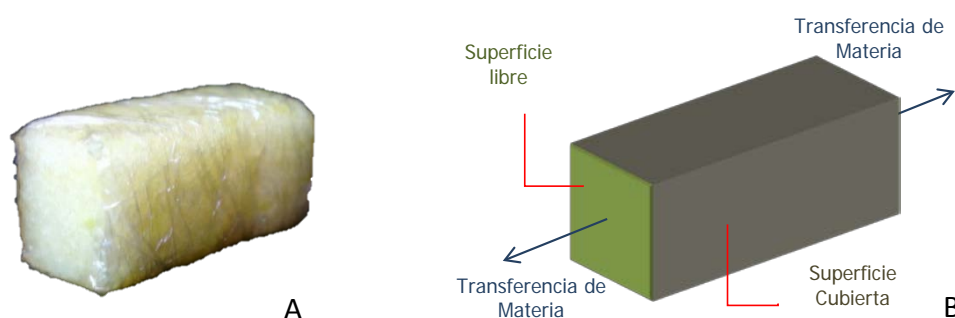


Figura 3.24. A) Paralelepípedo de manzana cubierto con el film plástico. B) Direcciones de transporte de materia.

A diferentes tiempos los paralelepípedos se extrajeron del secadero y una vez eliminado el film plástico, se segmentaron a lo largo de la dirección de transferencia (paralelamente a la cara cuadrada) en unas 6-8 láminas y siguiendo el esquema de corte mostrado en la Figura 3.25. Los cortes se realizaron evitando una presión excesiva que produjera deformación o pérdida del agua.

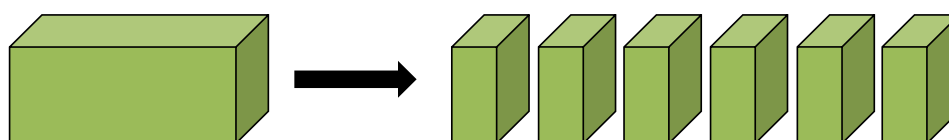


Figura 3.25. Esquema de corte para la obtención de la distribución del contenido de humedad. Transferencia de materia unidimensional.

Calibración de la resonancia magnética: Para establecer una recta de calibrado adecuada, que relacionara la señal obtenida mediante la resonancia magnética nuclear de campo bajo y el contenido de humedad de la manzana, se dispuso de láminas de

manzana con diferentes contenidos de humedad dentro del intervalo comprendido entre 5.18 y 0.05 kg agua/kg ss. Cada muestra se homogeneizó a 4 ± 1 °C durante 24 h y posteriormente, se procedió a medir su contenido de humedad de acuerdo a la metodología descrita en los apartados 3.3.1.1 y 3.3.2.3.1.

3.4.5. Determinación de las cinéticas de extracción

Las cinéticas de extracción de manteca de cacao se obtuvieron a través del seguimiento del peso de la masa de manteca de cacao extraída en cada experiencia. El rendimiento de extracción se calculó a partir de la masa de muestra inicial.

3.5. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

A la vista de los objetivos establecidos, la experimentación se ha desarrollado en función de su finalidad y se presenta estructurada en 3 bloques. En el primero, se pretende analizar el proceso de secado convectivo, tanto a altas como a bajas temperaturas. En el segundo se evaluará el uso de ultrasonidos en la intensificación del proceso de secado convectivo, analizando sus efectos durante los tratamientos previos (inmersión en medio líquido) y durante el propio secado (medio gaseoso). Finalmente, en el último bloque se analiza la intensificación mediante ultrasonidos (medio supercrítico) del proceso de extracción supercrítica. Esta planificación se desarrolla de una manera detallada en los cinco apartados siguientes.

3.5.1. Influencia de la temperatura del aire de secado sobre las curvas de secado y perfiles de humedad manzana

De acuerdo con los objetivos planteados se llevó a cabo el seguimiento de las curvas de secado de manzana *Golden delicious* a 50, 60, 70, 80 y 90 °C y velocidad de aire constante de 4.0 ± 0.3 m/s en el secadero convectivo a escala de laboratorio de la Universidad les Illes Balears descrito en el apartado 3.2.1 hasta un contenido de humedad de final de unos 0.20 kg de agua/kg ss. Para estos experimentos se emplearon paralelepípedos de 0.01x0.01x0.02 m en lo que únicamente se permitió la transferencia de materia unidireccional.

Los perfiles de humedad se determinaron por triplicado de acuerdo a la metodología propuesta en el apartado 3.4.4. En la Tabla 3.1 se presentan los tiempos de secado a los que se determinaron los perfiles.

Tabla 3.1. Determinación de los perfiles de humedad de manzana *Golden delicious*. Tiempos de secado

Temperatura (°C)	Tiempo (s)				
50	3600	5400	14400	21600	46800
60	3600	7200	10800	14400	25320
70	5400	7200	10800	16200	21600
80	3600	5400	7200	10800	1500
90	900	1800	3600	5400	7200

3.5.2. Influencia de la temperatura y la velocidad del aire de secado sobre las curvas de secado y la calidad de la cebada

Se llevó a cabo el seguimiento de las curvas de secado de granos de cebada (*Hordeum vulgare*) hasta un contenido de humedad final de 0.20 kg de agua/kg ss a temperaturas de -5, 5, 15 y 25 °C y velocidades de aire de 0.5±0.1 y 3.0±0.3 m/s en la instalación piloto de la Universidad Tecnológica de Łódź descrita en el apartado 3.2.2.

Los granos de cebada deshidratados se molieron hasta obtener una harina con un tamaño de partícula entre 0.0018 - 0.0009 m. El perfil de retención de solventes de ésta se determinó de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 3.3.2.4.

3.5.3. Intensificación de procesos de secado convectivo. Uso de ultrasonidos de potencia en tratamientos previos

Los tratamientos previos al secado se llevaron a cabo empleando paralelepípedos de manzana *Granny smith* (0.038x0.038x0.05 m y 0.019x0.019x0.05) y tres fluidos de inmersión: agua destilada (pH=6.2±0.1), zumo de manzana obtenido por licuado de manzanas *Granny smith* (pH=3.3±0.1; °Brix=11.6±0.8) y una solución de ácido cítrico al 1% (p/v) (pH=2.1±0.1). Para cada tratamiento se emplearon 500 mL de fluido de inmersión y un solo paralelepípedo inmovilizado, asegurando el contacto de toda la superficie con el fluido de inmersión. Los tratamientos se llevaron a cabo durante 5 min a una temperatura

de 25 ± 1 °C sin y con asistencia acústica empleando dos intensidades acústicas de 2.1 ± 0.1 W/cm² y 12.9 ± 0.6 W/cm². Al finalizar el tratamiento, la humedad superficial del paralelepípedo se eliminó mediante su secado superficial con papel de filtro.

En las muestras tratadas se determinaron la actividad enzimática de la polifenoloxidasas (apartado 3.3.1.6), la movilidad del agua por medio de la medición del tiempo de relajación transversal T_2 (apartado 3.3.2.3.2), y la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (apartado 3.3.3).

Posteriormente, las muestras tratadas se sometieron a un proceso de secado a 50 °C y velocidad de aire de secado de 1.0 ± 0.1 m/s en el secadero convectivo a escala de laboratorio de la Universidad de les Illes Balears, descrito en el apartado 3.2.1 hasta alcanzar un contenido de humedad final de unos 0.20 kg agua/kg ss.

3.5.4. Intensificación de procesos de secado convectivo. Uso de ultrasonidos de potencia

En los experimentos de secado convectivo asistido acústicamente se emplearon cubos (0.01 m de lado) de manzana *Granny smith*. Se obtuvieron curvas de secado a 30, 50 y 70 °C, y una velocidad del aire constante de 1.0 ± 0.1 m/s, sin y con asistencia acústica empleando 2 densidades acústicas de 18.5 kW/m³ y 30.8 kW/m³, hasta un contenido de humedad final de 0.30 kg agua/kg ss y se llevaron a cabo en el secadero convectivo con aire caliente asistido acústicamente de la Universidad Politécnica de Valencia, descrito en el apartado 3.2.3.

Se determinó la pérdida de atributos de calidad después del proceso de secado midiendo el contenido de polifenoles totales (CPT) y flavonoides totales (CFT) y la actividad antioxidante (AA). Con el propósito de evaluar el efecto tanto de la temperatura de secado como de la potencia ultrasónica sobre estos atributos el porcentaje de pérdida se usó como indicador de acuerdo a la ecuación [3.6]:

$$Pérdida = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad [3.6]$$

donde C_0 y C_f son la concentración inicial y final del atributo bajo estudio, utilizando como control para cada experiencia de secado como control una muestra fresca. Además se evaluaron los cambios sufridos en la microestructura.

3.5.5. Intensificación de procesos de extracción en medio supercrítico. Uso de ultrasonidos de potencia

Las cinéticas de extracción de manteca de cacao en condiciones supercríticas se obtuvieron a dos presiones de trabajo de 400 y 550 bar, sin y con la asistencia acústica de 58 ± 9 W. Para ello se emplearon 30 g de cacao (tamaño de partícula: 2-3 mm). Las extracciones se realizaron a una temperatura de 40 °C durante 30, 60, 90, 135, 180, 225, 270 y 360 min.

Se determinó la calidad de la manteca de cacao extraída a través de la determinación la composición de ácidos grasos, la temperatura de transición, la capacidad antioxidante y el contenido de polifenoles totales.

3.6. MODELIZACIÓN

En este apartado se presentan los modelos utilizados para la descripción matemática de las isotermas de sorción de manzana *Golden delicious*, de las cinéticas de secado de manzana *Granny smith* y de cebada, y de las cinéticas de extracción en condiciones supercríticas de manteca de cacao; los métodos utilizados para resolverlos, así como los métodos de identificación utilizados para determinar los parámetros de los diferentes modelos propuestos.

3.6.1. Isotermas de sorción

Los resultados experimentales de contenido de humedad (W) y actividad de agua (a_w) se utilizaron para determinar la isoterma de sorción de manzana *Golden delicious* según el modelo GAB [1.6]. La identificación de los parámetros se llevó a cabo en primera instancia a partir de la reordenación de la ecuación [1.6] en la ecuación [3.7]. Así, la representación de $\left(\frac{a_w}{W}\right)$ vs. a_w debe corresponder a un polinomio de segundo grado (Fabra et al., 2009). De acuerdo con este método (indirecto), los coeficientes del polinomio se identificaron a partir de los resultados experimentales de W y a_w a cada temperatura, y a partir de ellos, los valores de las constantes C_g , K_g y W_m del modelo de GAB para esas temperaturas.

$$\frac{a_w}{W} = \frac{1}{W_m C_g K_g} + \frac{C_g - 2}{W_m C_g} a_w + \frac{K_g(1 - C_g)}{W_m C_g} a_w^2 \quad [3.7]$$

Las constantes C_g , K_g y W_m del modelo de GAB determinadas por el modelo indirecto se ajustaron linealmente siguiendo las ecuaciones [1.7]-[1.9] respectivamente; de esta manera se determinaron los valores iniciales de los parámetros C_{g0} , ΔH_1 , K_{g0} , ΔH_2 , W_{m0} y ΔH . Posteriormente y usando el método directo, las ecuaciones [1.7]-[1.9] se sustituyeron en el modelo de GAB [1.6] y los 6 parámetros C_{g0} , ΔH_1 , K_{g0} , ΔH_2 , W_{m0} y ΔH se identificaron de manera directa y simultánea empleando la herramienta “NonlinearsRegress” del paquete Nonlinear Regression del software Mathematica 6.0 (Wolfram Research, Reino Unido). Esta estimación se llevó a cabo a partir de los valores de W y a_w obtenidos a 10, 20, 30 y 40°C. De esta manera los efectos de la temperatura y del contenido de humedad son considerados simultáneamente (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004).

3.6.2. Contracción de volumen

Con el objeto de valorar la contracción de volumen que sufren las muestras durante el proceso de secado, se ha considerado la existencia de una contracción proporcional en todas las dimensiones del sólido. En estas condiciones, la dimensión característica del sólido se puede relacionar con su contenido de humedad según la expresión [3.8] (Schultz et al., 2007):

$$e_2 = e_0(aW + b) \quad [3.8]$$

3.6.3. Cinética de secado

Asumiendo que, si bien pueden coexistir diferentes mecanismos, el mecanismo principal de transporte de materia durante el secado de vegetales es de tipo difusivo. Las ecuaciones de gobierno representativas del transporte de materia se obtuvieron a partir del planteamiento del balance microscópico de materia combinado con la Ley de Fick (García-Pérez et al., 2006; Kaya et al., 2007).

Para resolver el modelo matemático, las condiciones iniciales y de contorno se establecieron considerando que la distribución de la humedad dentro del sólido al inicio del proceso eran uniformes, que la resistencia externa a la transferencia de materia

puede o no considerarse despreciable, y que las propiedades del aire alrededor del sólido eran constantes durante el proceso de secado.

3.6.3.1. Transferencia de materia

En las ecuaciones [3.9], [3.10] y [3.11] se muestran las expresiones obtenidas para la geometría de lámina infinita (transferencia unidimensional), esférica (transferencia unidimensional) y cúbica o paralelepípedica (transferencia tridimensional), respectivamente. Como hipótesis se admitió que el sólido era homogéneo e isótropo, que la geometría del mismo permaneció constante durante el proceso de secado, y que la transferencia de energía entre el aire y el sólido fue muy rápida, por lo que el proceso se consideró isoterma:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad [3.9]$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W}{\partial r} \right) \quad [3.10]$$

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) \quad [3.11]$$

donde W es el contenido de humedad, y D_e es el coeficiente de difusión efectivo.

Para resolver las ecuaciones en derivadas parciales que definen las ecuaciones de gobierno [3.9]-[3.11] son necesarias una condición inicial, y dos condiciones de contorno para cada una de las dimensiones del sólido.

Si se asume que la distribución de la humedad dentro del sólido al inicio de proceso es uniforme, la condición inicial para una lámina infinita es (Bon y Kudra, 2007; Simal et al., 2006):

$$W_{(x,t)}|_{t=0} = W_0; \forall x \geq 0 \quad [3.12]$$

Para una geometría esférica (transferencia unidimensional), la condición inicial sería aplicable a la dirección radial (r), y para un cubo o paralelepípedo la condición inicial sería aplicable a todas las direcciones espaciales (x, y, z).

Como condición de contorno se asumió que la transferencia de materia era simétrica respecto a los elementos de simetría del sólido. Para una geometría de lámina infinita esta condición de contorno se muestra en la ecuación **[3.13]**:

$$\left. \frac{\partial W_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \forall t \geq 0 \quad \mathbf{[3.13]}$$

De igual modo, para una geometría esférica la condición de simetría sería equivalente en la dirección radial (r), y para un cubo o paralelepípedo (transferencia tridimensional) la condición de simetría sería equivalente en todas las direcciones espaciales (x, y, z).

La segunda condición de contorno hace referencia a la transferencia de materia entre la superficie del sólido y el aire que le rodea, y variará en función de si se considera o no despreciable al resistencia externa a la transferencia de materia.

Si el proceso de secado está controlado exclusivamente por el movimiento de agua en el interior del sólido se puede asumir que la superficie del sólido alcanza la humedad de equilibrio (W_e) al entrar en contacto con el aire de secado. En este caso, la condición de contorno que expresa dicha suposición es:

$$W_{(x,t)} \Big|_{x=L} = W_e; \forall x \geq 0 \quad \mathbf{[3.14]}$$

En los casos en los que se considera importante el efecto de la resistencia externa a la transferencia de materia, la condición de contorno se puede representar por la ecuación **[3.15]** para geometría esférica en la dirección radial (r), por la ecuación **[3.16]** para geometría cúbica y **[3.17]** para una geometría paralelepípedica en la direcciones espaciales (x, y, z).

$$-D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(r,t)}}{\partial r} \right|_{r=R} = k_c (C_s - C_\infty) \quad \mathbf{[3.15]}$$

$$\begin{aligned}
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=L} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty) \\
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(y,t)}}{\partial y} \right|_{y=L} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty) \\
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(z,t)}}{\partial z} \right|_{z=L} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty)
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

$$\begin{aligned}
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=X} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty) \\
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(y,t)}}{\partial y} \right|_{y=Y} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty) \\
 -D_e \rho_{dm} \left. \frac{\partial W_{(z,t)}}{\partial z} \right|_{z=Z} &= h_m (\varphi_s - \varphi_\infty)
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

En estas ecuaciones, ρ_{dm} representa la densidad del sólido seco.

3.6.3.2. Influencia de las variables del proceso sobre el coeficiente de difusión efectivo D_e

La formulación de las ecuaciones de gobierno se realizó considerando que la difusividad efectiva era función de la temperatura, si bien podía serlo también del contenido de humedad, o de la densidad acústica.

Por lo tanto, la representación de la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo D_e se llevó a cabo mediante una ecuación tipo Arrhenius [1.11], y mediante las ecuaciones [3.18] y [3.19] en las que se tuvo en cuenta el efecto del contenido de humedad (W) y de la densidad acústica (σ) empleada durante el proceso de secado, respectivamente.

$$D_e = D_0 e^{\left[\frac{-E_a}{RT} \left(\frac{W}{W+1} \right)^{D_1} \right]}
 \tag{3.18}$$

$$D_e = D_0 e^{\left[\frac{D_1}{T} - D_2 \sigma - \frac{D_3 \sigma}{T^2} + \frac{D_4 \sigma}{T} \right]}
 \tag{3.19}$$

donde D_1 , D_2 , D_3 y D_4 serían los parámetros del modelo para la estimación de la difusividad efectiva.

3.6.3.3. Métodos de resolución del modelo difusivo

La ecuación diferencial en derivadas parciales, representativa del modelo propuesto, se resolvió mediante dos métodos diferentes dependiendo si se consideró importante o no la contracción de volumen durante el secado.

3.6.3.3.1. Solución analítica

Cuando se consideró un coeficiente de difusión efectivo constante y se despreció el efecto de la contracción de volumen del sólido, la ecuación diferencial representativa de la transferencia de materia en dirección radial para una geometría esférica [3.10], suponiendo un mecanismo difusivo, se resolvió analíticamente mediante el método de separación de variables expresando las humedades en forma adimensional [3.20]:

$$\psi_{(r,t)} = \frac{W_l - W_e}{W_0 - W_e} \quad [3.20]$$

La solución para el caso de una geometría esférica es la siguiente [3.21] (Crank, 1980):

$$\psi(r, t) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\sin \gamma_v - \gamma_v \cos \gamma_v}{\gamma_v - \sin \gamma_v \cos \gamma_v} e^{(-\gamma_v^2 X)} \frac{\sin \gamma_v n}{\gamma_v n} \quad [3.21]$$

donde n es la posición nominal, X el tiempo adimensional (número de Fourier), y γ_v los valores característicos, soluciones de la ecuación [3.22], donde k_c es el coeficiente de externo transferencia de materia y r es el radio de la esfera.

$$1 - \frac{\psi_v}{\tan \psi_v} = \frac{D_e}{k_c r} \quad [3.22]$$

3.6.3.3.2. Método numérico

En los casos en que se consideró importante la contracción de volumen que sufre el sólido durante el secado, la ecuación en derivadas parciales que define el proceso tanto para una lámina infinita [3.9], como para un cubo o paralelepípedo [3.11], se resolvieron numéricamente mediante el método de elementos finitos, utilizando la herramienta COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL Inc., Estados Unidos). La aplicación de este método supone la subdivisión del dominio de la función en una serie de subdominios, denominados elementos finitos. De este modo, la solución aproximada del problema se desarrolla en cada uno de los elementos.

En el caso de la geometría de lámina infinita, al tratarse de un problema unidimensional, el dominio se dividió en subdominios según la dirección de transferencia de materia (x) y debido a la condición de simetría, se utilizó la mitad del mismo para simular el proceso de secado (Figura 3.26).

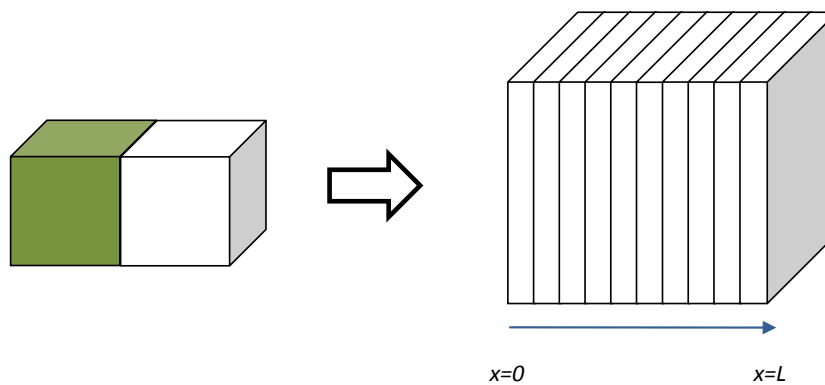


Figura 3.26. Discretización del dominio (lámina) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®.

En el caso de la geometría cúbica (Figura 3.27) y paralelepípedica (Figura 3.28) al tratarse de un problema tridimensional, el dominio se dividió en subdominios según las direcciones de transferencia de materia (x, y, z) y debido a la condición de simetría, se utilizó un octavo del volumen para simular el proceso de secado.

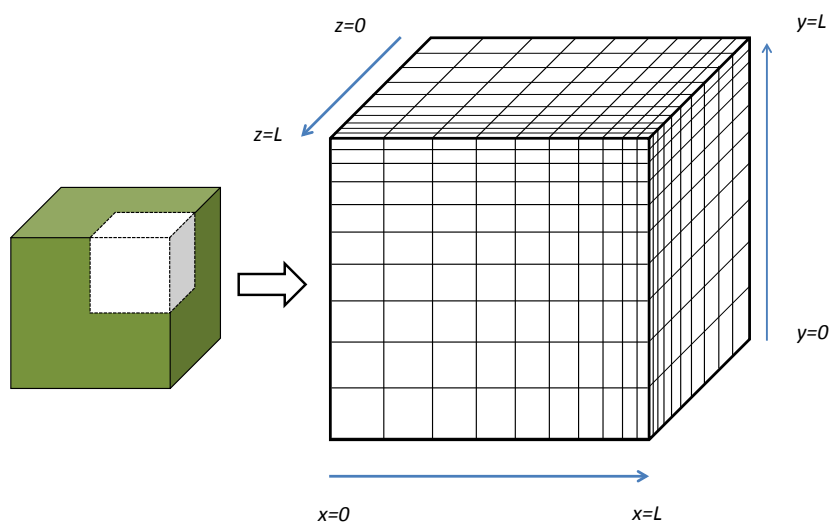


Figura 3.27. Discretización del dominio (cubo) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®

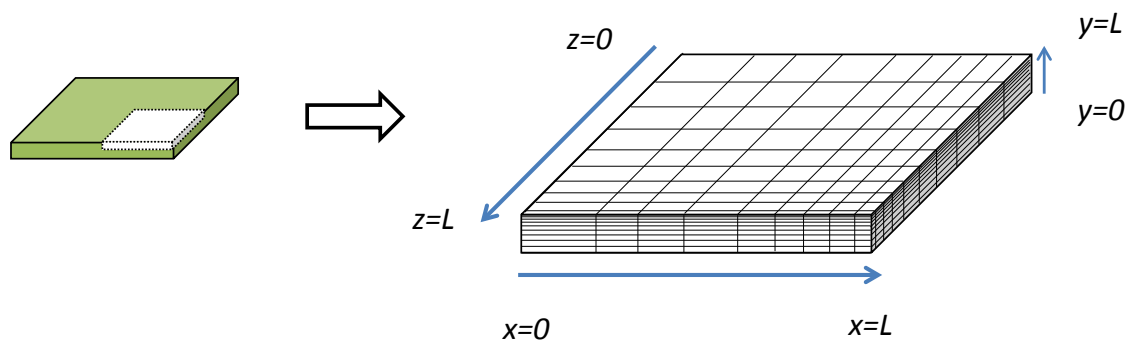


Figura 3.28. Discretización del dominio (paralelepípedo) en subdominios mediante COMSOL Multiphysics®.

3.6.4. Proceso de extracción en condiciones supercríticas

Para modelizar las cinéticas de extracción de manteca de cacao en condiciones supercríticas, se utilizó el modelo empírico de Weibull [1.14].

3.6.5. Identificación paramétrica

Para completar la modelización de un proceso es necesario identificar el valor de las constantes presentes en el modelo que se ha formulado. La identificación de dichas constante se realizó a partir del ajuste del modelo a los datos experimentales del contenido de humedad para las cinéticas de secado y del rendimiento de extracción para las cinéticas de extracción.

En el caso del modelo difusivo resuelto mediante separación de variables, y el modelo empírico de Weibull, la identificación paramétrica se llevó a cabo utilizando el software MATLAB 2009a (The Matworks, Inc., Estados Unidos). Sin embargo, cuando el modelo difusivo se resolvió por medio de elemento finitos, se empleó también COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL Inc., Estados Unidos) para la resolución de las ecuaciones diferenciales junto con MATLAB 2009a (The Matworks, Inc., Estados Unidos) para el desarrollo del algoritmo para la identificación de las constantes del modelo difusivo.

En todos los casos anteriores la identificación paramétrica se realizó por medio de la función “fminsearch” disponible en las herramientas de optimización de MATLAB 2009a (The Matworks, Inc., Estados Unidos).

3.7. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

En todas las determinaciones analíticas, los resultados representan la media y la desviación estándar de las mediciones realizadas.

Se utilizó el análisis de la varianza ANOVA de una y dos vías para evaluar la significación estadística de la influencia de las diferentes variables sobre las características analizadas en las diferentes muestras, empleando las funciones “anova1” y “anova2” de Matlab 2012a (The MathWorks, Inc., Estados Unidos); y se compararon los valores obtenidos para cada muestra mediante el test de comparaciones múltiples de Tukey, para un intervalo de confianza del 95%, empleando la función “multcompare” de Matlab 2012a (The MathWorks Inc., Estados Unidos).

Para evaluar la capacidad de simulación de los modelos propuestos se utilizaron los parámetros estadísticos error relativo medio (*ERM*) y porcentaje de varianza explicada (*VAR*) calculados por comparación ente los resultados experimentales y aquellos proporcionados por los modelos, de acuerdo con las ecuaciones [3.23] y [3.24], respectivamente.

$$ERM = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{V_{exp_i} - V_{cal_i}}{V_{exp_i}} \right| \quad [3.23]$$

$$VAR = \left[1 - \frac{S_{yx}^2}{S_y^2} \right] \times 100 \quad [3.24]$$

Siendo S_{yx} y S_y las desviaciones estándar de la muestra y de la correspondiente estimación. Estos parámetros estadísticos se han utilizado en la bibliografía para evaluar la calidad del ajuste para diversos modelos matemáticos (Cárcel et al., 2007; García-Pérez et al., 2009).

4. NOMENCLATURA

SIMBOLO	Descripción	Unidades
A	Magnetización de la muestra	-
a	Parámetro de la ecuación [3.8]	-
A_c	Área de la cara cuadrada del paralelepípedo	m^2
A_r	Área de la cara rectangular del paralelepípedo	m^2
a_w	Actividad de agua	-
b	Parámetro de la ecuación [3.8]	-
C_f	Concentración final parámetro de calidad	mg/g ss
C_g	Parámetro del modelo de GAB	
C_{g0}	Parámetro del modelo de GAB	
C_p	Capacidad calorífica del fluido de inmersión	kJ/kg-K
C_s	Concentración de vapor de agua en el aire en contacto con la superficie del sólido	kg agua/ m^3
C_∞	Concentración de vapor de agua en el aire fuera de la capa limite	kg agua/ m^3
CRS	Capacidad De retención de solventes	%
C_0	Concentración inicial parámetro de calidad	mg/g ss
D_e	Coefficiente de difusión efectivo	m^2/s
D_0	Factor pre exponencial de la ecuación de Arrhenius	m^2/s
D_1	Parámetro en las ecuaciones [1.12]-[1.13]	-
D_2	Parámetro en las ecuaciones [1.12]-[1.13]	-
D_3	Parámetro en las ecuaciones [1.12]-[1.13]	-
E_a	Energía de activación	kJ/kmol
e_0	Longitud inicial del paralelepípedo	m
e_1	Arista corta del paralelepípedo	m
e_2	Arista larga del paralelepípedo	m
f	Frecuencia	Hz
H	Entalpia	kJ/kmol
H_1	Diferencia entre los calores de sorción de la	kJ/kmol

	monocapa y la multicapa	
H_2	Diferencia entre el calor de vaporización del agua pura y el calor de sorción de la multicapa	kJ/kmol
h_m	Coficiente externo de transferencia de materia	kg agua/m ² -s
I	Magnetización de equilibrio	-
k_c	Coficiente externo de transferencia de materia	m/s
K_g	Parámetro del modelo de GAB	
K_{g0}	Parámetro del modelo de GAB	
L	Mitad de la longitud	m
M	Masa del fluido de inmersión	kg
M_a	Peso molecular del agua	kg/kmol
m_v	Flujo de vapor por unidad de área	kg agua/m ² -s
m_x	Flujo de agua líquida por unidad de área	kg agua/m ² -s
n	Número de datos experimentales	-
ERM	Error relativo medio	%
P	Potencia acústica	W
P_s	Presión de saturación del agua pura	kPa
P_v	Presión de vapor ejercida por la humedad en la interfase	kPa
\mathfrak{R}	Constante universal de los gases	kJ/kmol-K
R	Constante universal de los gases	atm-m ³ /kmol-K
R	Radio	m
r	Coordenada espacial radial	m
S_x	Desviación estándar (muestra)	
S_{yx}	Desviación estándar (estimación)	
T	Temperatura	K
T_2	Tiempo de relajación transversal	ms
t	Tiempo	s
V_{cal}	Valor calculado	

Nomenclatura

V_{exp}	Valor experimental	
v	Velocidad acústica	m/s
VAR	Porcentaje de varianza explicada	%
W	Contenido de humedad medio	kg de agua/kg ss
W_e	Contenido de humedad de equilibrio	kg de agua/kg ss
W_l	Contenido de humedad local	kg de agua/kg ss
W_m	Contenido de humedad de equilibrio de la monocapa	kg de agua/kg ss
W_{m0}	Parámetro del modelo de GAB	kg de agua/kg ss
W_s	Contenido de humedad en la superficie del sólido	kg de agua/kg ss
X	Tiempo adimensional	-
x, y, z	Coordenadas espaciales	m
Y	Rendimiento de la extracción	g manteca /100 g ss
Y_{max}	Rendimiento máximo de extracción	g manteca/100 g ss

Símbolos griegos

α	Parámetro de forma del modelos de Weibull	-
β	Parámetro de escala del modelo de Weibull	min
ρ_{dm}	Densidad de sólido seco	kg ss/m ³
φ_s	Humedad relativa de equilibrio en la superficie	-
φ_∞	Humedad relativa de equilibrio del aire de secado	-
λ	Longitud de onda	m
σ	Densidad acústica	W/m ³
ψ	Humedad media adimensional	-
γ_v	Soluciones de la ecuación [3.22]	

5. BIBLIOGRAFÍA

- AACC. (2000). Solvent Retention Capacity Profile 56-11.02 (10th ed. ed.). St. Paul, MN, USA.: AACC International.
- Abid, M., Jabbar, S., Hu, B., Hashim, M. M., Wu, T., Lei, S., Khan, M.A., Zeng, X. (2013). Thermosonication as a potential quality enhancement technique of apple juice. *Ultrasonics Sonochemistry*. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.12.003
- Ade-Omowaye, B. I. O., Angersbach, A., Taiwo, K. A., Knorr, D. (2001). Use of pulsed electric field pre-treatment to improve dehydration characteristics of plant based foods. *Trends in Food Science Technology*, 12(8), 285-295. doi: 10.1016/S0924-2244(01)00095-4
- AOAC. (2006). *Moisture in cacao products. 931.04* (16th ed. ed.). Maryland: Adobe Software and E-DOC/CJS.: Association of Official Analytical Communities.
- AOAC. (2006). *Moisture in dried fruits. 934.06* (16th ed. ed.). Maryland: Adobe Software and E-DOC/CJS.: Association of Official Analytical Communities.
- Apak, R., Güçlü, K., Demirata, B., Özyürek, M., Çelik, S. E., Bektaşoğlu, B., Berker, K.I., Özyurt, D. (2007). Comparative evaluation of various total antioxidant capacity assays applied to phenolic compounds with the CUPRAC assay. *Molecules*, 12(7), 1496-1547.
- Araus, K. A., Canales, R. I., Del Valle, J. M., De La Fuente, J. C. (2011). Solubility of β -carotene in ethanol- and triolein-modified CO₂. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(12), 1991-2001.
- Asep, E. K., Jinap, S., Jahurul, M. H. A., Zaidul, I. S. M., Singh, H. (2013). Effects of polar cosolvents on cocoa butter extraction using supercritical carbon dioxide. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 20, 152-160.
- Asep, E. K., Jinap, S., Tan, T. J., Russly, A. R., Harcharan, S., Nazimah, S. A. H. (2008). The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter. *Journal of Food Engineering*, 85(3), 450-458.
- Assifaoui, A., Champion, D., Chiotelli, E., Verel, A. (2006). Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field ¹H NMR technique. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 197-204. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.11.020
- Azoubel, P. M., Baima, M. d. A. M., Amorim, M. d. R., Oliveira, S. S. B. (2010). Effect of ultrasound on banana cv Pacovan drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 97(2), 194-198. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.10.009
- Baehr, H. D., Stephan, K. (2006). *Heat and mass transfer: Second, revised edition*.
- Baini, R., Langrish, T. A. G. (2007). Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 330-343. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.01.068
- Balachandran, S., Kentish, S. E., Mawson, R., Ashokkumar, M. (2006). Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(6), 471-479. doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.11.006
- Becht, S., Franke, R., Geißelmann, A., Hahn, H. (2009). An industrial view of process intensification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 329-332. doi:10.1016/j.cep.2008.04.012
- Benali, M., Kudra, T. (2010). Process intensification for drying and dewatering. *Drying Technology*, 28(10), 1127-1135.

- Benzie, I. F. F., Strain, J. J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of 'antioxidant power': The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-76.
- Berruti, F. M., Klaas, M., Briens, C., Berruti, F. (2009). Model for convective drying of carrots for pyrolysis. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 196-201. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.10.036
- Białobrzewski, I., Zielińska, M., Mujumdar, A. S., Markowski, M. (2008). Heat and mass transfer during drying of a bed of shrinking particles - Simulation for carrot cubes dried in a spout-fluidized-bed drier. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51(19-20), 4704-4716.
- Biedrzycka, E., Amarowicz, R. (2008). Diet and health: Apple polyphenols as antioxidants. *Food Reviews International*, 24(2), 235-251. doi: 10.1080/87559120801926302
- Bird, B., Stewart, W., Lightfoot, E. (2006). *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition*: John Wiley Sons, Inc.
- Blasco, M., García-Pérez, J. V., Bon, J., Carreres, J. E., Mulet, A. (2006). Effect of blanching and air flow rate on turmeric drying. *Food Science and Technology International*, 12(4), 315-323.
- Bon, J., Kudra, T. (2007). Enthalpy-Driven Optimization of Intermittent Drying. *Drying Technology: An International Journal*, 25(4), 523.
- Bon, J., Rosselló, C., Femenia, A., Eim, V., Simal, S. (2007). Mathematical modeling of drying kinetics for apricots: Influence of the external resistance to mass transfer. *Drying Technology*, 25(11), 1829-1835.
- Boyer, J., Liu, R. H. (2004). Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutrition Journal*, 3, 1-45. doi: 10.1186/1475-2891-3-1
- Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2), 21-33. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060
- Buksa, K., Nowotna, A., Praznik, W., Gambuś, H., Ziobro, R., Krawontka, J. (2010). The role of pentosans and starch in baking of wholemeal rye bread. *Food Research International*, 43(8), 2045-2051. doi: 10.1016/j.foodres.2010.06.005
- Cano-Higuita, D. M., Villa-Vélez, H. A., Telis-Romero, J., Váquiro, H. A., Telis, V. R. N. (2013). Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioproducts Processing*.
- Castell, Á. (2014). *USO DE RMN DE CAMPO BAJO PARA EL ANÁLISIS DE PROCESO DE TRANSFERENCIA DE MATERIA. APLICACIÓN AL SECADO-MADURACIÓN DE QUESO*. (Tesis Doctoral), Universidad de les Illes Balears.
- Castell-Palou, A., Rosselló, C., Femenia, A., Bon, J., Simal, S. (2011). Moisture profiles in cheese drying determined by TD-NMR: Mathematical modeling of mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 525-531. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.01.010
- Castell-Palou, A., Váquiro, H. A., Cárcel, J. A., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2012). Mathematical Modeling of Moisture Distribution and Kinetics in Cheese Drying. *Drying Technology*, 30(11-12), 1247-1255. doi: 10.1080/07373937.2012.704465
- Castell-Palou, Á., Simal, S. (2011). Heat pump drying kinetics of a pressed type cheese. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), 489-494.
- Chemat, F., Zill, E. H., Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835. doi: 10.1016/j.ultsonch.2010.11.023

- Chen, D., Xi, H., Guo, X., Qin, Z., Pang, X., Hu, X., Liao, X., Wu, J. (2013). Comparative study of quality of cloudy pomegranate juice treated by high hydrostatic pressure and high temperature short time. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 19, 85-94. doi: 10.1016/j.ifset.2013.03.003
- Cheng, X. F., Zhang, M., Adhikari, B. (2013). The inactivation kinetics of polyphenol oxidase in mushroom (*Agaricus bisporus*) during thermal and thermosonic treatments. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2), 674-679. doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.09.012
- Cherchi, G., Deidda, D., De Gioannis, B., Marongiu, B., Pompei, R., Porcedda, S. (2001). Extraction of *Santolina insularis* essential oil by supercritical carbon dioxide: Influence of some process parameters and biological activity. *Flavour and Fragrance Journal*, 16(1), 35-43.
- Chou, S. K., Chua, K. J. (2001). New hybrid drying technologies for heat sensitive foodstuffs. *Trends in Food Science Technology*, 12(10), 359-369. doi: 10.1016/S0924-2244(01)00102-9
- Cháfer, A., Fornari, T., Stateva, R. P., Berna, A., García-Reverter, J. (2007). Solubility of the natural antioxidant gallic acid in supercritical CO₂ + ethanol as a cosolvent. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52(1), 116-121.
- Cocero, M. J., García, J. (2001). Mathematical model of supercritical extraction applied to oil seed extraction by CO₂ + saturated alcohol - I. Desorption model. *Journal of Supercritical Fluids*, 20(3), 229-243.
- Cooper, K. A., Campos-Gimenez, E., Jimenez Alvarez, D., Rytz, A., Nagy, K., Williamson, G. (2008). Predictive relationship between polyphenol and nonfat cocoa solids content of chocolate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(1), 260-265. doi: 10.1021/jf072153c
- Crank, J. (1980). *The Mathematics of Diffusion*: Oxford University Press, USA.
- Cunha, L. M., Oliveira, F. A. R., Oliveira, J. C. (1998). Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the weibull probability distribution function. *Journal of Food Engineering*, 37(2), 175-191.
- Cárcel, J. A., Benedito, J., Rosselló, C., Mulet, A. (2007). Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 472-479. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.10.018
- Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Benedito, J., Mulet, A. (2012). Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 200-207. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.05.038
- Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Riera, E., Mulet, A. (2007). Influence of high-intensity ultrasound on drying kinetics of persimmon. *Drying Technology*, 25(1), 185-193.
- Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Riera, E., Mulet, A. (2011). Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound-influence of mass load density. *Drying Technology*, 29(2), 174-182.
- Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Riera, E., Rosselló, C., Mulet, A. (2014). Drying Assisted by Power Ultrasound *Modern Drying Technology* (pp. 237-278): Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA.
- De Temmerman, J., Verboven, P., Delcour, J. A., Nicolai, B., Ramon, H. (2008). Drying model for cylindrical pasta shapes using desorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, 86(3), 414-421. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.10.016

- del Valle, J. M., Aránguiz, V., León, H. (1998). Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. *Food Research International*, 31(8), 557-569. doi: 10.1016/S0963-9969(99)00029-0
- Di Scala, K., Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT - Food Science and Technology*, 41(5), 789-795. doi: 10.1016/j.lwt.2007.06.007
- Duyvejonck, A. E., Lagrain, B., Dornez, E., Delcour, J. A., Courtin, C. M. (2012). Suitability of solvent retention capacity tests to assess the cookie and bread making quality of European wheat flours. *LWT - Food Science and Technology*, 47(1), 56-63. doi: 10.1016/j.lwt.2012.01.002
- Eim, V. S., García-Pérez, J. V., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2012). Influence of the Addition of Dietary Fiber on the Drying Curves and Microstructure of a Dry Fermented Sausage (Sobrassada). *Drying Technology*, 30(2), 146-153
- Eim, V. S., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S. (2011). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. *International Journal of Food Engineering*, 7(3).
- Eim, V. S., Urrea, D., Rosselló, C., García-Pérez, J. V., Femenia, A., Simal, S. (2013). Optimization of the Drying Process of Carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the Basis of Quality Criteria. *Drying Technology*, 31(1-12). doi: 10.1080/07373937.2012.707162
- Fabra, M. J., Talens, P., Moraga, G., Martínez-Navarrete, N. (2009). Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, 93(1), 52-58. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2008.12.029
- FAO. (2013). FAOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Revisado 15.09.2014
- Fellows, P. J. (2009). 16 - Dehydration *Food Processing Technology (Third edition)* (pp. 481-524): Woodhead Publishing.
- Feng, H., Yin, Y., Tang, J. (2012). Microwave Drying of Food and Agricultural Materials: Basics and Heat and Mass Transfer Modeling. *Food Engineering Reviews*, 4(2), 89-106.
- Fernandes, F. A. N., Gallão, M. I., Rodrigues, S. (2008). Effect of osmotic dehydration and ultrasound pre-treatment on cell structure: Melon dehydration. *LWT - Food Science and Technology*, 41(4), 604-610. doi: 10.1016/j.lwt.2007.05.007
- Fernandes, F. A. N., Linhares Jr, F. E., Rodrigues, S. (2008). Ultrasound as pre-treatment for drying of pineapple. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(6), 1049-1054. doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.03.009
- Fernandes, F. A. N., Rodrigues, S. (2008). Application of Ultrasound and Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration in Drying of Fruits. *Drying Technology*, 26(12), 1509-1516. doi: 10.1080/07373930802412256
- Fu, Y., Zhang, K., Wang, N., Du, J. (2007). Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on polyphenol oxidases from Golden Delicious apple. *LWT - Food Science and Technology*, 40(8), 1362-1368.
- Gallego-Juárez, J. A., Riera, E., de la Fuente Blanco, S., Rodríguez-Corral, G., Acosta-Aparicio, V. M., Blanco, A. (2007). Application of high-power ultrasound for

- dehydration of vegetables: Processes and devices. *Drying Technology*, 25(11), 1893-1901. doi: 10.1080/07373930701677371
- Gallego-Juárez, J. A., Rodríguez-Corral, G., Moraleda, J. C. G., Yang, T. S. (1999). A new high-intensity ultrasonic technology for food dehydration. *Drying Technology*, 17(3), 597-608
- Gamboa-Santos, J., Montilla, A., Cárcel, J. A., Villamiel, M., Garcia-Perez, J. V. (2014). Airborne ultrasound application in the convective drying of strawberry. *Journal of Food Engineering*, 128, 132-139
- Gamboa-Santos, J., Montilla, A., Soria, A. C., Villamiel, M. (2012). Effects of conventional and ultrasound blanching on enzyme inactivation and carbohydrate content of carrots. *European Food Research and Technology*, 234(6), 1071-1079. doi: 10.1007/s00217-012-1726-7
- Gao, Y., Nagy, B., Liu, X., Simándi, B., Wang, Q. (2009). Supercritical CO₂ extraction of lutein esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound. *Journal of Supercritical Fluids*, 49(3), 345-350
- Garau, M. C., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C. (2006). Drying of orange skin: drying kinetics modelling and functional properties. *Journal of Food Engineering*, 75(2), 288-295. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.04.017
- Garau Taberner, C. (2008). *OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE SECADO DE DIFERENTES PRODUCTOS AGRÍCOLAS PARA LA OBTENCIÓN DE CONCENTRADOS DE FRUTAS Y HORTALIZAS DE ELEVADA CALIDAD*. (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España
- García-Noguera, J., Oliveira, F. I. P., Gallão, M. I., Weller, C. L., Rodrigues, S., Fernandes, F. A. N. (2010). Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration of Strawberries: Effect of Pretreatment Time and Ultrasonic Frequency. *Drying Technology*, 28(2), 294-303. doi: 10.1080/07373930903530402
- García-Perez, J. V., Cárcel, J. A., Riera, E., Rosselló, C., Mulet, A. (2012). Intensification of Low-Temperature Drying by Using Ultrasound. *Drying Technology*, 30(11-12), 1199-1208
- García Pérez, J. V. (2007). *CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS DE POTENCIA EN EL SECADO CONVECTIVO DE ALIMENTOS*. (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Benedito, J., Mulet, A. (2007). Power ultrasound mass transfer enhancement on food drying. *Food and Bioprocess Processing*, 85(3 C), 247-254. doi: 10.1205/fbp07010
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Clemente, G., Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT - Food Science and Technology*, 41(1), 18-25
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., de la Fuente-Blanco, S., Riera-Franco de Sarabia, E. (2006). Ultrasonic drying of foodstuff in a fluidized bed: Parametric study. *Ultrasonics*, 44(SUPPL.), e539-e543
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Riera, E., Mulet, A. (2009). Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel. *Drying Technology*, 27(2), 281-287. doi: 10.1080/07373930802606428
- García-Pérez, J. V., Ortuño, C., Puig, A., Cárcel, J. A., Pérez-Munuera, I. (2012). Enhancement of Water Transport and Microstructural Changes Induced by High-

- Intensity Ultrasound Application on Orange Peel Drying. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2256-2265
- García-Pérez, J. V., Rosselló, C., Cárcel, J. A., De La Fuente, S., Mulet, A. (2006). Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 258-260, pp. 563-574)
- González-Centeno, M. R., Comas-Serra, F., Femenia, A., Rosselló, C., Simal, S. (2014). Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): Experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*(0). doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.027
- González-Fésler, M., Salvatori, D., Gómez, P., Alzamora, S. M. (2008). Convective air drying of apples as affected by blanching and calcium impregnation. *Journal of Food Engineering*, 87(3), 323-332. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.12.007
- Gutfinger, T. (1981). Polyphenols in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 58(11), 966-968
- Hasan, N., Farouk, B. (2013). Mass transfer enhancement in supercritical fluid extraction by acoustic waves. *Journal of Supercritical Fluids*, 80, 60-70
- Heras-Ramírez, M. E., Quintero-Ramos, A., Camacho-Dávila, A., Barnard, J., Talamás-Abbud, R., Torres-Muñoz, J. V., Salas-Muñoz, E. (2012). Effect of Blanching and Drying Temperature on Polyphenolic Compound Stability and Antioxidant Capacity of Apple Pomace. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2201-2210. doi: 10.1007/s11947-011-0583-x
- Heredia, J. B., Cisneros-Zevallos, L. (2009). The effects of exogenous ethylene and methyl jasmonate on the accumulation of phenolic antioxidants in selected whole and wounded fresh produce. *Food Chemistry*, 115(4), 1500-1508. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.01.078
- Hu, A.-j., Zhao, S., Liang, H., Qiu, T.-q., Chen, G. (2007). Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 219-224. doi: 10.1016/j.ultsonch.2006.03.005
- IUPAC. (1992). *Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives, 1st supplement to 7th ed* (O. Blackwell. Ed.): Oxford: Blackwell
- Janjai, S., Lamlert, N., Intawee, P., Mahayothee, B., Haewsungcharern, M., Bala, B. K., Nagle, M., Leis, H., Müller, J. (2008). Finite Element Simulation of Drying of Longan Fruit. *Drying Technology: An International Journal*, 26(6), 666
- Kaya, A., Aydın, O., Demirtaş, C. (2007). Drying Kinetics of Red Delicious Apple. *Biosystems Engineering*, 96(4), 517-524. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2006.12.009
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT*, 37(4), 429-438. doi: 10.1016/j.lwt.2003.10.012
- Kek, S. P., Chin, N. L., Yusof, Y. A. (2013). Direct and indirect power ultrasound assisted pre-osmotic treatments in convective drying of guava slices. *Food and Bioprocess Processing*, 91(4), 495-506. doi: 10.1016/j.fbp.2013.05.003
- Konishi, Y., Kobayashi, M. (2003). Characteristic innovation of a food drying process revealed by the physicochemical analysis of dehydration dynamics. *Journal of Food Engineering*, 59(2-3), 277-283. doi: 10.1016/S0260-8774(02)00468-5

- Kowalska, J., Sidorczuk, A. (2007). Analysis of the effect of a technological processing on changes in antioxidant properties of cocoa processed products (Vol. 57, pp. 95-99). *Polsih Journal of Food and Nutrition Science*
- Krokida, M. K., Foundoukidis, E., Maroulis, Z. (2004). Drying constant: literature data compilation for foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 321-330. doi: 10.1016/S0260-8774(03)00136-5
- Krokida, M. K., Karathanos, V. T., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D. (2003). Drying kinetics of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, 59(4), 391-403. doi: 10.1016/S0260-8774(02)00498-3
- Krokida, M. K., Kiranoudis, C. T., Maroulis, Z. B., Marinos-Kouris, D. (2000). Drying related properties of apple. *Drying Technology*, 18(6), 1251-1267
- Kweon, M., Martin, R., Souza, E. (2008). Effect of Tempering Conditions on Milling Performance and Flour Functionality. *Cereal Chemistry Journal*, 86(1), 12-17. doi: 10.1094/CCHEM-86-1-0012
- Kweon, M., Slade, L., Levine, H. (2011). Solvent Retention Capacity (SRC) Testing of Wheat Flour: Principles and Value in Predicting Flour Functionality in Different Wheat-Based Food Processes and in Wheat Breeding—A Review. *Cereal Chemistry Journal*, 88(6), 537-552. doi: 10.1094/CCHEM-07-11-0092
- Landl, A., Abadias, M., Sárraga, C., Viñas, I., Picouet, P. A. (2010). Effect of high pressure processing on the quality of acidified Granny smith apple purée product. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(4), 557-564. doi: 10.1016/j.ifset.2010.09.001
- Lee, H., Kim, H., Cadwallader, K. R., Feng, H., Martin, S. E. (2013). Sonication in combination with heat and low pressure as an alternative pasteurization treatment—Effect on *Escherichia coli* K12 inactivation and quality of apple cider. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(4), 1131-1138. doi: 10.1016/j.ultsonch.2013.01.003
- Leontowicz, M., Gorinstein, S., Leontowicz, H., Krzeminski, R., Lojek, A., Katrich, E., Ciz, M., Martin-Belloso, O., Soliva-Fortuny, R., Haruenkit, R., Trakhtenberg, S. (2003). Apple and pear peel and pulp and their influence on plasma lipids and antioxidant potentials in rats fed cholesterol-containing diets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(19), 5780-5785. doi: 10.1021/jf030137j
- Letourneau, J. J., Vigneau, S., Gonus, P., Fages, J. (2005). Micronized cocoa butter particles produced by a supercritical process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(2), 201-207. doi: 10.1016/j.cep.2004.03.013
- Lewicki, P. P. (2006). Design of hot air drying for better foods. *Trends in Food Science and Technology*, 17(4), 153-163.
- Lipp, M., Simoneau, C., Ulberth, F., Anklam, E., Crews, C., Brereton, P., de Greyt, W., Schwack, W., Wiedmaier, C. (2001). Composition of Genuine Cocoa Butter and Cocoa Butter Equivalents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 14(4), 399-408. doi: 10.1006/jfca.2000.0984
- Lo Scalzo, R., Iannocari, T., Summa, C., Morelli, R., Rapisarda, P. (2004). Effect of thermal treatments on antioxidant and antiradical activity of blood orange juice. *Food Chemistry*, 85(1), 41-47. doi: 10.1016/j.foodchem.2003.05.005
- Mandala, I. G., Anagnostaras, E. F., Oikonomou, C. K. (2005). Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality

- characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(3), 307-316. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.08.021
- Marigheto, N., Venturi, L., Hills, B. (2008). Two-dimensional NMR relaxation studies of apple quality. *Postharvest Biology and Technology*, 48(3), 331-340. doi: 10.1016/j.postharvbio.2007.11.002
- Markowski, M., Białobrzewski, I., Modrzewska, A. (2010). Kinetics of spouted-bed drying of barley: Diffusivities for sphere and ellipsoid. *Journal of Food Engineering*, 96(3), 380-387. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.08.011
- Marques, L. G., Ferreira, M. C., Freire, J. T. (2007). Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(5), 451-457. doi: 10.1016/j.cep.2006.04.011
- Mason, T. J., Riera, E., Vercet, A., Lopez-Buesa, P. (2005). 13 - Application of Ultrasound. In D.-W. Sun (Ed.), *Emerging Technologies for Food Processing* (pp. 323-351). London: Academic Press.
- Mayor, L., Sereno, A. M. (2004). Modelling shrinkage during convective drying of food materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 373-386. doi: 10.1016/S0260-8774(03)00144-4
- McClements, D. J. (1995). Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science Technology*, 6(9), 293-299. doi: 10.1016/S0924-2244(00)89139-6
- Mohamed, R. S., Saldaña, M. D. A., Mazzafera, P., Zetzel, C., Brunner, G. (2002). Extraction of caffeine, theobromine, and cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(26), 6751-6758.
- Montanuci, F. D., Perussello, C. A., De Matos Jorge, L. M., Jorge, R. M. M. (2014). Experimental analysis and finite element simulation of the hydration process of barley grains. *Journal of Food Engineering*, 131, 44-49.
- Mujumdar, A. S., Law, C. L. (2010). Drying Technology: Trends and Applications in Postharvest Processing. *Food and Bioprocess Technology*, 3(6), 843-852.
- Mulet, A., Blasco, M., García-Reverter, J., García-Pérez, J. V. (2005). Drying kinetics of *Curcuma longa* rhizomes. *Journal of Food Science*, 70(5), E318-E323.
- Nicolai, B. M., Verboven, P., Scheerlinck, N. (2001). The modelling of heat and mass transfer. In L. M. M. Tijskens, M. L. A. T. M. Hertog, B. M. Nicolai (Eds.), *Food Process Modelling* (pp. 60-86): Woodhead Publishing.
- Nowacka, M., Wiktor, A., Śledź, M., Jurek, N., Witrowa-Rajchert, D. (2012). Drying of ultrasound pretreated apple and its selected physical properties. *Journal of Food Engineering*, 113(3), 427-433. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.06.013
- Oey, I., Lille, M., Van Loey, A., Hendrickx, M. (2008). Effect of high-pressure processing on colour, texture and flavour of fruit- and vegetable-based food products: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 19(6), 320-328.
- Oliveira, F. I. P., Gallão, M. I., Rodrigues, S., Fernandes, F. A. N. (2011). Dehydration of Malay Apple (*Syzygium malaccense* L.) Using Ultrasound as Pre-treatment. *Food and Bioprocess Technology*, 4(4), 610-615. doi: 10.1007/s11947-010-0351-3
- Ortuño, C., Martínez-Pastor, M. T., Mulet, A., Benedito, J. (2012). An ultrasound-enhanced system for microbial inactivation using supercritical carbon dioxide. *Innovative*

- Food Science and Emerging Technologies*, 15, 31-37. doi: 10.1016/j.ifset.2012.02.006
- Ortuño Cases, C. (2014). *APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS DE POTENCIA PARA MEJORA DE PROCESOS DE INACTIVACIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS*. (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España
- Ozuna, C., Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., Mulet, A. (2011). Improvement of water transport mechanisms during potato drying by applying ultrasound. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(14), 2511-2517
- Ozuna, C., Cárcel, J. A., Walde, P. M., Garcia-Perez, J. V. (2014). Low-temperature drying of salted cod (*Gadus morhua*) assisted by high power ultrasound: Kinetics and physical properties. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*
- Ozuna, C., Álvarez-Arenas, T. G., Riera, E., Cárcel, J. A., Garcia-Perez, J. V. (2014). Influence of material structure on air-borne ultrasonic application in drying. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1235-1243
- Papamichail, I., Louli, V., Magoulas, K. (2000). Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, 18(3), 213-226. doi: 10.1016/S0896-8446(00)00066-8
- Park, K. J., Ardito, T. H., Ito, A. P., Park, K. J. B., de Oliveira, R. A., Chiorato, M. (2007). Effective Diffusivity Determination Considering Shrinkage by Means of Explicit Finite Difference Method. *Drying Technology*, 25(7-8), 1313-1319. doi: 10.1080/07373930701438873
- Pereira, C. G., Meireles, M. A. A. (2010). Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives. *Food and Bioprocess Technology*, 3(3), 340-372
- Perry, R., Green, D. (1984). *Perry's Chemical Engineering Handbook*: McGraw-Hill
- Pérez-Martínez, D., Alvarez-Salas, C., Charó-Alonso, M., Dibildox-Alvarado, E., Toro-Vazquez, J. F. (2007). The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. *Food Research International*, 40(1), 47-62. doi: 10.1016/j.foodres.2006.07.016
- Quiles, A., Hernando, I., Pérez-Munuera, I., Larrea, V., Llorca, E., Lluch, M. Á. (2005). Polyphenoloxidase (PPO) activity and osmotic dehydration in Granny smith apple. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(6), 1017-1020. doi: 10.1002/jsfa.2062
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. *Journal of Food Engineering*, 49(4), 311-319
- Reverchon, E., De Marco, I. (2006). Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *Journal of Supercritical Fluids*, 38(2), 146-166
- Rieder, A., Holtekjølen, A. K., Sahlstrøm, S., Moldestad, A. (2012). Effect of barley and oat flour types and sourdoughs on dough rheology and bread quality of composite wheat bread. *Journal of Cereal Science*, 55(1), 44-52. doi: 10.1016/j.jcs.2011.10.003
- Riera, E., Blanco, A., García, J., Benedito, J., Mulet, A., Gallego-Juárez, J. A., Blasco, M. (2010). High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO₂ extraction processes. *Ultrasonics*, 50(2), 306-309

- Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego, J. A., Blasco, M., Mulet, A. (2004). Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11(3-4), 241-244
- Rozzi, N. L., Singh, R. K. (2002). Supercritical fluids and the food industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1(1), 33-44
- Ruiz-López, I. I., García-Alvarado, M. A. (2007). Analytical solution for food-drying kinetics considering shrinkage and variable diffusivity. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 208-216. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.01.051
- Sabarez, H. T., Gallego-Juarez, J. A., Riera, E. (2012). Ultrasonic-Assisted Convective Drying of Apple Slices. *Drying Technology*, 30(9), 989-997
- Saldaña, M. D. A., Mohamed, R. S., Mazzafera, P. (2002). Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197, 885-894. doi: 10.1016/S0378-3812(01)00719-1
- Santacatalina, J. V., Rodríguez, O., Simal, S., Cárcel, J. A., Mulet, A., García-Pérez, J. V. (2014). Ultrasonically enhanced low-temperature drying of apple: Influence on drying kinetics and antioxidant potential. *Journal of Food Engineering*, 138(0), 35-44. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.04.003
- Schieber, A., Hilt, P., Streker, P., Endreß, H.-U., Rentschler, C., Carle, R. (2003). A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 4(1), 99-107. doi: 10.1016/S1466-8564(02)00087-5
- Schuck, P., Davenel, A., Mariette, F., Briard, V., Méjean, S., Piot, M. (2002). Rehydration of casein powders: effects of added mineral salts and salt addition methods on water transfer. *International Dairy Journal*, 12(1), 51-57. doi: 10.1016/S0958-6946(01)00090-5
- Schössler, K., Jäger, H., Knorr, D. (2012). Novel contact ultrasound system for the accelerated freeze-drying of vegetables. *Innovative Food Science Emerging Technologies*, 16(0), 113-120. doi: 10.1016/j.ifset.2012.05.010
- Sharma, P., Gujral, H. S. (2014a). Antioxidant potential of wheat flour chapattis as affected by incorporating barley flour. *LWT - Food Science and Technology*, 56(1), 118-123. doi: 10.1016/j.lwt.2013.10.047
- Sharma, P., Gujral, H. S. (2014b). Cookie making behavior of wheat–barley flour blends and effects on antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology*, 55(1), 301-307. doi: 10.1016/j.lwt.2013.08.019
- Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, A., Rosselló, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80(4), 1293-1301.
- Simal, S., Femenia, A., Cárcel, J. A., Rosselló, C. (2005). Mathematical modelling of the drying curves of kiwi fruits: Influence of the ripening stage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(3), 425-432.
- Simal, S., Garau, M. C., Femenia, A., Rosselló, C. (2006). A Diffusional Model with a Moisture-Dependent Diffusion Coefficient. *Drying Technology: An International Journal*, 24(11), 1365.
- Sovová, H. (2005). Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 33(1), 35-52. doi: 10.1016/j.supflu.2004.03.005

- Soysal, Ç. (2008). Kinetics and thermal activation/inactivation of starring apple polyphenol oxidase. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 1034-1046.
- Srikiatden, J., Roberts, J. S. (2005). Moisture Loss Kinetics of Apple During Convective Hot Air and Isothermal Drying. *International Journal of Food Properties*, 8(3), 493.
- Srikiatden, J., Roberts, J. S. (2008). Predicting moisture profiles in potato and carrot during convective hot air drying using isothermally measured effective diffusivity. *Journal of Food Engineering*, 84(4), 516-525. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2007.06.009
- Stawczyk, J., Li, S., Witrowa-Rajchert, D., Fabisiak, A. (2007). Kinetics of atmospheric freeze-drying of apple. *Transport in Porous Media*, 66(1-2), 159-172.
- Sturzoiu, A., Stroescu, M., Guzun, A. S., Dobre, T. (2011). Empirical models applied for kinetics extraction of β -carotene from Rosa canina. *Revista de Chimie*, 62(3), 344-348.
- Sørland, G. H., Larsen, P. M., Lundby, F., Rudi, A.-P., Guiheneuf, T. (2004). Determination of total fat and moisture content in meat using low field NMR. *Meat Science*, 66(3), 543-550. doi: 10.1016/S0309-1740(03)00157-8
- Tan, T.-J., Jinap, S., Kusnadi, A. E., Hamid, N. S. A. (2008). EXTRACTION OF COCOA BUTTER BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE: OPTIMIZATION OF OPERATING CONDITIONS AND EFFECT OF PARTICLE SIZE. *Journal of Food Lipids*, 15(2), 263-276. doi: 10.1111/j.1745-4522.2008.00119.x
- Toepfl, S., Mathys, A., Heinz, V., Knorr, D. (2006). Review: Potential of High Hydrostatic Pressure and Pulsed Electric Fields for Energy Efficient and Environmentally Friendly Food Processing. *Food Reviews International*, 22(4), 405-423. doi: 10.1080/87559120600865164
- Toro-Vazquez, J. F., Pérez-Martínez, D., Dibildox-Alvarado, E., Charó-Alonso, M., Reyes-Hernández, J. (2004). Rheometry and Polymorphism of Cocoa Butter During Crystallization Under Static and Stirring Conditions. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(2), 195-202.
- Van der Sluis, A. A., Dekker, M., Skrede, G., Jongen, W. M. F. (2002). Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 1. Effect of existing production methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(25), 7211-7219. doi: 10.1021/jf020115h
- Van Gerven, T., Stankiewicz, A. (2009). Structure, energy, synergy, time—the fundamentals of process intensification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2465-2474.
- Van Steertegem, B., Pareyt, B., Slade, L., Levine, H., Brijs, K., Delcour, J. A. (2013). Impact of Heat Treatment on Wheat Flour Solvent Retention Capacity (SRC) Profiles. *Cereal Chemistry Journal*, 90(6), 608-610. doi: 10.1094/CCHEM-04-13-0069-N
- Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K., Chacana, M., Vergara, J., Martínez-Monzó, J., García-Segovia, P., Lemus-Mondaca, R., Di Scala, K. (2012). Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny smith) slices. *Food Chemistry*, 132(1), 51-59. doi: 10.1016/j.foodchem.2011.10.029
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sáinz, C., Uribe, E., Lemus-Mondaca, R. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. granny smith) slices at different

- air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 972-986. doi: 10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x
- Velasco, R. J., Villada, H. S., Carrera, J. E. (2007). Applications of supercritical fluids in the agroindustry. *Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria*, 18(1), 53-66.
- Venkatesh, M. S., Raghavan, G. S. V. (2004). An Overview of Microwave Processing and Dielectric Properties of Agri-food Materials. *Biosystems Engineering*, 88(1), 1-18. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2004.01.007
- Vinatoru, M. (2001). An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(3), 303-313. doi: 10.1016/S1350-4177(01)00071-2
- Vrhovsek, U., Rigo, A., Tonon, D., Mattivi, F. (2004). Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(21), 6532-6538.
- Váquiro, H. A., Clemente, G., García-Pérez, J. V., Mulet, A., Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(7), 885-898. doi: 10.1016/j.cherd.2008.12.002
- Váquiro, H. A., Mulet, A., García-Pérez, J. V., Clemente, G., Bon, J. (2008) Optimization of intermittent hot air drying of mango (*Mangifera indica* L.). Vol. 273-276 (pp. 250-255).
- Weerts, A. H., Martin, D. R., Lian, G., Melrose, J. R. (2005). Modelling the hydration of foodstuffs. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 13(2), 119-128. doi: 10.1016/j.simpat.2004.09.001
- Wollgast, J., Anklam, E. (2000). Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: Changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International*, 33(6), 423-447.
- Wählby, U., Skjöldebrand, C. (2001). NIR-measurements of moisture changes in foods. *Journal of Food Engineering*, 47(4), 303-312. doi: 10.1016/S0260-8774(00)00134-5
- Zura-Bravo, L., Vega-Gálvez, A., Lemus-Mondaca, R., Ah-Hen, K. S., Di Scala, K. (2013). Effect Of Temperature On Rehydration Kinetics, Functional Properties, Texture And Antioxidant Activity Of Red Pepper Var. Hungarian (*Capsicum Annum* L.). *Journal of Food Processing and Preservation*, 37(1), 74-85. doi: 10.1111/j.1745-4549.2011.00623.x
- Çengel, Y. (2007). *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico* (McGraw-Hill Ed. 3rd ed.). México D.F., México.

6. RESULTADOS

Food and Bioprocess Technology (2013) 6:542–552
DOI: 10.1007/s11947-011-0711-7

**VALIDATION OF A DIFFUSION MODEL USING MOISTURE PROFILES
MEASURED BY MEANS OF TD-NMR IN APPLES (*Malus Domestica*)**

Óscar Rodríguez, Valeria S. Eim, Susana Simal, Antoni Femenia, Carmen Rosselló

*Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain*

Validation of a Difussion Model Using Moisture Profiles Measured by Means of TD-NMR in Apples (*Malus domestica*)

Óscar Rodríguez · Valeria S. Eim · Susana Simal · Antoni Femenia · Carmen Rosselló

Received: 12 July 2011 / Accepted: 14 October 2011 / Published online: 30 October 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract Time domain nuclear magnetic resonance has been used to obtain experimental moisture profiles of apples during convective drying. The drying curves obtained at temperatures of 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C during convective drying have been modelled using a diffusion model, solved by a finite elements method. The parametric identification was carried out by comparing the experimental and simulated drying curves, and the validation of the model was conducted by comparing the experimental and the simulated moisture profiles. The proposed diffusion model including solid shrinkage and temperature influence on the diffusion coefficient allowed an adequate prediction of not only the drying curves (MRE=5.4±0.8%) but also the moisture profiles (MRE=11.0±1.7%). These results support the hypotheses admitted to formulate the mathematical equations of the model and demonstrate the usefulness of this methodology to validate the proposed model.

Keywords Time domain-NMR · Moisture profiles · Diffusion model · Apple

Nomenclature

A_r Rectangular face area (m²; Eq. 2)
 A_s Square face area (m²; Eq. 1)
 a_w Water activity (Eq. 8)
 C_0 Entropic accommodation factor (Eq. 9) dimensionless
 C_g Guggenheim constant (Eq. 8)

D_0 Pre-exponential factor (m²/s; Eq. 4)
 D_e Effective diffusion coefficient (m²/s; Eq. 3)
 e_1 Short thickness (m; Eq. 1)
 e_2 Long thickness (m; Eq. 2)
 e_2^0 Initial long thickness (m; Eq. 7)
 E_a Activation energy (J/mol; Eq. 4)
 ΔH_1 Difference between the heats of sorption of the monolayer and the multilayer of water (J/mol; Eq. 9)
 ΔH_2 Difference between the vaporisation heat of water and the sorption heat of the multilayer of water (J/mol; Eq. 10)
 K_0 Entropic accommodation factor (Eq. 10)
 K_g Constant in the GAB model (Eq. 8)
 L Half length of the parallelepiped (m)
 MRE Mean relative error (%)
 M Moisture content (kg water/kg dm)
 N Number of samples (Eq. 6)
 R Universal gas constant (J/mol K; Eq. 4)
 RH Relative humidity (%)
 $RMSE$ Root mean square error
 r^2 Correlation coefficient
 SE Standard error
 S_y Standard deviation (sample; Eq. 5)
 S_{yx} Standard deviation (estimation; Eq. 5)
 T Temperature (°C)
 t Time (s)
 V_c Calculated value (Eq. 6)
 V_e Experimental value (Eq. 6)
 var Explained variance (%)
 \bar{W} Average moisture content (kg water/kg dm)
 W_e Equilibrium moisture content (kg water/kg dm)
 W_m Monolayer moisture content (kg water/kg dm; Eq. 8)
 W_l Local moisture content (kg water/kg dm) (Eq. 3)
 x Distance (m)
 δ Nominal length dimensionless

Ó. Rodríguez · V. S. Eim · S. Simal (✉) · A. Femenia · C. Rosselló
Department of Chemistry, Universitat de les Illes Balears, Cra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, Spain
e-mail: susana.simal@uib.es

Introduction

In convective drying, once the air flow velocity and temperature are quite high and humidity low enough that external transfers cannot be limiting processes for the operation, water transport through a porous material as found in most solid agricultural products, is a complex phenomenon influenced by the operating conditions, characteristics of the food and thermophysical properties. Initially, the product has a certain moisture content uniformly distributed throughout its interior; once the drying process begins, a moisture profile appears as a consequence of the moisture concentration gradient between food and drying air (Dissa et al. 2008). As water is the main component of food, measurements of the water content changes during drying are therefore valuable when it comes to controlling drying processes and assuring the stability of the final product. In practice, measurement of water profiles inside biological materials is difficult because water gradients are steep and the product shrinks with water removal (Nguyen et al. 2006). Regarding the importance of the moisture distribution, various proposals for the experimental determination of moisture profiles have been suggested in the literature.

Near-infrared reflectance has been used for this purpose by authors like Wählby and Skjöldebrand (2001) and Yavari et al. (2011) to measure the change in moisture content inside small samples of pork meat and buns during a cooking process, and to monitoring the water loss of chicken nuggets during a frying process. On the other hand, magnetic resonance imaging (MRI) has been used to determine local moisture contents by Frías et al. (2002) in paddy rice, by Nguyen et al. (2006) in pears, and by Xing et al. (2007) in pasta. This technique is used due to its non-invasive and nondestructive nature. Nevertheless, MRI equipments are expensive and drying cells need to be customised and carefully designed to be adapted to the probe head of the MRI equipment.

Recently, time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) has been used to quantify the water content in some agro-food products, offering a distinction between free, physically bound, and chemically bound water. In a TD-NMR experiment, the magnetic moments of the nuclei are manipulated by suitably chosen electromagnetic radio frequency fields because of this condition the method can be made sensitive to only hydrogen (^1H) and therefore to water (Rudi et al. 2008). Due to the fact of free induction decay, NMR signal amplitude is directly proportional to the quantity of liquid in the sample (Rutledge 2001; Todt et al. 2006). Then TD-NMR has been used in fresh cheese to characterise the water-holding capacity (Hinrichs et al. 2004), in biscuits to monitor the water content evolution during cooking (Assifaoui et al. 2006), in apple discs to monitor the water mobility (Sosa et al. 2010), and also

water and fat content have been simultaneously determined in caramels (Rudi et al. 2008), and in minced meat (Sørland et al. 2004) by means of this technique.

Despite that measuring local moisture contents requires to slice the sample previously, TD-NMR has the advantage of not requiring any pretreatment of the samples to be investigated, making the measurement of large amount of samples possible in short times; besides, nowadays, the laboratory space is a premium and TD-NMR devices do not take a lot of valuable laboratory bench space and its operation is of low decibel noise. Operations cost is minimum due to its low power consumption and maintenance-free ventilation concept.

Authors previously cited have been able to measure local moisture contents in different agro-food products, but have not focused their works to validate a diffusion model from the moisture profiles obtained by mean of any experimental technique mentioned. Mathematical modelling and simulation of drying curves and moisture profiles by a diffusion model has been considered to be a powerful tool to calculate and design this operation (Baini and Langrish 2007; Bon and Kudra 2007; Di Scala and Crapiste 2008).

Therefore, the objectives of this study are, on the one hand, to evaluate the usefulness of the TD-NMR in measuring the moisture distribution inside a solid during convective drying and, on the other hand, to use these moisture profiles to validate a mathematical model representative of this process.

Materials and Methods

Fresh Golden apple fruits (*Malus domestica*) were purchased in a local market, washed, peeled, cored, and cut into parallelepipedic shapes ($0.01 \times 0.01 \times 0.02$ m). The selection of apple as a raw matter was made due to not only its high worldwide production, but also because when apple is peeled and cored, is easily cut into regular homogenous and uniform solids. Some mathematical models have been proposed in the literature to simulate the drying curves of apple (Moreira et al. 2000; Kaya et al. 2007); however, those models were not validated by estimating the experimental moisture profile variation.

The total soluble solids content of apples, measured as °Brix (20 °C) was of $11.0 \pm 0.5\%$. The initial moisture content (W_0) of fresh apples, obtained by using the Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC) official method (AOAC International 1990) was of 5.41 ± 0.07 kg water/kg dm. Water activity was measured by using an electric hygrometer Novasina Lab MASTER-aw (Novasina AG, Lanchen, Switzerland), in samples dried until different moisture contents, from 1.29 to 0.05 kg water/kg dm. All measurements were made by triplicate at temperatures of 10 °C, 20 °C, 30 °C and 40 °C.

The apparent dimensions were measured by triplicate in parallelepiped samples (Fig. 1) with different moisture contents ranged between 5.41 and 0.10 kg water/kg dm. The area of each face was measured by using an image acquisition system which consisted of a digital camera vertically placed above the sample at a distance of 0.3 m from its upper face. The illumination was achieved with four fluorescent light tubes (power, 35 W; length, 0.30 m; colour temperature, 2,700 K; light flux, 270 lm). Both the camera and the illumination system were placed in a wooden box whose walls were painted black to minimise the background light. Six images were acquired for each sample (four rectangular and two square faces). Image managing involved the adjustment of the pictures with Adobe PhotoShop CS® software (*magic wand* and *brush* tool) and the area measurement with an algorithm developed by using the *Image Acquisition Toolbox* of Matlab® (The Mathworks, Inc., Natick, USA). Sample edges (e_1 and e_2) were calculated according to Eqs. 1 and 2 from the average area of the rectangular (A_r) and square (A_s) faces as shown in Fig. 1, considering the solid as homogenous according to the shrinkage.

$$e_1 = \sqrt[2]{A_s} \quad (1)$$

$$e_2 = \frac{A_r}{e_1} \quad (2)$$

The methodology was tested by measuring the surface of coins of 1 and 2 Euros, due to these objects have official surface values given by *La Fábrica Nacional de Moneda y Timbre-Real Casa de la Moneda*.

Drying experiments were carried out by triplicate in a laboratory scale drier described in a previous work (Simal et al. 2005). The average characteristics of the room air were: $T=33.0\pm 1.2$ °C and $RH=42.0\pm 4.3\%$. The air flow rate was of 4 m/s, high enough to ensure that the effect of the external resistance on the drying kinetics was negligible and the internal resistance to mass transfer controlled the process. The air flowed perpendicular to the bed. A monolayer load was used. Water losses were periodically measured by weighing the basket and its content automatically.

To analyse the one-directional mass transfer process, the rectangular surfaces of all parallelepipeds were covered with an adherent waterproof film (Albal Profesional, Cofresco Ibérica, Spain) before drying, thus water loss took place only through the uncovered surfaces (square

faces). Two sets of experiments were carried out at drying temperatures of 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C in order to measure, on the one hand the drying curves (average moisture content vs. drying time, set 1) and on the other hand, the experimental moisture profiles (local moisture content vs. position and drying time, set 2).

With the aim of measuring the moisture profiles, samples were taken from the convective drier at different times by triplicate. Then the cover film was removed and samples were sliced perpendicularly to the mass transfer direction into six to eight slices (0.002 m thickness approximated). All cut were made applying little pressure, avoiding deforming or squeezing. Each slice was weighed, the thickness estimated from the ratio between the slice weight and whole sample weight, and its moisture content measured by using the TD-NMR technique with a spin echo method on a Bruker Minispec mq 20 Analyzer (Bruker Biosciences Española, Madrid, Spain). The operating field strength was 0.47 T, resulting in a Larmor frequency of 19.98 MHz for ^1H . Taking into account the symmetry, two equivalent profiles were obtained for each sample, one per each half of the parallelepiped.

Previous to the moisture content measurement, the instrument was calibrated with samples of known moisture content and weight. Thus, samples having different moisture content (ranged between 5.41 and 0.13 kg water/kg dm) were prepared from apples slices (thickness 0.005 m) dried at 70 °C and 4 m/s in a convective drier. After drying, samples were kept at 4 °C for 8 h for homogenization and then grounded. A fraction of grounded sample was used to determine the moisture content by using AOAC method no. 934.06 (AOAC International 1990). Other fraction was enveloped with an adherent waterproof film (avoiding water evaporation) and placed into an 18 mm glass tube for TD-NMR signal measurement. Measurements were made at 40 °C by triplicate. Moisture content and TD-NMR signal per gramme information was used to establish the calibration curve.

Mathematical Model

With the aim of establishing a methodology to analyse the mass transfer process during the apple drying, a mathematical model was proposed. Since heating usually occurs faster than the drying process, a simplifying assumption can be that the process is considered as isotherm (De Temmerman et al. 2008). Water migration from the inside of the solid towards the gas core could take place simultaneously through different mechanisms which contribute to the total mass flux. Fick's second law of diffusion combined with the microscopic mass balance, given by Eq. 3, has been considered as explaining that the water movement inside a solid takes place, basically by means of

Fig. 1 Geometric features of the parallelepiped

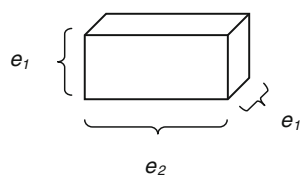
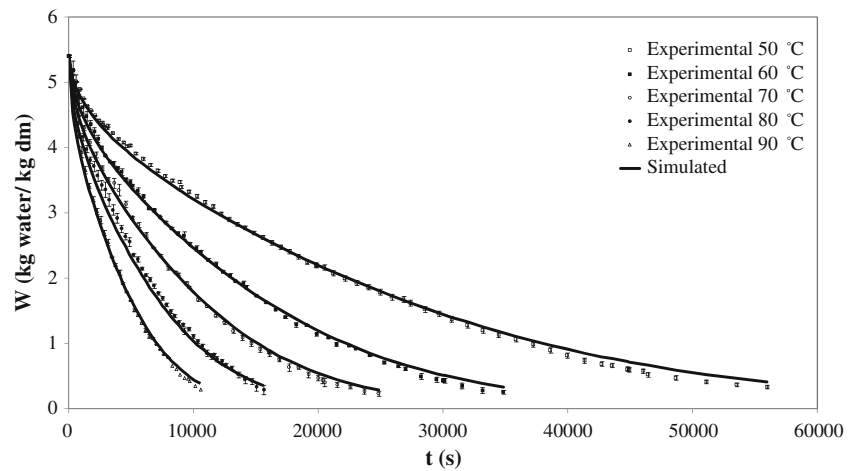


Fig. 2 Experimental and simulated drying curves of samples at different temperatures



a diffusion mechanism although other mechanisms could co-exist.

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} = D_e \nabla^2 W_l \tag{3}$$

An effective diffusion coefficient (D_e), representative of the global transport process, might include molecular diffusion, liquid diffusion through the solid pores, vapour diffusion and all other factors which affect drying characteristics (Srikiatden and Roberts 2005; Bon and Kudra 2007). Thus, D_e was considered to be only dependent on the temperature, according to the Arrhenius relationship (Eq. 4):

$$D_e = D_0 e^{\frac{-E_a}{R(T+273.16)}} \tag{4}$$

The governing equation (Eq. 3) can be solved by assuming the following hypothesis (Simal et al. 2005; Bon and Kudra 2007): (1) the initial moisture content is uniform throughout the solid, (2) the surface of the solid is

at equilibrium with the air for the time considered, and (3) the shape and properties of the solid remain constant during the drying period considered. Thus, the boundary conditions considered can be those related to the thermodynamic equilibrium and solid symmetry. The initial condition is the initial moisture content of the sample. To finish the model formulation, sorption isotherms, psychrometric data and solid shrinkage were considered. Shrinkage was thought to be proportional in all dimensions of the solid and, according to some authors it could be related to the solid moisture content (Simal et al. 2005; Vázquez et al. 2009). In this case, when solid shrinkage is considered, the analytical solution of the differential mass transfer equation cannot be obtained, and numerical methods are needed. Thus, a finite element method was used to solve the partial differential equation. Considering a one-dimension case, the solid geometry can be divided into sub-domains perpendicularly to the mass transfer direction. COMSOL Multiphysics® (COMSOL AB) was used to solve the mathematical model, applying the finite elements method (Nguyen et al. 2006; Vázquez et al. 2009). Matlab® was used to develop the

Fig. 3 Variation of mass flux with moisture content for drying experiments carried out at temperatures of 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C

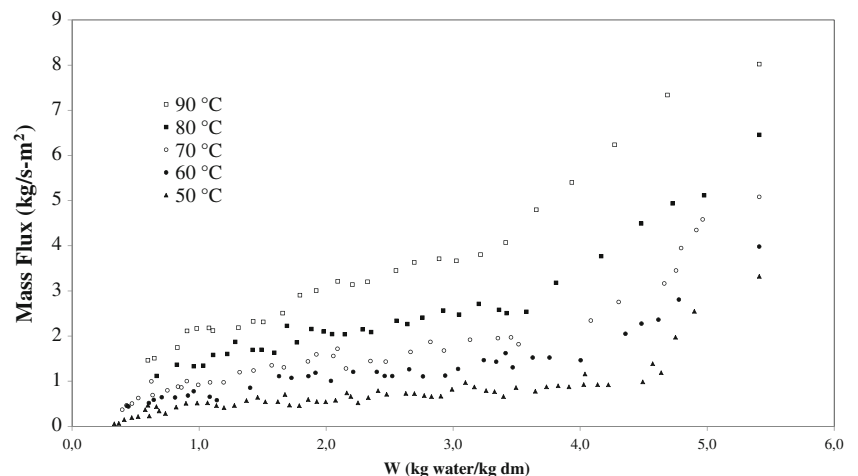
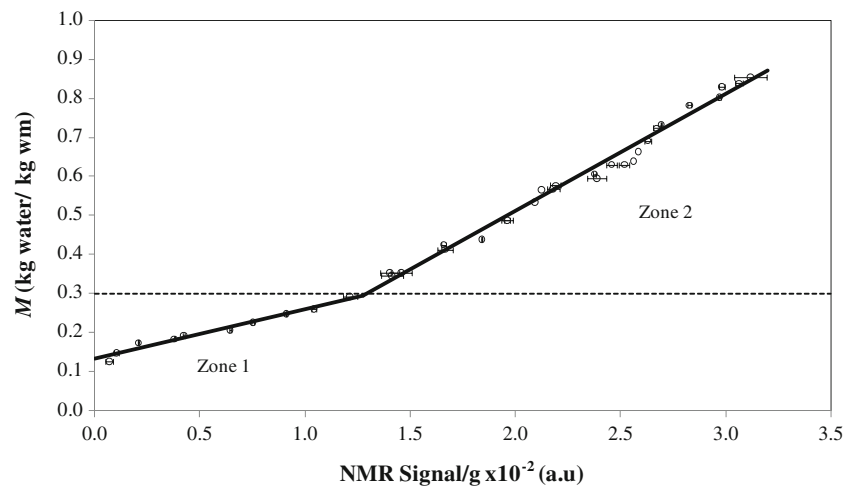


Fig. 4 Experimental moisture content (M) vs. TD-NMR signal for dried apple samples and calibration curves



algorithm to formulate and solve the optimization problem applied in the parametric identification.

Statistical Analysis and Computational Identification

In all determinations, data represent the mean and standard deviation from triplicate measurements. In this case, for solid shrinkage, drying curves and moisture profiles, the explained variance (Eq. 5) between experimental and simulated data and the mean relative error (Eq. 6) were used to assess how well the fits were. The statistic var is a measure of correlation that indicates the proportion of variability explained by the model (Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Souraki and Mowla 2008). S_y and S_{yx} are the total standard deviation and the standard deviation of the estimation, respectively.

$$\text{var} = \left[1 - \frac{S_{yx}}{S_y} \right] \times 100 \tag{5}$$

$$\text{MRE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|V_e - V_c|}{V_e} \tag{6}$$

Correlation coefficient (r^2) and root mean square error (RMSE) were used to validate the TD-NMR calibration.

Table 1 TD-NMR calibration straight lines (moisture content vs. NMR signal per gramme) for the two distinct zones and their statistical parameters

Zone intervals (kg water/kg w.m)		Confidence bounds 95%	r^2	RMSE
0.12–0.30	Slope=0.127 y-Intercept=0.133	0.118, 0.136 0.127, 0.139	0.970	0.009
0.30–0.85	Slope=0.298 y-Intercept=-0.084	0.290, 0.306 -0.103, -0.065	0.987	0.019

The identification of the parameters of the equilibrium moisture isotherm model through the direct method was performed by using ‘NonLinearFit’ of the Statistic package of Mathematica 5.2 software (Wolfram Research, Inc.; Simal et al. 2007), which estimate the coefficients of a nonlinear regression function and the standard error (SE) associated to the parameters and the residuals using least squares.

In order to establish the diffusion model, the effective diffusion coefficient was identified by using the ‘fminsearch’ function of the Optimization Toolbox of Matlab® from the experimental drying curves. The sum of the mean relative errors (comparison of experimental and estimated average moisture contents at every temperature) was used as objective function to minimise (Váquiro et al. 2009).

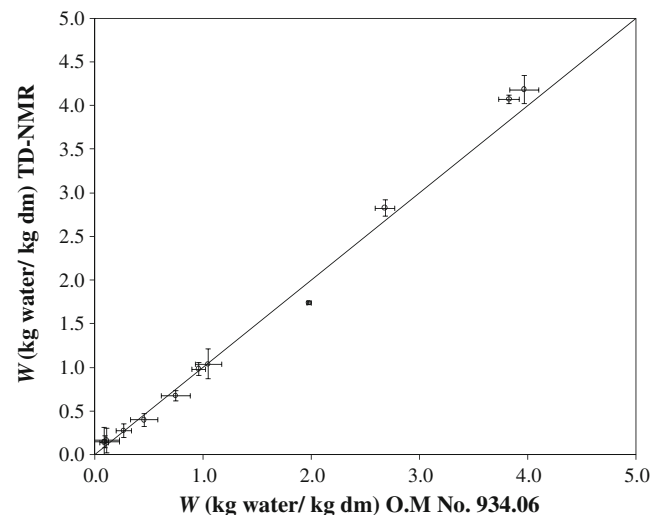
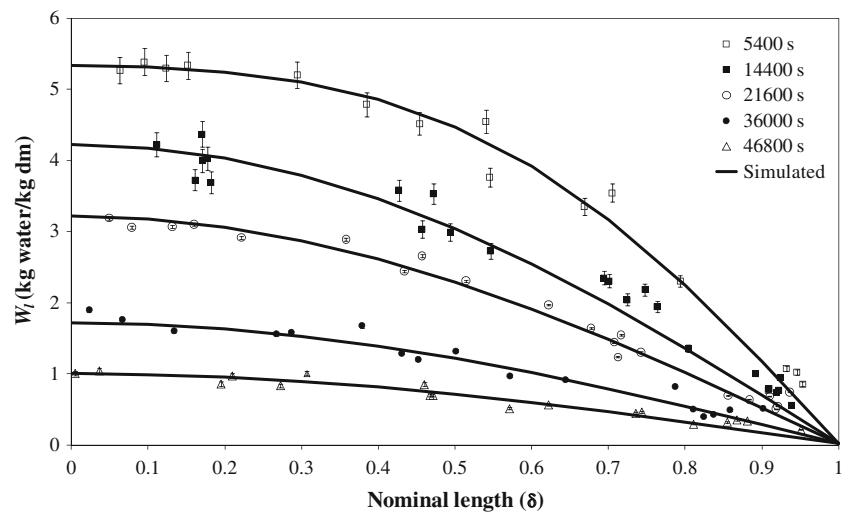


Fig. 5 Representation of the moisture content (W) measured by the TD-NMR technique and by the AOAC official method

Fig. 6 Experimental and simulated moisture profiles of apple parallelepipeds at drying temperature of 50 °C and different drying times



Results and Discussion

Solid Shrinkage

The measurements of the face areas of samples with different moisture content allowed the e_1 and e_2 determination. The apparent volume shrank by about 62% (for a moisture content ranged between 5.41 and 0.20 kg water/kg dm) of the initial volume. It was observed that, e_1 and e_2 shrinkage varied linearly with the average moisture content. However, no significant differences in the solid shrinkage behaviour among samples dried at different temperatures were observed. These results agree with the research of Baini and Langrish (2007) with bananas at drying temperatures of 60–80 °C; of Dissa et al. (2008) with mango at drying temperatures of 50 °C, 60 °C and 70 °C; and of Márquez and De Michelis (2011) with sweet and sour cherries at drying temperatures of 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C and 75 °C. For that reason, all data were used together, regardless

the drying temperature, to obtain a relationship between the sample thickness along the mass transfer direction and the average moisture content. The relationship obtained (Eq. 7) was used to take into account the sample shrinkage and therefore the nominal length reduction in the diffusion model and agrees with the model reported by Moreira et al. (2000) for apples disc dried during convective drying. The var and MRE obtained were of 96.4% and 2.0%, respectively.

$$\frac{e_2}{e_2^0} = (5.62 \times 10^{-2} W + 0.709) \quad r^2 = 0.965 \quad (7)$$

Drying Curves

Apple-drying curves were studied at different air drying temperatures: 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C for average moisture content from 5.41 to 0.2 kg water/kg dm. Figure 2 shows the experimental results and the

Fig. 7 Experimental and simulated moisture profiles of apple parallelepipeds at drying temperature of 70 °C and different drying times

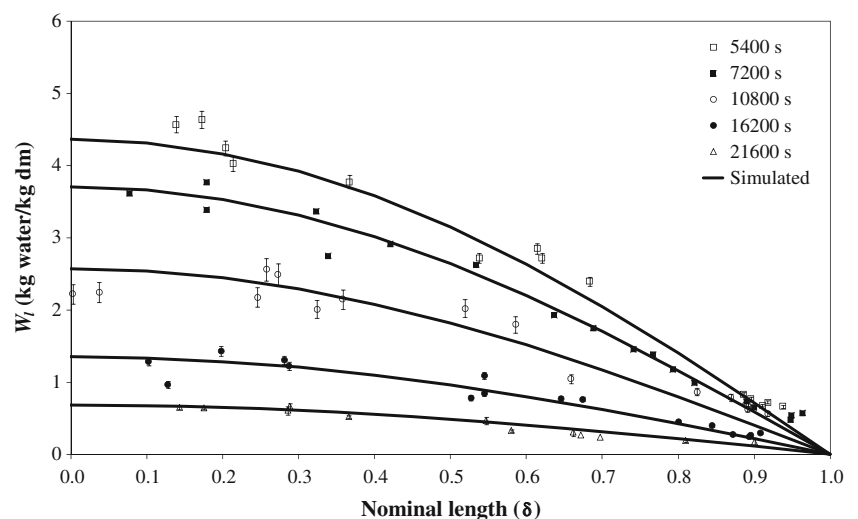
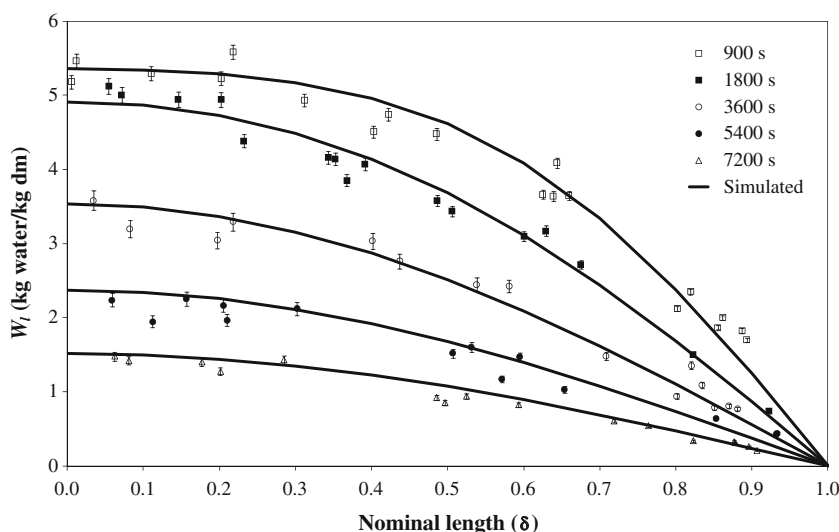


Fig. 8 Experimental and simulated moisture profiles of apple parallelepipeds at drying temperature of 90 °C and different drying times



standard deviations obtained in the measurement of the drying curves of apples (dots) corresponding to set 1. From these figures, the mass flux (mass per unit of area and time) was calculated to find out any constant mass flux stage for the drying conditions used. Considering that the solid shrinkage (Eq. 7) leads to a reduction of the exchange surface area, neither induction nor constant mass flux were observed, being the falling mass flux stage the most representative of the process (Fig. 3). As was expected, increasing the drying air temperature affected the drying curves reducing the final drying time (Dissa et al. 2008).

TD-NMR Calibration

As was mentioned above, to establish a calibration curve, the TD-NMR signal was measured in samples of different moisture contents. According to the literature, usually the TD-NMR signal varies linearly with the moisture content expressed in wet basis. Some examples have been reported by Assifaoui et al. (2006) for biscuits, whose moisture contents ranged between 0.19 and 0.32 kg water/kg dm and by Budiman et al. (2002) for cheese, whose moisture contents ranged between 0.43 and 0.54 kg water/kg dm. However, in this study, the determination of moisture

profiles requires a calibration curve including a wider moisture content range.

Experimental results of moisture content expressed as kilogramme water per kilogramme wet mass (wm) vs. TD-NMR signal per gramme and their standard deviations are represented in Fig. 4. It is known that the TD-NMR signal is not only the consequence of the water content but also of the water-binding properties (Rutledge 2001). In this figure, two zones can be observed in which the moisture content varies linearly with the TD-NMR signal with different slope in each zone. Thus, the results were fitted to two straight lines, one for each zone, by using the *Curve Fitting Toolbox* of Matlab®. These fits were also represented in Fig. 4. The slope, the y-intercept and the statistical parameter of the two straight lines are summarised in Table 1.

Table 2 Parameter values of the GAB model and the standard error associated

Parameter	Estimated	SE
Wm(% dm)	12.01	0.39
C ₀	0.047	0.007
ΔH ₁ (J/mol)	8842.61	390.58
K ₀	1.09	0.03
ΔH ₂ (J/mol)	-296.72	69.33

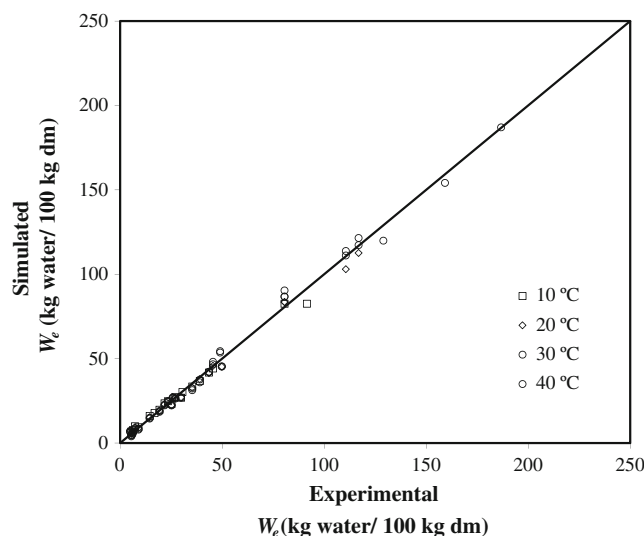


Fig. 9 Simulated vs. experimental equilibrium moisture content. Experiments carried out at temperatures of 10 °C, 20 °C, 30 °C and 40 °C

To validate the calibration, the moisture content of samples not used in the calibration was predicted and compared with that obtained using the official AOAC method (AOAC International 1990). The comparison and the standard deviations are shown in Fig. 5. A good correlation between both groups of data can be observed ($r^2=0.992$); the y -intercept was found to be significantly equal to zero ($p<0.05$) and the slope figure was of 1.02 ± 0.06 . The obtained RMSE of 0.02 kg water/kg wm was satisfactory. According to the results, the proposed TD-NMR calibration could be considered suitable to accurately determine the moisture content of apple samples.

Moisture Profiles

The moisture distribution as a function of both position and drying time was determined (experiments of set 2). As examples, Figs. 6, 7 and 8 show the experimental moisture profiles and the standard deviations (dots) obtained at the drying air temperatures of 50 °C, 70 °C, and 90 °C, respectively, at different drying times versus the nominal length ($\delta=x/e_2$), where 0 and 1 in the horizontal axis correspond to the centre and the centre of a square face of the parallelepiped.

The shown profiles allow to notice that the moisture content at the surface of the sample ($\delta=1$) was very low from the earliest stages of the process, this being indicative of the probable moisture equilibrium between the solid surface and the drying air; additionally, a considerable moisture gradient inside the solid can be observed. These observations could indicate that the external resistance is practically negligible, and the mass flux is mainly controlled by the internal resistance to mass transfer (Simal et al. 2005; Srikiatden and Roberts 2005).

Diffusion Model

Experimental data of water activity were used to establish a sorption isotherm according to the Guggenheim–Andersen–de Boer model (Eq. 8; Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Simal et al. 2007).

$$W_e = \frac{W_m C_g K_g a_w}{(1 - K_g a_w) [1 + (C_g - 1) K_g a_w]} \tag{8}$$

The statistical analysis of the non-linear regression demonstrated that the influence of the temperature on the monolayer moisture content (W_m) within the studied temperature range (10–40 °C) was negligible. This fact agrees with the results of other authors carried out in similar studies with grapes, apricots, apples, potatoes and red pepper (Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Di Scala and Crapiste 2008). Therefore, the influence of the temperature

Table 3 Identified figures for D_e , var, and MRE obtained by comparison between the experimental and simulated drying curves at different temperatures

Temperature (°C)	$D_e \times 10^9$ (m ² /s)	var (%)	MRE (%)
50	1.15±0.08	99.7±0.3	4.3±0.4
60	1.96±0.01	99.7±0.1	4.4±0.5
70	2.86±0.02	99.7±0.5	5.9±0.7
80	4.01±0.05	99.4±0.4	6.1±0.8
90	6.11±0.02	99.4±0.4	6.2±0.5
Average		99.6±0.1	5.4±0.8

was considered only in C_g and K_g parameters, according to Eqs. 9 and 10. Thus, five parameters were simultaneously identified ($C_0, \Delta H_1, K_0, \Delta H_2, W_m$) from experimental data, using “NonLinearFit” of the Statistic package of Mathematica 5.2 software (Wolfram Research, Inc.).

$$C_g = C_0 e^{\frac{\Delta H_1}{R(T+273.16)}} \tag{9}$$

$$K_g = K_0 e^{\frac{\Delta H_2}{R(T+273.16)}} \tag{10}$$

The result of the parametric identification and the SE associated with each parameter are shown in Table 2. Similar figures were reported by Kaymak-Ertekin and Gedik (2004) for apples. Equations 8, 9 and 10 were used together to simulate the moisture content for different water activity figures and temperatures, and compared with the experimental ones. The var and MRE obtained through this comparison were of 99.4% and 8.5%, respectively. Figure 9 shows the representation of the simulated vs. experimental equilibrium

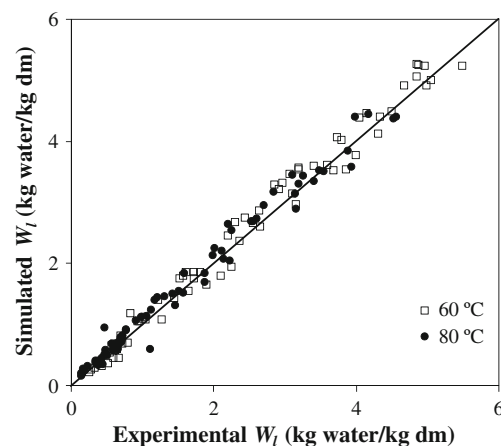


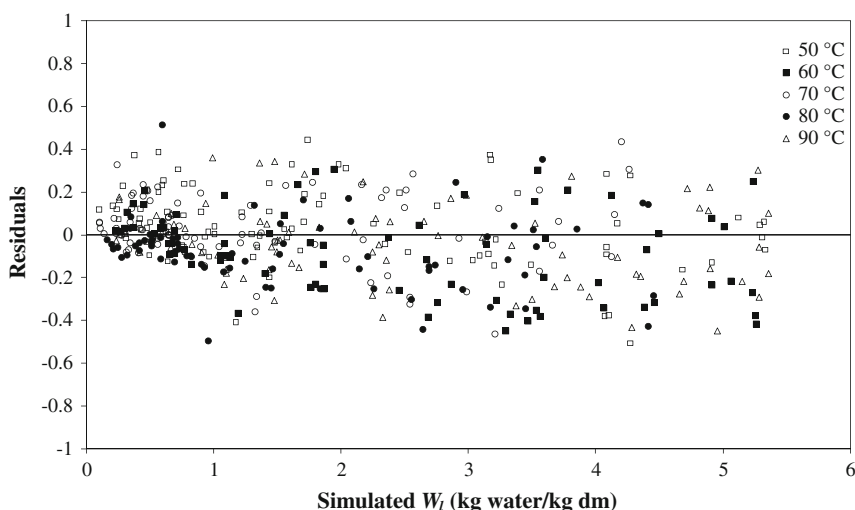
Fig. 10 Simulated vs. experimental local moisture content. Experiments carried out at temperatures of 60 °C and 80 °C

moistures content (kg water/100 kg dm) for experiments carried out at temperatures of 10 °C, 20 °C, 30 °C and 40 °C. From these results, it could be concluded that the GAB model could be appropriate to represent the water desorption of apple from 10 °C to 40 °C. This sorption isotherm was used to estimate the equilibrium moisture content (W_e) for one of the boundary conditions in the model solving. These figures were confirmed with the ones obtained by extending the drying time until no measurable weight loss was observed and ranged from 2.38×10^{-2} kg water/kg dm at 50 °C to 8.63×10^{-4} kg water/kg dm at 90 °C.

The diffusion model was designed for a one-dimensional system whose nominal length shrinks as a function of the average moisture content (Eq. 7). In order to establish the diffusion model, the effective diffusivity coefficient was identified from the experimental drying curves of apple obtained for different temperatures. The identified D_e figures, shown in Table 3, varied from $1.15 \times 10^{-9} \pm 0.08 \times 10^{-9}$ m²/s at 50 °C to $6.11 \times 10^{-9} \pm 0.02 \times 10^{-9}$ m²/s at 90 °C. Similar figures for red delicious apple have been previously reported by Srikiatden and Roberts (2005), 1.62×10^{-9} m²/s at 50 °C and 2.28×10^{-9} m²/s at 70 °C, and by Kaya et al. (2007), 1.27×10^{-10} m²/s at 35 °C and 2.02×10^{-10} m²/s at 55 °C. Although it has been reported that the effective diffusion coefficient is a function of the local moisture content (Simal et al. 2006; De Temmerman et al. 2008; Vázquez et al. 2009), the authors found a good fit by assuming that the effective diffusion coefficient is only dependent on the temperature. Equation 11 was obtained by fitting the effective diffusion coefficients identified at the different temperatures to the Arrhenius equation.

$$D_e = 2.934 \times 10^{-3} \exp \left[\frac{-39491.31}{R(T + 273.16)} \right] \quad r^2 = 0.999 \quad (11)$$

Fig. 11 Representation of the residuals vs. the simulated local moisture figures for experiments carried out at temperatures of 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C and 90 °C



The activation energy (E_a) for diffusion was of 39.5 kJ/mol. Figures for this property reported in the literature include: 58.5 in kJ/mol in peas by Senadeera et al. (2003), 27.0 kJ/mol in kiwi by Simal et al. (2005), and 47.3 kJ/mol in green beans by Souraki and Mowla (2008), among others.

Simulation of Drying Curves and Moisture Profiles

By using the proposed model together with Eqs. 3, 4, 7, 8, 9, 10, and 11, the drying curves of apple at different temperatures were simulated. The simulation is shown in Fig. 2 by the solid lines. It can be observed in this figure that the proposed model allowed an adequate simulation of these drying curves in the whole range of temperatures. To mathematically evaluate the drying curves simulation, the var and MRE were calculated and also included in Table 3. Thus it could be concluded that using the proposed model, the drying curves of apple can be satisfactorily simulated.

Furthermore, the proposed diffusion model also allows the estimation of the local moisture content variation with the drying time inside the solid. Thus, in order to better validate the model, the moisture profiles were simulated at the same drying times and temperatures of those experimentally measured. These profiles were not used in the parametric identification although they correspond to the same drying temperatures of the drying curves used to identify the D_e . Both experimental (dots) and simulated (lines) have been represented together in Figs. 6, 7 and 8 for the experiments carried out at 50 °C, 70 °C, and 90 °C. A satisfactory concordance between both experimental and simulated groups of data can be observed. Similarly, Fig. 10 shows the representation of the simulated vs. experimental local moisture content for experiments carried out at temperatures of 60 °C and 80 °C. It can

be observed how the dots are located close to the diagonal, demonstrating the high concordance between both groups of data. The simulation was mathematically evaluated by using var and MRE obtained by comparing the experimental local moisture and those given by the model for the whole range of temperatures studied. A satisfactory concordance was observed between both groups of data (var=95.2±0.8% and MRE=11.0±1.7%). In order to better evaluate how well the model fits, Fig. 11 shows the representation of the residual vs. the simulated local moisture content for the experiments carried out at the temperatures mentioned above. It could be observed that the residuals appeared randomly scattered close around zero (from -0.5 to 0.5).

Thus, the proposed diffusion model including solid shrinkage and temperature influence on the diffusion coefficient allowed an adequate prediction not only of the drying curves but also of the moisture profiles of Golden apple samples subjected to convective drying in the temperature range from 50 °C up to 90 °C, which supports the hypothesis admitted to formulate the mathematical equations of the model.

Conclusions

The usefulness of the TD-NMR as a technique to measure the moisture distribution as a function of the drying time inside apple samples under convective drying in the range of 50 °C to 90 °C has been demonstrated. The observed shape of the moisture profiles helps to better understand how the mass transport takes place during convective drying.

Moreover, this information has been used to validate a mathematical model representative of this diffusion process. The parametric identification was carried out by comparing average moisture contents (experimental and simulated) and validation of the model was conducted by comparing the experimental and the simulated moisture profiles. The proposed diffusion model including solid shrinkage and temperature influence on the diffusion coefficient allowed an adequate prediction of not only the drying curves (MRE=5.4±0.8%) but also the moisture profiles (MRE=11.0±1.7%). This methodology can be considered as an important contribution due to the fact that usually models are only validated using experimental measurements of average moisture content in the range studied.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the financial support from the MICINN (DPI2009-14549-C04-02) and the Research Fellowship of the Conselleria d'Innovació, Interior i Justícia (Govern de les Illes Balears).

References

- AOAC International. (1990). *Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists International*. Arginton, USA: William Horwitz.
- Assifaoui, A., Champion, D., Chiotelli, E., & Verel, A. (2006). Characterization of water mobility in biscuit dough using a low-field 1H NMR technique. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 197–204.
- Baini, R., & Langrish, T. A. G. (2007). Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 330–343.
- Bon, J., & Kudra, T. (2007). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying. *Drying Technology: An International Journal*, 25(4), 523.
- Budiman, E., Strohshine, R., & Cornillon, P. (2002). Moisture measurement in cheese analogue using stretched and multi-exponential models of the magnetic resonance. *The Journal of Dairy Research*, 69, 619–632.
- De Temmerman, J., Verboven, P., Delcour, J. A., Nicolai, B., & Ramon, H. (2008). Drying model for cylindrical pasta shapes using desorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, 86(3), 414–421.
- Di Scala, K., & Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT- Food Science and Technology*, 41(5), 789–795.
- Dissa, A. O., Desmorieux, H., Bathiebo, J., & Kouliadiati, J. (2008). Convective drying characteristics of amélie mango (*Mangifera indica* L. cv. 'Amélie') with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 429–437.
- Frias, J. M., Foucat, L., Bimbenet, J. J., & Bonazzi, C. (2002). Modeling of moisture profiles in paddy rice during drying mapped with magnetic resonance imaging. *Chemical Engineering Journal*, 86(1–2), 173–178.
- Hinrichs, R., Götz, J., Noll, M., Wolfschoon, A., Eibel, H., & Weisser, H. (2004). Characterisation of the water-holding capacity of fresh cheese samples by means of low resolution nuclear magnetic resonance. *Food Research International*, 37(7), 667–676.
- Kaya, A., Aydın, O., & Demirtaş, C. (2007). Drying kinetics of red delicious apple. *Biosystems Engineering*, 96(4), 517–524.
- Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie*, 37(4), 429–438.
- Márquez, & De Michelis, A. (2011). Comparison of drying kinetics for small fruits with and without particle shrinkage considerations. *Food and Bioprocess Technology*, 4(7), 1212–1218.
- Moreira, R., Figueredo, A., & Mulet, A. (2000). Shrinkage of apple disks during drying by warm air convection and freeze drying. *Drying Technology*, 18(1&2), 279–294.
- Nguyen, T., Dresselaers, T., Verboven, P., D'hallewin, G., Culeddu, N., Van Hecke, P., et al. (2006). Finite element modelling and MRI validation of 3D transient water profiles in pears during postharvest storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(5), 745–756.
- Rudi, T., Guthausen, G., Burk, W., Reh, C. T., & Isengard, H. (2008). Simultaneous determination of fat and water content in caramel using time domain NMR. *Food Chemistry*, 106(4), 1375–1378.
- Rutledge, D. N. (2001). Characterisation of water in agro-food products by time domain-NMR. *Food Control*, 12(7), 437–445.
- Senadeera, W., Bhandari, B. R., Young, G., & Wijesinghe, B. (2003). Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying. *Journal of Food Engineering*, 58(3), 277–283.
- Simal, S., Femenia, A., Garau, M. C., & Rosselló, C. (2005). Use of exponential, page's and diffusional models to simulate the drying

- kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66(3), 323–328.
- Simal, S., Garau, M. C., Femenia, A., & Rosselló, C. (2006). A diffusional model with a moisture-dependent diffusion coefficient. *Drying Technology*, 24(11), 1365–1372.
- Simal, S., Femenia, A., Castell-Palou, Á., & Rosselló, C. (2007). Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80(4), 1293–1301.
- Sørland, G. H., Larsen, P. M., Lundby, F., Rudi, A., & Guiheneuf, T. (2004). Determination of total fat and moisture content in meat using low field NMR. *Meat Science*, 66(3), 543–550.
- Sosa, N., Salvatori, D., & Schebor, C. (2010). Physico-chemical and mechanical properties of apple disks subjected to osmotic dehydration and different drying methods. *Food and Bioprocess Technology*. doi:10.1007/s11947-010-0468-4.
- Souraki, B. A., & Mowla, D. (2008). Axial and radial moisture diffusivity in cylindrical fresh green beans in a fluidized bed dryer with energy carrier: modeling with and without shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 88(1), 9–19.
- Srikiatden, J., & Roberts, J. S. (2005). Moisture loss kinetics of apple during convective hot air and isothermal drying. *International Journal of Food Properties*, 8(3), 493.
- Todt, H., Guthausen, G., Burk, W., Schmalbein, D., & Kamlowksi, A. (2006). Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR. *Food Chemistry*, 96(3), 436–440.
- Váquiro, H. A., Clemente, G., García-Pérez, J. V., Mulet, A., & Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(7), 885–898.
- Wählby, U., & Skjöldebrand, C. (2001). NIR-measurements of moisture changes in foods. *Journal of Food Engineering*, 47(4), 303–312.
- Xing, H., Takhar, P. S., Helms, G., & He, B. (2007). NMR imaging of continuous and intermittent drying of pasta. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 61–68.
- Yavari, A., Heshmati, A., Hamed, M., & Haghbin, S. (2011). VIS/NIR hyper-spectroscopy technique for the measurement of moisture and fat contents of breaded-fried chicken nuggets. *Food Chemistry*, 127(2), 645–650.

*19th International Drying Symposium IDS (Oral presentation)
Lyon, 27/08/2014*

**EFFECTS OF THE DRYING CONDITIONS ON THE DRYING CURVES AND THE
SOLVENT RETENTION CAPACITY OF BARLEY GROATS**

Óscar Rodríguez^a, Michal Krempski-Smejda^b, Susana Simal^a, Ireneusz Zbicinski^b

*^a Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain*

*^b Faculty of Process and Environmental Engineering, Łódź University of Technology,
ul. Wólczanska 213/215, 90-924 Łódź, Poland*

EFFECT OF THE DRYING CONDITIONS ON THE DRYING CURVES AND THE SOLVENT RETENTION CAPACITY OF BARLEY GROATS

Óscar Rodríguez¹, Michal Krempski - Smejda², Susana Simal¹, Ireneusz Zbicinski²

¹ Department of Chemistry, University of the Balearic Islands,
Ctra Valldemossa km 7.5, 07122. Palma de Mallorca, Spain.

² Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology,
ul. Wólczanska 213/215, 90-924 Lodz, Poland

*Corresponding author: Tel.: +34 971 17 3484, E-mail: oscar.rodriguez@uib.es

Abstract: The effect of both the drying air temperature (-5 °C, 5 °C, 15 °C and 25 °C) and the drying air velocity (0.5 m/s and 3 m/s) on the atmospheric freeze/convective drying curves and on the solvent retention capacity (SRC) of barley groats (*Hordeum vulgare* L.) has been evaluated. An important decrease of the drying time was observed as the drying air temperature and velocity increased. In overall, the solvent retention profile of dried samples was significantly higher ($p < 0.05$) when drying air rate was of 3 m/s. No significant effect of the drying temperature was observed on SRC in samples dried at drying air rate of 0.5 m/s, however, when a drying air rate of 3.0 m/s was used, the increase of the drying temperature promoted an increase of the solvent retention capacity, from -5 °C to 15 °C, being the maximum figure obtained at the drying temperature of 15 °C.

Keywords: Barley groats, atmospheric freeze/convective drying, mass transfer, solvent retention capacity

INTRODUCTION

Barley (*Hordeum vulgare* sp. *Vulgare*) is grown in about 70 million hectares in the world. Global production is 160 million tons. This cereal is one of the most important grown worldwide and it is mainly used in the production of flour or flakes for bakery products and dietary formulation of animal feed ^[1]. Barley is considered as a functional grain due to its content of β -glucan, B-complex vitamins, tocotrienols, tocopherols and bioactive compounds ^[2].

Barley flour is used in the production of a range of foods such as bread, pastry, cookies, cakes and breakfast cereals ^[3]. The wide range of products results from different ingredient formulas and/or varying processing conditions. Variations in levels and properties of flour constituents result in end-products of different quality ^[4]. A method for predicting the functionality of different flour constituents is that making use of solvent retention capacity (SRC) tests. The SRC methodology is based on quantifying the swelling behavior of flour polymers networks and hence, their ability to retain a given solvent [water, 5% (w/w) sodium carbonate in water, 50% (w/w) sucrose in water and 5% (w/w)

lactic acid in water]. ^[5]. Thus, SRC profiling can provide information for identifying baking and processing characteristics of flours. Information generated during the last few years has indicated the usefulness of SRC in predicting the quality of soft barley products ^[6].

Freeze-drying is considered to be the best method for drying food from the product quality point of view, but, due to deep freezing and the low pressures applied, this process is quite expensive. This causes limited use of this technique in the food industry and restricts freeze-drying to dehydration of only high added value products, such as instant coffee or baby foods. However, atmospheric freeze drying (AFD) could combine the advantages of both freeze drying (high product quality) and convective heat pump drying (low costs of the process) ^[7, 8].

Therefore, the objective of this study is to evaluate the effect of the process conditions on the atmospheric freeze/convection drying (AFD) kinetics of barley grains, as well as their influence on the solvent retention capacity profile of barley flour.

MATERIALS AND METHODOLOGY

Barley: barley groats were purchased in a local market in Łódź, Poland, and were kept at room temperature ($15\pm 1^\circ\text{C}$) until use. For AFD experiments barley grains were hydrated with hot water to a moisture content of 0.89 ± 0.1 kg water/kg ss.

AFD Installation: The experimental setup (schematically shown in Figure 1) was used to carry out the AFD experiments presented in this paper. Installation was designed and built at the Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology. Experiments were conducted in close loop system in fixed and fluidized bed modes. The main element of installation is the chamber with drying material, inspection window and weighting system with dimensions: chamber diameter 0.250 m, basket height 0.5 m and diameter 0.175 m. The weighing system consists of pneumatic actuators and tensometric balances (Megatron KM202). The drying agent after passing through the basket with the material to be dried is directed to the freezer and then is cooled and the moisture is removed by frosting on the surface of the radiator. The cooler can work for a long time without defrosting break. Heat exchanger (freezer) works in a glycol/air system. Glycol is cooled in the evaporator of heat pump. The temperature in cooler is controlled by the flow rate of glycol. Dry and cold air flows through electric heater system where relative humidity is reduced and then directed to the drying chamber. For accurate and precise control of the process, inlet and outlet drying agent parameters and the material weight change over time are measured. These measurements are carried out through a control system based on National Instruments autonomic controller with I/O modules that collects data from sensors and depending on the selected parameter adjusts the drying system. The controller has an internal flash memory for the collection of measurement data as well as software to independently carry out the process. There is a possibility to use a separate host PC with Windows system to control the process via Ethernet Communication by SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition) software which allows making changes by the user in the program located on the driver.

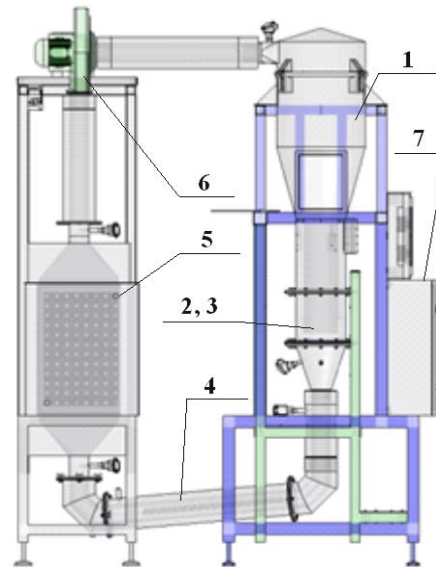


Figure 1. Schematic view of drying installation
1 – Drying chamber, 2- Basket with drying material, 3 – Balance system, 4– Heaters, 5 - Air cooler, 6 – Fan, 7 – PAC controller

This system allows collecting and recording process data coming directly from the sensors, preparing process reports, controlling and supervising proper process parameters. The control system is schematically presented at the Figure 2.

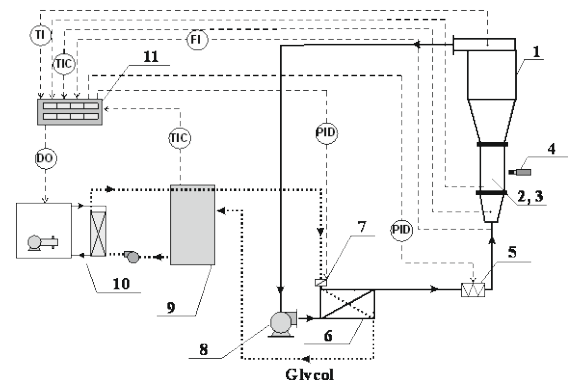


Figure 2. Schematic view of control system
1 – Drying chamber, 2 - Basket with drying material, 3 – Balance system, 4 –IP camera, 5 –Heaters, 6 –Air cooler, 7 –Three way valves , 8 –Fan, 9 –Glycol tank, 10 – Heat pump system, 11 – PAC controller

AFD experiments: AFD experiments were carried out in the AFD installation previously described. The initial mass sample was of ca 600 g. AFD experiments were carried out at air temperatures of -5, 5, 15 and 25 °C and two air velocities were used: 0.5 m/s (fixed bed) and 3.0 m/s (fluidized bed). Water losses were measured by weighing the basket and its content automatically every 10 min. All the drying experiments were extended until a final moisture content of 0.20 ± 0.01 kg water/kg d.m was achieved.

Modelling: In the diffusion theory, the parameter D_e is the term of all moisture transfer mechanisms. This

parameter is usually determined from experimental drying curves^[9]. The local moisture content can be calculated through Fick's law combined with the microscopic mass balance. The governing equation obtained for a spherical shape is as follows^[10]:

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} = D_e \left(\frac{\partial^2 W_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial W_l}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Where W_l is the local moisture content and D_e is the effective diffusion coefficient. The degree of complexity of the method to solve the differential equation (Eq. 1) depends on the boundary conditions assumed. In this case, the boundary conditions were those related to both the symmetry of the moisture content in the solid, and considering the external resistance to mass transfer. It was also considered that the initial moisture content was uniform throughout the solid and was the experimental one at the beginning of the drying process.

The differential equation can be solved by using a separation of variables method expressing the moisture content in a dimensionless form (M) (Eq. 2):

$$M_{(r,t)} = \frac{W_l - W_e}{W_0 - W_e} \quad (2)$$

From the analytical solution for a sphere, the equation to calculate the average moisture content can be developed (Eq. 3):

$$M(r, t) = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{\sin \psi_v - \psi_v \cos \psi_v}{\psi_v - \sin \psi_v \cos \psi_v} e^{(-\psi_v^2 x)} \frac{\sin \psi_v n}{\psi_v n} \quad (3)$$

where n is the nominal position, x the dimensionless time (Fourier number), and ψ_v is each of the solutions of Eq. 4 where B is the Biot number.

$$1 - \frac{\psi_v}{\tan \psi_v} = \frac{1}{B} \quad (4)$$

Matlab 2012a® (The Mathworks, Inc., Natick, USA) was used to develop the algorithm to identify the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer coefficients (h_m) from each drying curve through the minimization of the objective function mean relative error (MRE) given by the equation 5, where the average moisture content (W) was calculated from the local moisture content (W_l).

$$MRE = \frac{100}{z} \sum_{i=1}^n \left| \frac{W_{exp_i} - W_{cal_i}}{W_{exp_i}} \right| \quad (5)$$

SRC profiles: Dried barley groats were triturated in a Braun KSM2 grinder (Braun, México) and sieved between 0.09 and 0.18 mm. The SRC profiles of barley flours were determined by means of the AACC 56-11.02 method^[11] with some minor modifications. Flour samples (1.0±0.1 g) were weighed in 50 mL centrifuge tubes with a conical bottom. Then, 10 mL of the respective media [water, 5.0% (w/w) sodium carbonate in water, 50.0% (w/w) sucrose in water or 5.0% (w/w) lactic acid in water] were added and the mixtures were shaken vigorously for 5 s to suspend the flour. Thereafter, samples were shaken for 5 min at room temperature using a Reax TOP vortex (Heidolph, Germany) to allow the samples to solvate and swell. Samples were centrifuged during 15 min at room temperature in benchtop centrifuge 4218 (ALC, Italy). Supernatant (SN) was decanted from the tubes, the pellet drained for 15 min and weighed. The SRC values were calculated as follows (Eq. 6)^[5]:

$$SRC (\%) = \left(\frac{m_p}{m_f} - 1 \right) x \left(\frac{86}{100 - W_f(\%)} \right) x 100 \quad (6)$$

All SRC analyses were at least performed in triplicate and were reported as mean ± standard deviations.

RESULTS

Drying curves: Figure 3 shows the drying curves (dots) for the different drying air temperatures (-5, 5, 15, and 25 °C) using two air velocities of 0.5 m/s (3A) and 3.0 m/s (3B). As it can be seen in these figures, drying kinetics within the range of the average moisture contents considered, showed the existence of only one decreasing diffusional period. Moreover, a drying constant rate period could be not detected.

A clear effect of the temperature on the drying curves of the barley groats can be observed. An increase of the drying temperature is accompanied by a decrease on the drying time.

When a drying temperature of -5 °C was used the drying time needed to reach the final moisture content was of 16.1 h and 7.2 h when air velocities of 0.5 m/s and 3.0 m/s were used respectively, then, a reduction of 55.1 % was observed. However, when a drying temperature of 25 °C was used the drying time was of 2.5 h and 1.9 h, when air velocities of 0.5 m/s and 3.0 m/s were used respectively then, a reduction of 26.3 % was observed. This fact is indicative that the improvement of the drying rate due to the increase of the drying velocity was more notorious when low drying temperatures were used^[12].

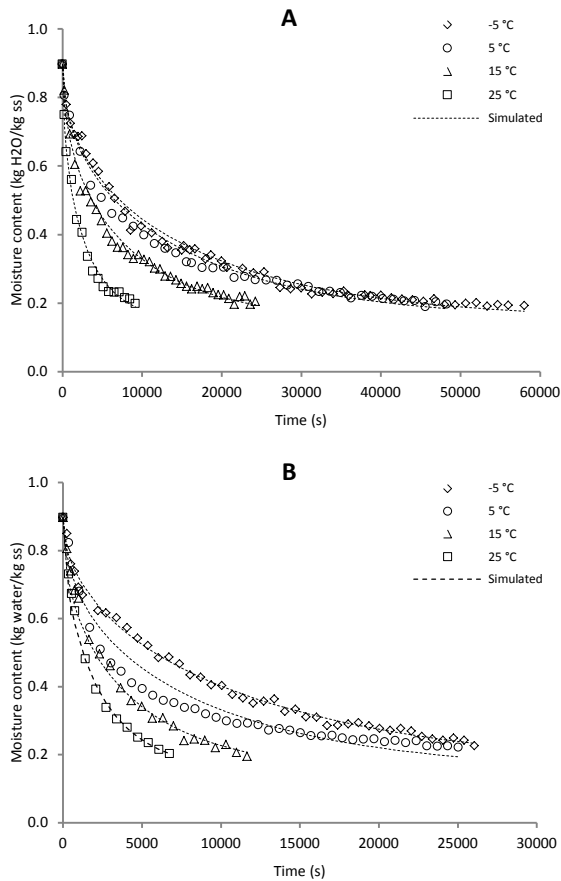


Figure 3. Effect of the air temperature on the drying curves. Air velocity: 0.5 m/s (A), 3.0 m/s (B)

Diffusional model

The effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (h_m) coefficients were simultaneously identified by minimizing the differences between the experimental drying curves of barley groats and the simulated ones. The identified figures for (D_e) and (h_m) are summarized in Table 1 together with the MRE figures.

Table 1. Identified figures for the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (h_m) coefficients obtained from the experimental drying curves of barley groats dried at -5, 5, 15, and 25 °C with two air flow rates of 0.5 and 3.0 m/s.

V (m/s)	T (°C)	$D_e \times 10^{11}$ (m^2/s)	$h_m \times 10^4$ (m/s)	MRE %
0.5	-5	4.72	2.59	4.0
3.0	-5	6.84	3.72	2.6
0.5	5	5.17	4.07	4.8
3.0	5	8.94	7.05	3.3
0.5	15	9.16	7.20	4.3
3.0	15	17.11	12.87	4.1
0.5	25	26.16	15.85	4.4
3.0	25	30.59	17.91	4.1

The effect of the air temperature and air velocity on the effective diffusion coefficient of barley groats can be seen in Table 1. The identified D_e figures ranged from $4.72 \times 10^{-11} m^2/s$ (-5 °C, 0.5 m/s) to $30.59 \times 10^{-11} m^2/s$ (25 °C, 3.0 m/s).

$11 m^2/s$ (25 °C, 3.0 m/s). those figures are similar to those reported by Markowski, Białobrzewski, & Modrzewska [13] for the drying of barley grains at temperatures ranged from 33 to 56 °C and at fixed air velocity of 30 m/s; and by Markowski, Sobieski, Konopka, Tanska, & Białobrzewski [14] when dried barley grains in IR-convection dryer under an infrared radiation intensity of 0.048, 0.061, 0.073, and 0.107 W/cm².

It can be seen in figure 4 that within the studied air temperature range, an increase in the operative air velocity led to an increase in the effective diffusion coefficient. This increment was higher at temperatures of 5 °C (73±1%) and 15 °C (83±6%); nevertheless, this increase was less significant when a drying temperature of 25 °C (15±3%) was used.

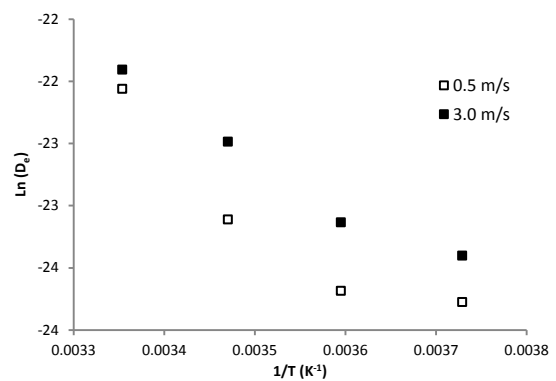


Figure 4. Effect of the drying temperature on the effective diffusion coefficient of barley groats dried at air velocities of 0.5 and 3.0 m/s

The effective diffusion coefficient could be considered as a constant parameter only function of the drying temperature following an Arrhenius type relationship [15], nevertheless, when drying is carried out at temperatures below the water freezing point, the structure of the sample is modified and water removal may be accomplished by sublimation instead of evaporation, therefore the identified D_e figure may not follow the Arrhenius type relationship.

Regarding to the external mass transfer coefficient, it could be seen in table 1 that h_m figures also increased with the rise of the air drying temperature and air velocity. The identified h_m figures ranged from $2.59 \times 10^{-4} m/s$ (-5 °C, 0.5 m/s) to $17.91 \times 10^{-4} m/s$ (25 °C, 3.0 m/s). In table 1, it could be seen that rising of the drying air velocity led an increments of the h_m figures regardless for a fixed drying temperature, this increment was of 43.7%, 73.3%, 78.7% and 13.0% at the drying temperatures of -5, 5, 15, and 25 °C, respectively.

By using the calculated D_e and h_m figures, the drying curves were simulated and have been also represented in Fig. 3A (at 0.5 m/s) and Fig. 3B (at 3.0 m/s) by continued lines. To mathematically evaluate the drying curves simulation, the average MRE (4.0

$\pm 0.7\%$) were calculated and included in Table 1. It could be concluded from Fig. 3 and Table 1 that the drying curves of barley at different temperatures and air velocities can be satisfactorily simulated by using the proposed model.

SRC profiles

The obtained SRC figures for barley flours can be seen in Table 2.

Table 2. Solvent Retention Capacity (SRC) figures [Water Retention Capacity (WRC), 5% (w/w) Sodium Carbonate SRC (SCSRC), 50% (w/w) Sucrose SRC (SuSRC) and 5% (w/w) Lactic Acid SRC (LASRC)] of dried barley flours.

<i>V</i> (m/s)	<i>T</i> (°C)	<i>WRC</i> (%)	<i>SCSRC</i> (%)	<i>SuSRC</i> (%)	<i>LASRC</i> (%)
0.5	-5	106.8±1.8	143.1±1.7	167.7±5.3	131.2±5.9
3.0	-5	117.4±5.3	149.7±6.3	172.0±3.1	140.6±2.5
0.5	5	110.4±1.7	144.2±3.5	169.3±1.6	137.2±1.6
3.0	5	131.9±5.0	176.7±2.1	185.7±2.7	157.5±4.2
0.5	15	119.3±1.5	140.7±1.3	174.8±2.8	132.0±1.8
3.0	15	153.2±1.2	212.3±1.8	222.9±1.4	185.1±8.0
0.5	25	121.2±2.4	154.3±1.5	188.3±2.9	137.6±2.6
3.0	25	136.2±1.5	204.0±1.1	215.2±4.4	185.0±5.7

The average figures of WRC, SCRC, SuSRC and LARC were of 124.5±15.2%, 165.6±28.6%, 187.0±21.2%, and 150.8±22.6% respectively. Those figures are in the range of the ones reported by Duyvejonck et al. [4] for 19 types of European wheat flours.

When an air velocity of 0.5 m/s was used a slight effect of the drying temperature was observed in the SCR figures, however, an increase of the drying temperature lead an increase in the SRC figures regardless the solvent under study. Regarding to the samples dried at an air velocity of 3.0 m/s, the increase of the drying temperature from -5 °C to 15 °C led an increase in the SRC figures regardless the solvent under study. Maximum SRC figures were observed in flour dried at 15 °C instead of at 25 °C.

Regarding to the effect of the air velocity in the SRC figures, it could be observed that when an air velocity of 3.0 m/s was used the SCR figures were higher. Data indicated that those increments were of 15.0%, 21.6%, and 12.0%, and 19.5% for WRC, SCRC, SuSRC and LARC, respectively.

Data indicated the higher average values of SuSRC and SCSRC, while LASRC and WRC were in the middle range. In table 1, it could be seen than more severe heat treatments increase the WRC figures. SCSRC figures increased only slightly at air drying velocity of 0.5 m/s, but this increment is significant at air drying velocity of 3.0 m/s, indicating that the effect on the swelling behavior of the damaged starch was limited at low air drying velocities, if not absent, but it is notorious at high air drying velocities. Similar trend could be observed in the SuSRC figures

(Table 2), a higher air velocity promoted an increment in the SuSRC figures when the drying temperature increased, which may indicate that the solvent accessibility of arabinoxylans was impacted. LASRC figures slightly increased upon more severe flour heat treatment (Table 2), suggesting an increment of the swelling ability of the gluten network, this increment was more notorious at higher air drying velocities [16].

Generally, LASRC is associated with gluten protein characteristics. Sodium carbonate SRC is related to levels of damaged starch and sucrose SRC with pentosan components. Water SRC is influenced by all water adsorbing components in flour. The combined pattern of these flour SRC figures establishes a practical flour quality and functionality profile that is useful in predicting baking performance.

CONCLUSIONS

In the atmospheric freeze drying of barley groats the drying rate was affected by both the air drying temperature and velocity. As it was expected the increment of the drying temperature and air velocity led an increment of the effective diffusion coefficient. When air velocity of 3.0 m/s was used, the increase in the effective diffusion coefficient was more notorious at lower temperatures.

The SRC profiles of barley flour attained after the atmospheric freeze drying process were measured. The higher figures were attained for the SuSRC (187.0±21.2%), and the lowest for the WRC (124.5±15.2%). Regardless the drying air velocity samples dried at 3.0 m/s exhibited higher SRC figures than those dried at 0.5 m/s. When an air velocity of 0.5 m/s was used, the increment of the drying temperature promoted a slight increase of the SRC figures, but when a drying air velocity of 3.0 m/s was used the drying temperature promoted more notorious increments, being the highest SRC figure attained at 15 °C.

NOMENCLATURE

<i>B</i>	Biot number, dimensionless
<i>D_e</i>	Effective diffusion coefficient m ² s ⁻¹
<i>M</i>	Dimensionless moisture
<i>m</i>	mass g
<i>n</i>	Dimensionless position
<i>r</i>	Radio m
<i>t</i>	Time s

W	Moisture content
kg kg^{-1}	
x	Dimensionless time (Fourier)
z	Number of samples

Greek letters

ψ_v	Each of the solutions of Eq. 2
----------	--------------------------------

Subscripts

c	calculated
e	equilibrium
exp	experimental
f	flour
p	pellet
0	initial

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to acknowledge The Santander Universidades for the Mobility Grant "Formula Santander 12-13", The Spanish Government (MICINN), The European Regional Development Fund (FEDER), The European Social Fund (FSE) and The Govern de les Illes Balears for the financial support (DPI2009-14549-C04-02, DPI2012-37466-C03-02, AGL 2012-34627, Project 57/2011).

REFERENCES

- Montanuci FD, Perussello CA, De Matos Jorge LM, Jorge RMM. Experimental analysis and finite element simulation of the hydration process of barley grains. *Journal of Food Engineering* 2014, 131: 44-49
- Sharma P, Gujral HS. Antioxidant potential of wheat flour chapattis as affected by incorporating barley flour. *LWT - Food Science and Technology* 2014, 56: 118-123
- Sharma P, Gujral HS. Cookie making behavior of wheat-barley flour blends and effects on antioxidant properties. *LWT - Food Science and Technology* 2014, 55: 301-307
- Duyvejonck AE, Lagrain B, Dornez E, Delcour JA, Courtin CM. Suitability of solvent retention capacity tests to assess the cookie and bread making quality of European wheat flours. *LWT - Food Science and Technology* 2012, 47: 56-63
- Duyvejonck AE, Lagrain B, Pareyt B, Courtin CM, Delcour JA. Relative contribution of wheat flour constituents to Solvent Retention Capacity profiles of European wheats. *Journal of Cereal Science* 2011, 53: 312-318
- Ram S, Dawar V, Singh RP, Shoran J. Application of solvent retention capacity tests for the prediction of mixing properties of wheat flour. *Journal of Cereal Science* 2005, 42: 261-266
- Stawczyk J, Li S, Witrowa-Rajchert D, Fabisiak A. Kinetics of atmospheric freeze-drying of apple. *Transport in Porous Media* 2007, 66: 159-172
- Li S, Stawczyk J, Zbicinski I. CFD Model of Apple Atmospheric Freeze Drying at Low Temperature. *Drying Technology* 2007, 25: 1331-1339
- Rodríguez Ó, Eim VS, Simal S, Femenia A, Rosselló C. Validation of a Difussion Model Using Moisture Profiles Measured by Means of TD-NMR in Apples (*Malus domestica*). *Food and Bioprocess Technology* 2013, 6: 542-552
- Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, USA 1980
- AACC. *Solvent Retention Capacity Profile 56-11.02*. 10th ed. ed. St. Paul, MN, USA.: AACC International 2000
- Vega-Gálvez A, Ah-Hen K, Chacana M, Vergara J, Martínez-Monzó J, García-Segovia P, Lemus-Mondaca R, *et al.* Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chemistry* 2012, 132: 51-59
- Markowski M, Białobrzewski I, Modrzewska A. Kinetics of spouted-bed drying of barley: Diffusivities for sphere and ellipsoid. *Journal of Food Engineering* 2010, 96: 380-387
- Markowski M, Sobieski W, Konopka I, Tanska M, Białobrzewski I. Drying characteristics of barley grain dried in a spouted-bed and combined IR-convection dryers. *Drying Technology* 2007, 25: 1621-1632
- Vega-Gálvez A, Miranda M, Bilbao-Sáinz C, Uribe E, Lemus-Mondaca R. Empirical modeling of drying process for apple (cv. granny smith) slices at different air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation* 2008, 32: 972-986
- Van Steertegem B, Pareyt B, Slade L, Levine H, Brijs K, Delcour JA. Impact of Heat Treatment on Wheat Flour Solvent Retention Capacity (SRC) Profiles. *Cereal Chemistry Journal* 2013, 90: 608-610

Food and Bioprocess Technology (*In Press*)
DOI: 10.1007/s11947-1424-5

**INTENSIFICATION OF PREDRYING TREATMENTS BY MEANS OF
ULTRASONIC ASSISTANCE: EFFECTS ON WATER MOBILITY, PPO
ACTIVITY, MICROSTRUCTURE, AND DRYING KINETICS OF APPLE**

Óscar Rodríguez, Pedro J. Llabrés, Susana Simal, Antoni Femenia, Carmen Rosselló

*Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain*

Intensification of Predrying Treatments by Means of Ultrasonic Assistance: Effects on Water Mobility, PPO Activity, Microstructure, and Drying Kinetics of Apple

Óscar Rodríguez · Pedro J. Llabrés · Susana Simal · Antoni Femenia · Carmen Rosselló

Received: 11 June 2014 / Accepted: 6 October 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract The effects of ultrasound assistance during a predrying treatment (soaking) on water mobility, polyphenoloxidase activity, microstructure, and the drying kinetics of apple (var. Granny Smith) have been studied. Predrying treatments were carried out using three different soaking media, distilled water, apple juice, and citric acid, at 25 °C during 5 min, without the assistance of ultrasound (S) and then with two acoustic densities: 2.1 W/cm² (U1), and 12.9 W/cm² (U2). Transverse relaxation times (T₂) of vacuole and cytoplasm water of treated samples were longer than those in untreated samples (fresh apples) especially when the soaking assisted by ultrasound was used, resulting in greater mobility of internal water and easier water removal during convective drying. SEM observation showed that the ultrasound assistance promoted changes in the apple microstructure of treated samples regardless of the soaking medium. The polyphenoloxidase activity was affected by the soaking medium and the use of ultrasound during treatment, being higher reduction in samples treated with apple juice and citric acid, when the highest acoustic density was used (40 and 58 %, respectively). The effective water diffusion during hot air-drying (50 °C, 1 m/s) was higher in apples treated with and without power ultrasound than that in the fresh ones, causing a significant decrease in the drying time. This figure was higher when the soaking was carried out using citric acid and at an acoustic density of 12.9 W/cm².

Keywords Apple · Ultrasonic assistance · Water mobility · PPO activity · Microstructure · Drying kinetics

Ó. Rodríguez · P. J. Llabrés · S. Simal (✉) · A. Femenia · C. Rosselló

Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, Spain
e-mail: susana.simal@uib.es

Nomenclature

<i>A</i>	Total signal intensity
<i>C_p</i>	Heat capacity (kJ/kg-K)
<i>D_e</i>	Effective water diffusion coefficient (m ² /s)
<i>D_o</i>	Parameter in the effective diffusivity model (m ² /s)
<i>E_a</i>	Activation energy (kJ/mol)
<i>h_m</i>	External mass transfer coefficient (kg water/m ² -s)
<i>I</i>	Equilibrium signal intensity
<i>L</i>	Half of the length (m)
<i>n</i>	Number of experimental data
<i>M</i>	Mass of soaking medium (kg)
<i>MRE</i>	Mean relative error (%)
<i>P</i>	Ultrasonic power (W)
<i>R</i>	Universal gas constant (kJ/kmol-K)
<i>S_x</i>	Standard deviation (sample)
<i>S_{y,x}</i>	Standard deviation (estimation)
<i>T</i>	Temperature (K)
<i>t</i>	Time (s)
<i>V</i>	Volume (m ³)
<i>var</i>	Percentage of explained variance (%)
<i>W</i>	Average moisture content (kg water/kg d.m)
<i>x, y, z</i>	Spatial coordinates (m)
<i>ρ_{dm}</i>	Dry matter density (kg dm/m ³)
<i>α</i>	Parameter in the effective diffusion model
<i>φ</i>	Relative humidity

Subscript

<i>0</i>	Initial
<i>∞</i>	Drying air
<i>cal</i>	Calculated
<i>cw</i>	Cell wall compartment
<i>cy</i>	Cytoplasm compartment
<i>e</i>	Equilibrium at the surface
<i>exp</i>	Experimental
<i>va</i>	Vacuole compartment

Introduction

Drying is a preservation method whose main purpose is to prolong the shelf life of products by reducing the water activity to a level low enough for the growth of microorganisms, enzymatic reactions, and other deteriorative reactions to be inhibited (Mujumdar and Law 2010). Although the benefits of drying are multiple, when high drying temperatures are used, the quality of heat sensitive products may well be reduced, and when low drying temperatures are used, the heat damage is reduced, but the drying time increases, which may also diminish the quality of the product (Nowacka et al. 2012). Thus, drying is a method that lends itself to being intensified.

Different predrying treatments have been successful in intensifying the drying process. Freeze/thawing has been used to improve mass transfer during drying. It enabled the structure of the sample to be seriously modified, mainly by the weakening of cell walls, which contributed to an easier water removal during drying (Ramírez et al. 2011). Another treatment, blanching, has usually been carried out by heating the product with steam or hot water, to prevent changes in flavor and color which result from enzymatic reactions, at the same time as enhancing water transport in the tissue (González-Fésler et al. 2008). Osmotic drying has been widely used for the partial removal of water from plant tissues by immersion in hypertonic (osmotic) media. Sereno et al. (2001), Mandala et al. (2005), and Cárcel et al. (2007), among others, have investigated the water flow out of the food into the medium and the simultaneous transfer of solute from the medium into the food, during the immersion of apple samples in aqueous media of sugars or salts of high osmotic pressure (glucose, sucrose, sodium chloride). However, the potential application of osmotic drying is limited, due to the sometimes undesirably large solute uptake in osmotically dried products (Khin et al. 2006).

The soaking process, which usually consists of placing the solid food in an aqueous medium during a short time at moderate temperatures, may produce structural alterations (swelling of cell walls, disruption of membranes, shrinkage of intercellular spaces, etc.), which, in turn, could affect mass transport phenomena, resulting in a modification of the drying time. The cellular structure of fruits and vegetables may be considered as semipermeable membrane; thus, the mass transfer phenomenon occurs as a consequence of the potential chemical differences between the water in the tissues and any soaking medium (Khin et al. 2006). Mass transfer during soaking depends on such operating variables as the nature of the soaking medium, the mass transfer area of the solid, medium temperature, among others. Generally, being soaking a slow process, there has been a need for additional techniques to increase the mass transfer without adversely affecting the quality (Rastogi et al. 2002).

Recently, ultrasonic assistance during predrying treatments has been found to accelerate the removal of water from

foodstuffs during convective drying (Azoubel et al. 2010; Fernandes and Rodrigues 2008). In a liquid medium, ultrasonic waves can enhance the mass transfer process. On the one hand, the internal resistance of the sample can be affected by the cavitation bubbles collapsing asymmetrically when they are close to a solid surface, generating microjets which hit the solid surface and produce an injection of fluid inside the solid (Kek et al. 2013). Furthermore, the acoustic energy can create microscopic channels that can be used by water molecules as a preferential pathway to diffuse toward the surface, increasing the effective water diffusivity (Cárcel et al. 2007). On the other hand, the external resistance can also be affected when, instead of collapsing, the bubbles just increase or decrease in size. Then, a microagitation process takes place promoting the reduction of the boundary layer thickness (Feng et al. 2011).

Most of the ultrasonic assisted treatments have been widely conducted using ultrasonic baths (indirect sonication) with products like melon, sapota, pineapple, papaya, apple, and banana (Deng and Zhao 2008; Fernandes and Rodrigues 2008; Azoubel et al. 2010; Oliveira et al. 2011; Nowacka et al. 2012). However, few studies have reported the real acoustic density (W/cm^2 , W/mL) transferred by the ultrasonic bath to the sample. Instead, when direct sonication was desired, ultrasonic immersion probes have been used with different products like mushrooms, apple, carrot, and guava (Cárcel et al. 2007; Gamboa-Santos et al. 2012; Cheng et al. 2013; Kek et al. 2013). In these cases, power densities ranged between $0.04\text{--}0.26 W/cm^3$ and $3.6\text{--}11.5 W/cm^2$.

Due to the fact that phenolic compounds may act as a substrate, fresh apples are highly susceptible to oxidation reactions, involving discoloration associated with increased concentration of polymeric derivatives of o-quinones (enzymatic browning) during drying (del Valle et al. 1998). This irreversible oxidation is induced by the activity of the polyphenoloxidase (PPO). The oxidation of phenols results in products which are highly unstable and afterward undergo many secondary reactions. Conventional thermal treatments (blanching, sterilization) are the most common techniques to inactivate the microorganism and enzymes in food. Unfortunately, high temperatures promote nutrient loss, develop undesirable flavors, and cause the deterioration of functional properties of the foodstuff. Power ultrasound could provide a method of improving such processes by virtue of the effects of cavitation, which is probably due to the intense pressures and shear forces generated by the ultrasonic waves denaturing the enzymes (McClements 1995). By using ultrasound, enzymes like peroxidase and pectinmethylesterase in carrot (Gamboa-Santos et al. 2012); tomato (Ercan and Soysal 2011); polyphenolase, peroxidase, and pectinmethylesterase in apple juice (Abid et al. 2013); PPO in mushrooms (Cheng et al. 2013); and in pineapple juice (Costa et al. 2013) have been successfully inactivated, enhancing the positive effects

of this technology in the food industry. However, the effect of ultrasound processing on enzyme activity depends on several factors such as pH, temperature, food matrix, ultrasound intensity, and processing time (Costa et al. 2013).

Predrying treatment may promote changes in the physical, microstructural, and macrostructural properties of fruits, which are linked to deformation of cell walls, splitting of the middle lamella, lysis of membranes (plasmalemma and tonoplast), and tissue shrinkage (Mandala et al. 2005; Martínez et al. 2007). The mobility behavior of water and solids and their interaction play an important role in modifying the mechanical properties of fruits during soaking (Sosa et al. 2012). Time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) has been considered one of the most powerful techniques for studying molecular mobility and has been used to quantify the water content in some agro-food products, offering a distinction between free, physically bound, and chemically bound water (Marigheto et al. 2008; Rodríguez et al. 2013). Different subcellular compartments are characterized by specific water–solute ratio ranges, leading to different transverse relaxation time (T_2) figures. Authors such as Tylewicz et al. (2011), Sosa et al. (2012), and Santagapita et al. (2013) have reported that the shortest T_2 could be attributed to there being more rigid components of the cell walls in the tissue and that the longest T_2 has been associated with the water in the vacuole, while the medium T_2 figure may be associated with the water in the cytoplasm. The distribution of T_2 figures can provide quantitative information about water compartmentation which could help in understanding the behavior of water in the cellular tissues and its migration during processing.

Therefore, the aim of this study is to analyze the effects of the soaking medium used during a predrying treatment, without and with ultrasonic assistance, on the water mobility, PPO enzyme inactivation, microstructure, and drying kinetics of apples.

Materials and Methods

Sample Preparation

The *Granny Smith* apples used in this study were purchased in a local market. Fruits were washed, peeled, and shaped into parallelepipeds. Two parallelepipedic sizes were used in this study: sample A, 0.019 m × 0.019 m, and sample B, 0.038 m × 0.038 m, in both cases the sample thickness being 0.005 m. After cutting, samples were immediately processed. The initial moisture content (W_0) of fresh apples, obtained by using the AOAC method N°. 934.06 (AOAC, 2006), was of 5.6 ± 0.1 kg water/kg d.m. The total soluble solid content of apples, measured using a refractometer Abbe 325 (Zuzi, Spain) as °Brix (20 °C), was of 11.6 ± 0.1 %, and the pH figure measured with a digital pH meter 2002 (Crison, Spain) was of 3.3 ± 0.1.

Chemical Reagents

Citric acid 1-hydrate and di-sodium hydrogen phosphate anhydrous were purchased from Panreac (Barcelona, Spain); Sodium phosphate monobasic monohydrate and Triton X-100 from Acros Organics (New Jersey, USA); 4-Methylcatechol from Sigma-Aldrich (St. Louis, USA), and Polyvinylpyrrolidone (PVP) from Scharlab (Barcelona, Spain). All chemicals used were of analytical grade. Standard solutions were prepared with distilled water.

Predrying Treatments

The predrying treatment consisted of a soaking process carried out without (S) and with ultrasonic assistance (U). Each sample was placed into a 0.5-L jacketed beaker containing the soaking medium at 25 ± 2 °C during 5 min. Three different soaking media were used: distilled water (DW) (pH 6.2 ± 0.1), apple juice (AJ) prepared at the laboratory by squeezing chopped *Granny Smith* apples (pH = 3.3 ± 0.1; °Brix = 11.6 ± 0.1), and 1 % citric acid medium (CA) (pH = 2.1 ± 0.1). The ultrasonic assistance in U treatments was carried out by using an ultrasonic generator UP400S (Hielscher Ultrasonics GmbH, Germany), with a power of 400 W and an ultrasonic frequency of 24 kHz. Two titanium probes (Hielscher Ultrasonics GmbH, Germany) of tip diameter 40 and 14 mm were used in order to test different acoustic densities. The amplitude and the pulse were adjusted to 100 and 50 %, respectively. The setup of the ultrasonic treatment has been depicted in Fig. 1. The probe was immersed into the soaking medium until a distance of 0.04 m from the sample surface was reached. Two different sizes of sample were used according to the diameter of the used probe. Sample A was used for a 14-mm probe,

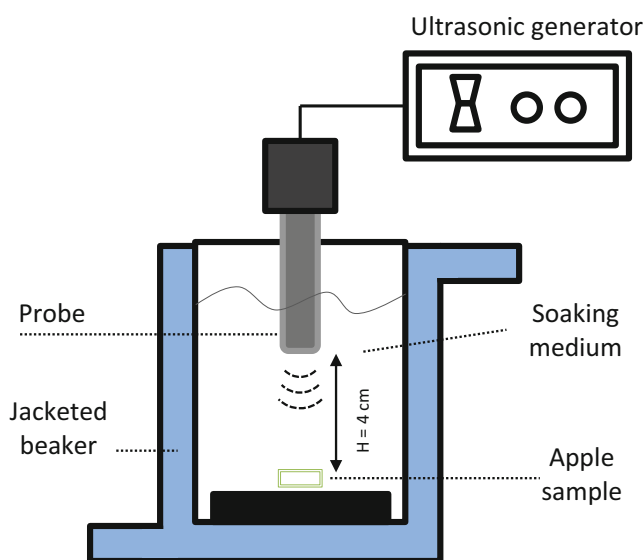


Fig. 1 Experimental setup of the soaking treatment system with ultrasonic assistance

while sample B was used for a 40-mm probe. The sample was fixed inside the beaker using rubber bands, ensuring the contact of all surfaces with the soaking medium during the treatment. After the treatment, the sample was taken out of the soaking medium and was then placed on blotting paper to eliminate superficial moisture.

A calorimetric method involving the determination of the temperature increment during the first 90 s of ultrasonic assistance, together with Eq. 1, was used to determine the acoustic density applied to each soaking medium by using each sonotrode according to the Cárcel et al. (2007):

$$P = MC_p \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Then, the acoustic intensity (W/cm^2) was determined by dividing the ultrasonic power by the emitting surface of the probe. Thus, the obtained acoustic densities were of 2.1 ± 0.3 and 12.9 ± 1.5 W/cm^2 for the 40- and 14-mm probes, respectively.

Transverse NMR Relaxation Time T_2

Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) measurements were carried out in a Bruker Minispec mq 20 Analyzer (Bruker, Germany). A sample of about 0.5 g was placed inside a 0.01-m diameter tube. Transverse NMR relaxation time (T_2) was determined by applying the Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) pulse sequence at 40 °C. Each measurement comprised 4,000 echoes with a τ interpulse spacing of 1 ms and a recycle delay of 4 s (Sosa et al. 2012; Santagapita et al. 2013). The time domain signal is transformed by the Inverse Laplace transformation into a T_2 domain signal giving a continuous distribution of exponential relaxation times. All the T_2 experiments were carried out, at least, in triplicate, and the average T_2 figure was fitted to the corresponding tri-exponential decay curve by using the Eq. 2 with the aid of the *curve fitting* toolbox of Matlab 2012a® (The Mathworks, Inc., USA).

$$A = I_{cw} \times e^{-\left(t/T_{2cw}\right)} + I_{cy} \times e^{-\left(t/T_{2cy}\right)} + I_{va} \times e^{-\left(t/T_{2va}\right)} \quad (2)$$

Subscripts *cw*, *cy*, and *va* corresponded to the three cellular compartments considered in this study according to Marigheto et al. (2008): cell wall, cytoplasm, and vacuole, respectively.

Polyphenoloxidase Activity

After each treatment, the samples were immersed in liquid nitrogen for 1 min and kept at -20 °C until their analysis. The experimental procedure used to determine PPO activity was a

modification of that proposed by Fu et al. (2007). The apple sample (ca. 3.0 g) was homogenized with 10 mL of 0.2-M sodium phosphate-citric acid buffer (pH=7.4) containing 1 % PVP and 0.25 % Triton X-100 with an Ultra-Turrax T25 Digital (IKA, Germany) at 13,000 rpm for 1 min at 4 °C. The extraction mixture was left under agitation in dark conditions for 30 min at 4 °C. The homogenate was filtered and the extract used for enzyme activity assay. The enzymatic activity was determined by measuring the increase in absorbance at 420 nm of a reaction mixture containing 2.9-mL substrate solution and 0.1-mL extract. The substrate solution was a 16.6-mM 4-methylcatechol solution in 0.2-M sodium phosphate-citric acid buffer (pH 5.0). The absorbance readings were taken at 25 °C every 5 s during 2 min of reaction in a Uv/Vis spectrophotometer UV-2401PC (Shimadzu, Japan). The straight line section of the activity curve as a function of time was used to determine the enzyme activity ($\Delta Abs/min$). All the determinations were performed in triplicate.

Microstructure

Microstructure of fresh and treated apples was observed by scanning electron microscopy (SEM). After treatment, samples were dehydrated in order to remove all the water from their structure. They were then observed by a SEM in a Hitachi S-3400N (Krefeld, Germany), accelerated at 15 kV and under vacuum pressure of 40 Pa.

Drying Experiments

After soaking, treated samples were kept during 24 h at 4 °C, to ensure an homogenous water distribution within the sample. Drying experiments were carried out using a convective drier, which has already been described in a previous work by Garau et al. (2006). Sample size was of $0.019 \times 0.019 \times 0.005$ m. For that reason, sample B were cut in four parts while sample A kept their original size. The experiments were carried out at a constant air temperature of 50 °C (relative humidity of ca. 17 %) and air velocity of 1 m/s. The average air temperature and relative humidity of the drying room air were of 27 ± 3 °C and 52 ± 6 %. The air flowed perpendicular to the bed. A monolayer load was used. All the drying experiments were carried out, at least, in triplicate and extended until a final moisture content of 0.20 ± 0.02 kg water/kg d.m was achieved.

Diffusion Model

With the aim of obtaining a mathematical model representative of the moisture transport during the drying process, Fick's second law was combined with the microscopic mass transfer

balance, and the process was considered to be isothermal. The governing equation for a differential element of parallelepipedic shape was formulated (Eq. 3) liquid diffusion being considered the main transport mechanism.

$$D_e \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial W}{\partial t} \tag{3}$$

A modified Arrhenius type equation (Eq. 4) was considered to estimate the effective diffusion coefficient (D_e) as a function of both the temperature and the average moisture content (Vázquez et al. 2009),

$$D_e = D_0 e^{\left[\frac{-E_a}{RT} - \left(\frac{W}{W+1} \right)^\alpha \right]} \tag{4}$$

The governing equation (Eq. 3) can be solved by considering that the moisture distribution inside the solid was uniform at the beginning of the process (Eq. 5). The boundary conditions considered were those related to the moisture distribution symmetry (Eq. 6) and the external resistance to the mass transfer (Eq. 7) (Rodríguez et al. 2014). The effect of solid shrinkage on the transfer process was taken into account according to the Eq. 8 proposed by Schultz et al. (2007). Further, the sorption isotherms reported by Vega-Gálvez et al. (2008) and the psychrometric data were considered to complete the model.

$$W_{(x,y,z,t)} \Big|_{t=0} = W_0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \tag{6}$$

$$\begin{aligned} -D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{x,y,z,t}}{\partial x} \Big|_{x=L_x} &= h_m (\varphi_e - \varphi_\infty) \\ -D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{x,y,z,t}}{\partial y} \Big|_{y=L_y} &= h_m (\varphi_e - \varphi_\infty) \\ -D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{x,y,z,t}}{\partial z} \Big|_{z=L_z} &= h_m (\varphi_e - \varphi_\infty) \end{aligned} \tag{7}$$

$$\frac{V}{V_0} = 0.177 + 0.820 \frac{W}{W_0} \tag{8}$$

COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL, Inc., USA) was used to solve the mathematical model, applying the finite element method (FEM). The parameters of Eq. 4 were identified by using the “*fminsearch*” function of the Optimization Toolbox of Matlab 2012a® (The Mathworks, Inc., USA) from the experimental drying curves through the minimization of the objective function (mean relative error) given by Eq. 9. Additionally,

the percentage of explained variance (Eq. 10) was used to evaluate the accuracy of the obtained simulation.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{W_{exp_i} - W_{cal_i}}{W_{exp_i}} \right| \tag{9}$$

$$\text{var} = \left[1 - \frac{S_{yx}^2}{S_x^2} \right] \times 100 \tag{10}$$

Statistical Analysis

The data used were the average of three replicates and were reported as mean±standard deviations. An analysis of variance was applied to analyze the results of transverse relaxation time T_2 and PPO activity in order to determine if the influence of the soaking medium and the ultrasonic application were significant. Means were compared by Tukey’s test at $p < 0.05$ using Matlab 2012a® (The Mathworks, Inc., USA).

Results and Discussion

Water Mobility

TD-NMR analysis was performed in order to evaluate the changes in water mobility occurring at cellular level during the predrying treatments of apple. Table 1 shows the transverse relaxation times (T_2) and the absolute signal intensity (I) of the three cellular compartments considered in this study: vacuole, cytoplasm, and cell wall, which prompted us to quantify the water proportion across the cellular compartments for samples submitted to different predrying treatments together with the fresh sample. The T_2 and I figures observed in this study for both fresh and treated samples are within the range of those observed by Marigheto et al. (2008) when the NMR relaxation technique was used to study the internal subcellular physiological changes in apples during ripening (vacuole 1184 ± 104 ms, 78.2 ± 13 %; cytoplasm 319 ± 151 ms, 12.5 ± 8.7 %; cell wall 11 ± 5 ms, 2.2 ± 1.1 %).

When samples were treated without ultrasound assistance (S), comparing with the fresh sample, the T_2 figure of water in vacuole increased when DW and CA were used as the soaking media, while the I figure decreased. However, the opposite trend was observed in the T_2 (decreased) and I (increased) figures of water in cytoplasm, in comparison with the fresh sample. These changes in the T_2 and I figures could be attributed to the water movement from vacuole to cytoplasm as a consequence of a structural change during the treatment (Panarese et al. 2012). Slight changes in the water mobility properties of samples soaked in the AJ medium were

Table 1 Transverse NMR relaxation time (T_2) and signal intensity (I) of cell compartments (vacuole, cytoplasm, and cell wall) of fresh and treated apples without (S) and with two acoustic densities of 2.1 W/cm² (U1) and12.9 W/cm² (U2), using distilled water (DW), apple juice (AJ), and 1 % citric acid (CA) as soaking medium

Fresh	T_2 (ms) I(%)	Vacuole	Cytoplasm	Cell wall						
		1121±2	531±7	135±2	AJ			CA		
		61±1	27±1	11±3	DW			CA		
		Vacuole	Cytoplasm	Cell wall	Vacuole	Cytoplasm	Cell wall	Vacuole	Cytoplasm	Cell wall
S	T_2 (ms)	1299±8Aa	515±11Aa	170±3Aa	1106±4Ab	514±9Aa	146±4Bb	1216±4Ac	522±5Aa	185±3Cc
	I(%)	44±5Aa	41±1Aa	15±2Aa	60±1Ab	31±1Ab	9±3Ab	42±1Aa	42±1Aa	14±3Aab
U1	T_2 (ms)	1305±3Aa	550±11Ba	171±2Aa	1156±4Bb	539±7Ba	158±3Bb	1248±3Bc	556±8Ba	171±2Aa
	I(%)	49±4Aa	39±1Aa	12±3Aa	58±1ABb	26±1Bb	15±2Ba	52±1Ba	34±1Bc	15±2Aa
U2	T_2 (ms)	1427±4Ba	582±6Ca	166±2Aa	1255±8Cb	574±7Cab	167±3Ca	1296±9Cc	568±4Cb	184±3Bb
	I(%)	48±1Aa	36±1Ba	16±2Aa	56±1Bb	32±1Ab	14±1Ba	20±1Cc	65±1Cc	15±3Aa

The intensities (I) were scaled so that they equaled 100

Means with different letters for treated samples (uppercase for ultrasound power effect, lowercase for soaking medium effect) show significant differences according to Tukey's test ($p < 0.05$)

observed, due to the similar nature of the soaking medium and the sample. With regard to the cell wall compartment, the T_2 figure of water was longer in comparison to those of the fresh one regardless of the soaking medium. However, no significant differences ($p < 0.05$) were observed in the signal intensity (I) of the cell wall in all samples, which indicates that there was no variation in the solute/water ratio of the cell wall during the treatment without ultrasound assistance (S).

Regarding treatment with ultrasonic assistance, the highest acoustic density produced the longest T_2 figures, regardless of the soaking medium. This was generally observed except in the cell wall compartments of samples soaked in DW, where a decrease of the T_2 figure was observed, while the signal intensity I remained constant. The increase in the T_2 figure could be attributed to the transfer of water and solutes from the soaking media, promoted by the ultrasonic assistance which modifies the original cellular organization and subcellular structures of the vegetal tissue (Panarese et al. 2012). In general, the longest T_2 figures of water in vacuole and in cytoplasm were observed in samples soaked in DW, while the longest T_2 figure of water in cell wall compartment was observed in the samples soaked in CA. The use of the highest acoustic densities contributed to the deterioration of the cellular structure, which promotes the water intake during the soaking process. This water provides a greater mobility to the solid's protons and leads to longer relaxation times (Sosa et al. 2012).

The ratio of the signal intensity I of water in vacuoles and in cytoplasm was modified by ultrasonic assistance. When an acoustic density of 2.1 W/cm² (U1) was used, this ratio changed from 2.3 in untreated samples to 1.2 and 1.5 in samples soaked in DW and CA, while samples soaked in AJ

kept a similar ratio of 2.3. This might indicate that the treatment promoted a water transfer leading to equilibrium between the water content in vacuoles and cytoplasm (Santagapita et al. 2013). A similar behavior was observed when the highest acoustic density (U2=12.9 W/cm²) was used; this ratio slightly increased to 1.3 in samples soaked in DW, while the ratio in AJ samples decreased to 1.7, and in CA samples, an inversion of the ratio to 0.3 was reached. The redistribution of the water among the cellular compartments and the weaker bonds between the liquid and the solid matrix might lead to easier removal of water during the drying process.

Polyphenoloxidase Activity

The PPO activity figure for the fresh sample was of 0.48±0.01 Δ Abs/min. This result is in agreement with that reported by Quiles et al. (2005) for *Granny Smith* apple (0.43 Δ Abs/min). Table 2 shows the results of the PPO activity of apple

Table 2 Polyphenoloxidase activity (Δ Abs/min) of fresh and treated apples without (S) and with two acoustic densities of 2.1 W/cm² (U1) and 12.9 W/cm² (U2), using distilled water (DW), apple juice (AJ), and 1 % citric acid (CA) as soaking medium

Fresh	0.48±0.01		
	DW	AJ	CA
S	0.58±0.02Aa	0.41±0.03Ab	0.41±0.03Ab
U1	0.54±0.02Ba	0.39±0.04Ab	0.31±0.01Bc
U2	0.39±0.02Ca	0.29±0.05Bb	0.20±0.01Cc

Means with different letters for treated samples (uppercase for ultrasound power effect, lowercase for soaking medium effect) show significant differences according to Tukey's test ($p < 0.05$)

after the soaking process without (S) and with ultrasonic assistance (U1, U2) using three soaking media: distilled water (DW), apple juice (AJ), and 1 % citric acid (CA).

When samples were treated without ultrasound assistance (S), comparing with the fresh sample, it could be observed that PPO activity of samples soaked in DW increased by 24 %. The observed increment in the PPO activity could be related to the releasing of latent PPO from apple sample at warm temperatures (25 °C) and pH figures between 5.0 and 7.0. The latency of PPO in *Starking* apple has been observed by Soysal (2008) when heating at 45 °C for 5 min and for 25 min resulted in 5 and 11 % increase of original PPO activity, respectively. When AJ and CA were used as soaking media, a reduction in the PPO activity of 14 and 13 %, respectively, was observed. A common technique to reduce the PPO activity in fruits is by thermal processing at temperatures above 60 °C and/or lowering the pH (Chow et al. 2011). Del Valle et al. (1998) reported a reduction of 90 % in PPO activity when apples were brought under low-temperature long-time (LTLT) blanching treatments at temperatures of 40–65 °C for at least 10 min. Citric acid has been reported extensively for its inhibitory activity on PPO in apples (Pizzocaro et al. 1993; Son et al. 2001). Kumar et al. (2012) reported a remarkable reduction of the PPO activity in litchi fruit, which was attributed to a dip treatment in an acidified medium (2 % ascorbic acid, 10 min, 26 °C).

When an acoustic density of 2.1 W/cm² (U1) was used, the PPO activity in samples soaked in DW increased by 14 %. Despite this increment, the inhibitory effect of ultrasonic assistance could be observed in comparison with S samples because of the intense pressures and shear forces generated by ultrasonic waves (McClements 1995). A higher reduction in PPO activity was observed in samples soaked in AJ and CA of 17 and 34 %, respectively. Cheng et al. (2013) reported reductions of 99 and 100 % in the PPO activity of mushrooms when an acoustic density of 8.2 W/cm² was applied to the enzyme extract at 60 °C for 15 min and at 75 °C for 3 min, respectively. Gamboa-Santos et al. (2012) reported a higher reduction of the activity of peroxidase (90 %) and pectinmethylesterase enzymes (50 %) in carrots subjected to a blanching treatment (60 °C, 40 min) assisted by ultrasounds than in those subjected to the conventional blanching (60 °C, 40 min). Moreover, the reduction in the enzyme activity was more evident in assays carried out with a probe (0.26 W/cm³) than those with an ultrasonic bath (0.04 W/cm³).

The highest PPO activity reductions were observed when an acoustic density of 12.9 W/cm² (U2) was used. Figures of 18, 39, and 57 % were observed in samples soaked in DW, AJ, and CA, respectively. From these results, it may be concluded that the ultrasonic assistance has an inhibitory effect on PPO activity in *Granny Smith* apple and that this effect is higher if its application is carried out in media with low pH figures.

Microstructure

The study of the effect of treatment conditions on the microstructure of apple tissue has been carried out by means of SEM. The microphotographs of fresh and treated apples are shown in Fig. 2. Figure 2a shows the microstructure of a fresh sample, where a well-organized structure in a homogeneous and anisotropic pattern with a high degree of cell compartmentation and intercellular space can be observed. Similar observations were reported by Khin et al. (2007) and Deng and Zhao (2008) in their work with Fuji apple and by Bai et al. (2002) with *Malus domestica* apple. Figure 2b–d shows the microstructure of samples soaked in DW, AJ, and CA, without ultrasonic assistance (S); all these figures exhibited a similar appearance. A slight structural cell wall impact by the treatment was indicated by the occurrence of empty cavities and an increase in the intercellular space (Martínez et al. 2007). Figure 2e–g represents samples soaked in DW, AJ, and CA, respectively, with an ultrasonic assistance of 2.1 W/cm² (U1); in comparison with the S samples, a relative increase in cell separation and cellular collapse probably associated with extensive damage to the cell walls and membranes produced by the acoustic waves could be observed. However, the damage was more evident in samples soaked in AJ and CA, possibly due to their low pH figures (3.3 and 2.2, respectively). When an acoustic density of 12.9 W/cm² (U2) was used, the tissue was seriously damaged, and cell collapse, holes, and disruptions can be observed in Fig. 2h–j for samples soaked in DW, AJ, and CA, respectively.

Drying Kinetics

The initial moisture content (W_0) of all treated samples was affected by the soaking medium and the ultrasound assistance. Slight increases in W_0 figures were observed in samples treated without ultrasonic assistance (S). The increase of the W_0 figure in samples soaked in DW (4.4 %) and AJ (3.7 %) was not significant ($p < 0.05$); however, it was significant ($p < 0.05$) in samples soaked in CA (15.3 %). Azoubel et al. (2010) reported slight increases of 2.3, 3.5, and 4.2 % in the W_0 figure in banana treated by immersion in distilled water at 30 °C when an ultrasonic bath (ultrasonic frequency 25 kHz) was used for 10, 20, and 30 min, respectively. Regarding the ultrasound assistance, no significant ($p < 0.05$) change in the W_0 figure was observed when AJ was used as the soaking medium. This fact could be related to the similar characteristics of the apple sample and the surrounding medium. It is worth pointing out that the increase in the initial moisture content of treated samples is indicative of the water intake during the treatment, but this water might have a free character inside the apple tissue, leading to a weak interaction with the solutes in the sample (Nowacka et al. 2012).

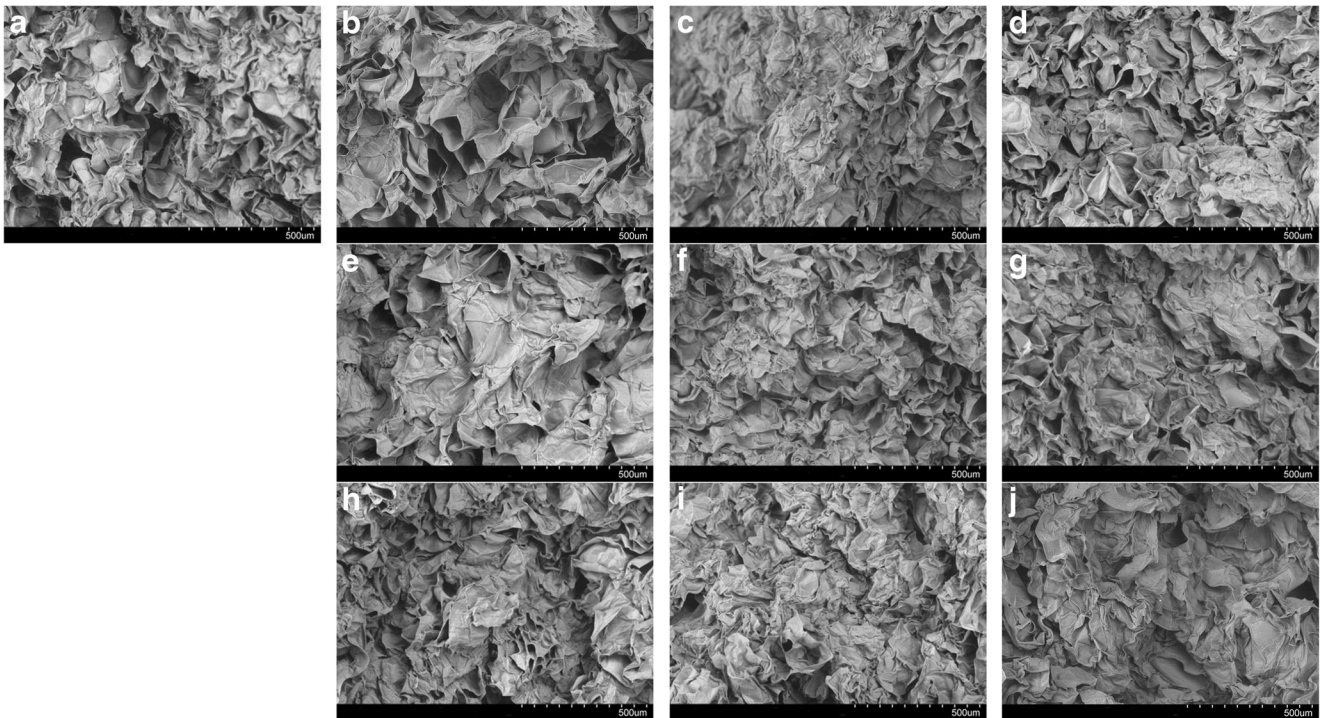


Fig. 2 Scanning electron micrographs of fresh and treated apples without (S) and with two acoustic densities of 2.1 W/cm^2 (U1) and 12.9 W/cm^2 (U2), using distilled water (DW), apple juice (AJ) and 1 % citric acid

(CA) as soaking medium. **a** Fresh, **b** DWS, **c** DWU1, **d** DWU2, **e** AJS, **f** AJU1, **g** AJU2, **h** CAS, **i** CAU1, **j** CAU2

Significant increases ($p < 0.05$) in the W_0 figure were observed in samples soaked in DW and CA when the acoustic density of 12.9 W/cm^2 was used, these being of 44.2 and 76.6 % for samples soaked in DW and CA, respectively. This indicated an osmotic process promoted by the ultrasonic assistance (cellular disruption). Moreover, the low pH (2.2 ± 0.2) of the CA medium promoted a weaker compacting of the cell wall, due to the gelling process of the pectin compounds which facilitate the entrance of water to its interior (Canteri-Schemin et al. 2005; Yapo 2009). Kek et al. (2013) reported a slight increase of 4 and 2 % in the W_0 figure of guavas treated in distilled water when an ultrasonic bath (power output 500 W frequency 25 kHz) and ultrasonic sonotrode (25.4 mm) were used. Cárceles et al. (2007) studied the influence of ultrasound assistance in water and dry matter transport during an osmotic treatment of apples with a 30 °Brix sucrose solution at 30 °C, concluding that an increase in the applied ultrasonic intensity from 3.6 to 11.5 W/cm^2 resulted in decreases of W_0 figures from 14.2 to 21.6 % (expressed on a dry basis), due to the high solid concentration of the soaking medium.

Figure 3 shows the experimental drying curves (dots) of samples treated with the three soaking media: DW (Fig. 3a), AJ (Fig. 3b), and CA (Fig. 3c) without ultrasound assistance (S) and those assisted with two levels of high acoustic density (U1, U2), together with the fresh sample. The drying time of the fresh sample was of ca. 3.35 h. In Fig. 3, it can be observed that the treatment without ultrasonic assistance (S) promoted a

subsequent reduction of the drying time, this reduction being of 13.3, 15.9, and 31.3 % for samples soaked in DW, AJ, and CA, respectively. Doymaz (2010) observed that the drying times of pretreated apples with 0.5 % citric acid medium were 21.7 and 30.7 % shorter than blanched and untreated samples, when dried at 55 °C. González-Fésler et al. (2008) studied the blanching of apple cylinders with steam during 2 min as a treatment before the convective drying (60 °C, 15 m/s) and found that the blanching process allowed the reduction of the drying time of ca. 70 %.

The ultrasound assistance during soaking promoted a significant reduction of the drying time only when the highest acoustic density was used (U2 samples), being this of 46.4, 33.1, and 42.4 % for the samples soaked in DW, AJ, and CA, respectively. It could be related to an osmotic process during the treatment which causes an intake of water. This water could join the water excluded from the plasmalemma of the cells due to the osmosis process, remaining near the surface outside the cells as free water, and probably promoting a higher diffusion coefficient figure compared with the water within the tissue cells, thus inducing a higher drying rate (Mandala et al. 2005). In liquid medium, ultrasonic waves can cause rapid series of alternative compressions and expansions, in a similar way to a sponge when it is squeezed and released repeatedly (sponge effect) (Cárceles et al. 2007; Fernandes and Rodrigues 2008; Kek et al. 2013). In addition, ultrasound produces cavitation, which may be helpful in removing strongly attached moisture during convective drying

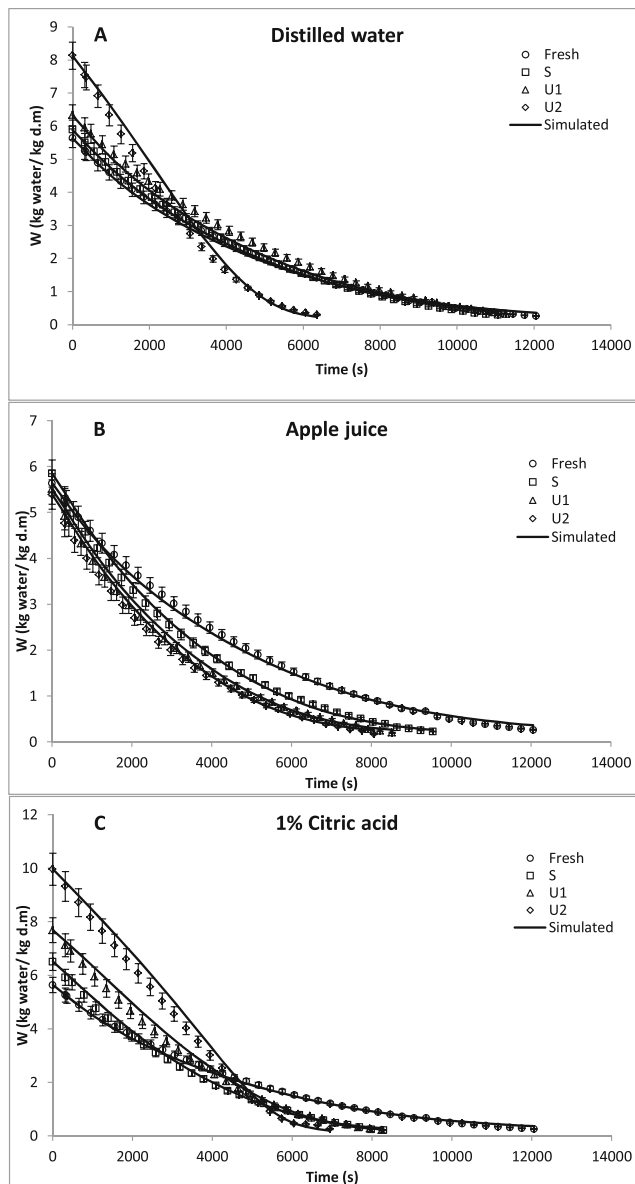


Fig. 3 Experimental and simulated drying curves of fresh and treated apples without (S) and with two acoustic densities of 2.1 W/cm^2 (U1) and 12.9 W/cm^2 (U2), using distilled water (a), apple juice (b), and 1 % citric acid (c) as soaking medium

(Fernandes and Rodrigues 2008; Azoubel et al. 2010). Nowacka et al. (2012) reported that the ultrasound treatment for 10, 20, and 30 min using distilled water ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) in an ultrasonic bath (ultrasonic frequency 35 kHz) led to a reduction of the drying time ($70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 m/s) by 34, 31, and 40 %, respectively. Such treatment promoted not only a loss of texture and firmness but also easier water removal during the drying process.

From Fig. 3, the mass flux (mass per unit of area and time) was calculated to find out the drying rate periods for the drying conditions used (Fig. 4). Considering that the solid shrinkage (Eq. 8) leads to a reduction of the exchange surface area, fresh and treated samples without ultrasonic assistance (S)

exhibited only a decreasing period. When an acoustic density of 2.1 W/cm^2 (U1) was applied, samples soaked in DW and AJ exhibited only a decreasing period, but samples soaked in AJ exhibited initially a constant period followed by a decreasing one. When an acoustic density of 12.9 W/cm^2 (U2) (Fig. 4) was applied, samples soaked in AJ exhibited only a decreasing period, while samples soaked in DW and CA exhibited induction, constant, and decreasing periods. Although different drying periods can occur during drying, frequently the induction and constant drying periods cannot be observed in hot air-drying of fruits and vegetables (Dissa et al. 2008). The appearance of induction and constant periods may be a consequence of the water intake and the modification of sample structure due to the ultrasonic assistance during the soaking.

Diffusion Model

The diffusion model was designed for a three-dimensional solid taking into account the volume shrinkage exhibited by samples during drying as a function of the moisture content according to Eq. 8. A first attempt at modeling the drying curves was made assuming that the external resistance to mass transfer could be neglected. However, the simulation of the drying curves under these conditions did not provide satisfactory results (MRE $25.8 \pm 10.4 \%$; var $97.2 \pm 1.5 \%$).

The parameters of the Eq. 4 were simultaneously identified together with the external mass transfer coefficient (h_m) by minimizing the differences between the experimental drying curves of apple and the simulated ones. The identified external mass transfer coefficient (h_m) was $2.58 \pm 0.25 \times 10^{-4} \text{ kg water/m}^2\text{-s}$. This figure is within the range of that reported by Rodríguez et al. (2014) when drying *Granny Smith* cubes (10^{-2} m edge) at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2.54 \pm 0.20 \times 10^{-4} \text{ kg water/m}^2\text{-s}$) and by Santacatalina et al. (2014) when drying *Granny Smith* cubes (10^{-2} m edge) from -10 to $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1.6 \pm 0.2 \times 10^{-4} \text{ kg water/m}^2\text{-s}$ to $4.4 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ kg water/m}^2\text{-s}$).

Identified figures of D_0 , E_a , and α together with the mean relative error (MRE) and the percentage of variance explained by the model (var) are summarized in Table 3. The identified D_0 , E_a , and α figures for the fresh sample were of $3.68 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 43.42 kJ/mol , and -8.44×10^{-3} , respectively. Those figures are of similar order to those reported by Vázquez et al. (2009) ($D_0 = 2.93 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, $E_a = 38.92 \text{ kJ/mol}$, and $\alpha = -1.88 \times 10^{-2}$) when drying mango cubes (10^{-2} m edge) under two schemes of drying (continuous and intermittent) at 45, 50, 55, 60, and $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

The pre-exponential factor D_0 of treated samples was affected by both the soaking medium and the ultrasound assistance. A slight increase in the D_0 figure in S samples in comparison with the fresh one was observed, 4 % for DW, 10 % for AJ, and 26 % times for CA. With regard to the ultrasound assistance, the lowest acoustic density used (U1 = 2.1 W/cm^2) did not promote a significant increase in the D_0

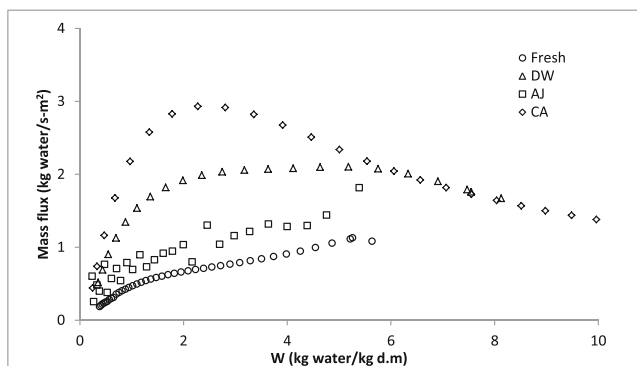


Fig. 4 Variation of mass flux with moisture content during hot air-drying (50 °C, 1 m/s) of fresh and treated apples with ultrasonic assistance: 12.9 W/cm² (U2) using distilled water (DW), apple juice (AJ), and 1 % citric acid (CA) as soaking medium

figure in samples soaked in DW (9 %) and AJ (15 %), in comparison with the increment promoted by the S treatment. However, the D_0 figure for drying of samples soaked in CA increased by 260 % which may indicate that the acid character and low solid content of the medium during the ultrasonically assisted treatment led to a higher drying rate. When an acoustic density of 12.9 W/cm² was used, the increase in the D_0 figure was more obvious in samples soaked in DW (485 %) and CA (493 %) than in those soaked in AJ (21 %).

Figure 5 shows the effect of the average moisture content W on the effective diffusion coefficient D_e for treated samples without (5A) and with ultrasonic assistance: 12.9 W/cm² (5B). It can be seen that the D_e figure for fresh samples varied from 2.41×10^{-10} to 2.04×10^{-10} m²/s. In S samples, the D_e figure varied from 2.63×10^{-10} to 2.10×10^{-10} m²/s for DW, from 4.07×10^{-10} to 3.27×10^{-10} m²/s for AJ, and from 5.49×10^{-10} to 4.42×10^{-10} m²/s for CA. When the highest acoustic density was applied (U2=12.9 W/cm²), the D_e figure varied from 12.28×10^{-10} to 9.46×10^{-10} m²/s for DW, 5.27×10^{-10} to 4.25×10^{-10} m²/s for AJ, and 13.02×10^{-10} to 9.87×10^{-10} m²/s for CA. The D_e figures ranged among those reported by Kaya et al. (2007) (2.46×10^{-9} m²/s at 50 °C)

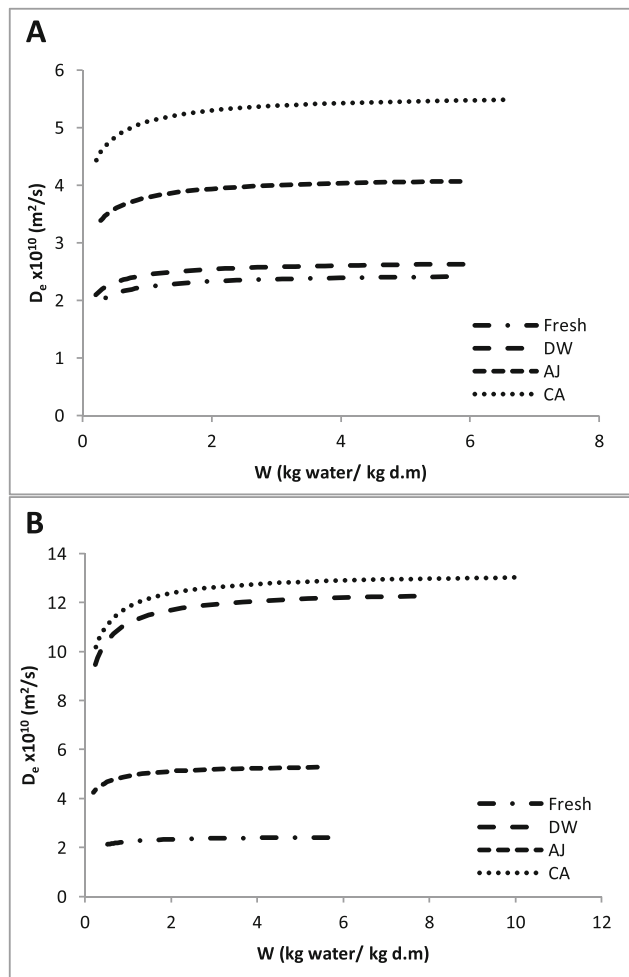


Fig. 5 Influence of the average moisture content (W) on the effective diffusion coefficient D_e of fresh and treated apples without (a) and with ultrasonic assistance: 12.9 W/cm² (b) using distilled water (DW), apple juice (AJ), and 1 % citric acid (CA) as soaking medium

and by González-Fésler et al. (2008) (3.33×10^{-9} m²/s at 60 °C) for Granny Smith. Azoubel et al. (2010) reported increments of 75 and 43 % in the D_e figure (considered constant) when banana was dried at 50 and 70 °C, respectively, after an

Table 3 Identified parameters of the diffusion Eq. 4 obtained from the experimental drying curves at 50 °C of fresh and treated apples without (S) and with two acoustic densities of 2.1 W/cm² (U1) and 12.9 W/cm²

	$D_0 \times 10^3$	E_a	$\alpha \times 10^3$	MRE	var										
	(m ² /s)	(kJ/mol)		%	%	AJ					CA				
Fresh	3.68	43.42	-8.44	7.1	99.8										
DW															
	$D_0 \times 10^3$	E_a	$\alpha \times 10^3$	MRE	var	$D_0 \times 10^3$	E_a	$\alpha \times 10^3$	MRE	var	$D_0 \times 10^3$	E_a	$\alpha \times 10^3$	MRE	var
	(m ² /s)	(kJ/mol)		%	%	(m ² /s)	(kJ/mol)		%	%	(m ² /s)	(kJ/mol)		%	%
S	3.84	43.30	-8.25	6.5	99.8	4.05	42.30	-8.26	6.1	99.7	4.61	41.87	-8.20	5.2	99.9
U1	4.02	43.30	-8.32	8.6	99.6	4.24	41.95	-7.96	5.6	99.9	9.57	43.01	-8.48	5.6	99.9
U2	17.86	43.30	-10.13	9.6	99.5	4.46	41.87	-8.26	7.4	99.7	18.15	43.20	-9.79	9.8	99.5

ultrasound treatment using an ultrasonic bath at 30 °C during 10 min, in comparison with untreated samples ($5.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ at 50 °C and $1.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ at 70 °C). Fernandes et al. (2008) reported increments of 28 and 71 % in the D_e figure (considered constant) when melon was dried at 60 °C after an ultrasonic treatment using an ultrasonic bath ($0.48 \text{ W}/\text{cm}^2$) during 20 min and 120 min, respectively, in comparison with the untreated sample ($5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

With regard to the activation energy, all the identified E_a figures of treated samples were lower than the fresh one (43.42 kJ/mol), which indicates that treatments prompted an easier water removal during the drying process. The average identified figure of α parameter was $-8.51 \pm 0.83 \times 10^{-3}$. The negative sign of this parameter shows a reduction of the effective diffusion coefficient as the moisture content decreased (Garau et al. 2006). By using the proposed model, the drying curves of apple were simulated and have also been represented in Fig. 3 as continuous lines. It can be observed in this figure and by the statistical parameters MRE and var shown in Table 3 that a satisfactory concordance between both experimental and simulated groups of data was obtained (average MRE = 7.2 ± 1.6 % and %var = 99.7 ± 0.2 %). It is generally accepted that mean relative error values below 10 % provide a good fit (Kaymak-Ertekin and Gedik 2004; Castell-Palou et al. 2011). Thus, it could be concluded that using the proposed model, the drying curves of apple can be satisfactorily simulated when a predrying treatment has been used.

Conclusions

The intensification of the hot air-drying of Granny Smith apple was studied using an ultrasound-assisted soaking as treatment. The soaking medium and the acoustic density directly affected the water mobility, PPO activity, microstructure, and drying kinetics. TD-NMR results showed that all treatments caused a modification of the molecular mobility behavior of water in the three main compartments of apple tissue: vacuole, cytoplasm, and cell wall. T_2 figures were higher in all compartments of treated samples in comparison with the fresh one, indicating a higher mobility of internal water which stimulates the water removal during convective drying. The microstructure of treated apples was slightly affected by the treatments without ultrasonic assistance. Nevertheless, cell separation and collapse were observed when ultrasound was applied, thus promoting an easier water removal. With the application of ultrasound, a reduction of 13–58 % of the PPO enzyme activity was observed. The best inhibitory results were obtained when citric acid was used as the soaking medium. The ultrasonic assistance caused an increase in the effective diffusion coefficient of treated apples

which was more obvious when media with low solid content were used together with a higher acoustic density. The effective diffusion coefficient varied as a function of the moisture content, the variation being about 20 % from the initial D_e figure for all cases under study. The application of ultrasound as a predrying treatment offers new possibilities for food process innovation that might be taken into account in the industry. The use of ultrasound is opening up a field of activity in food processing ranging from energy savings to improvement of product quality.

Acknowledgments The authors would like to acknowledge the financial support of the Spanish Government (MICINN) and European Regional Development Fund (FEDER), the European Social Fund (FSE), and the *Govern de les Illes Balears* (DPI2009-14549-C04-02, DPI2012-37466-C03-02, AGL 2012-34627, Project 57/2011).

References

- Abid, M., Jabbar, S., Hu, B., Hashim, M. M., Wu, T., Lei, S., Khan, M. A., & Zeng, X. (2013). Thermosonication as a potential quality enhancement technique of apple juice. *Ultrasonics Sonochemistry*. doi:10.1016/j.ultsonch.2013.12.003.
- AOAC (2006). Moisture in dried fruits. 934.06 (16th ed. ed.). Maryland: Adobe Software and EDOC/CJS.: Association of Official Analytical Communities.
- Azoubel, P. M., Baima, M. D. A. M., Amorim, M. D. R., & Oliveira, S. S. B. (2010). Effect of ultrasound on banana cv Pacovan drying kinetics. *Journal of Food Engineering*, 97(2), 194–198. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.10.009.
- Bai, Y., Rahman, M. S., Perera, C. O., Smith, B., & Melton, L. D. (2002). Structural changes in apple rings during convection air-drying with controlled temperature and humidity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3179–3185. doi:10.1021/jf011354s.
- Canteri-Schemin, M. H., Fertonani, H. C. R., Waszczynskyj, N., & Wosiacki, G. (2005). Extraction of pectin from apple pomace. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(2), 259–266.
- Cárcel, J. A., Benedito, J., Rosselló, C., & Mulet, A. (2007). Influence of ultrasound intensity on mass transfer in apple immersed in a sucrose solution. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 472–479. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.10.018.
- Castell-Palou, A., Rosselló, C., Femenia, A., Bon, J., & Simal, S. (2011). Moisture profiles in cheese drying determined by TD-NMR: mathematical modeling of mass transfer. *Journal of Food Engineering*, 104(4), 525–531.
- Cheng, X. F., Zhang, M., & Adhikari, B. (2013). The inactivation kinetics of polyphenoloxidase in mushroom (*Agaricus bisporus*) during thermal and thermosonic treatments. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(2), 674–679. doi:10.1016/j.ultsonch.2012.09.012.
- Chow, Y. N., Louarme, L., Bonazzi, C., Nicolas, J., & Billaud, C. (2011). Apple polyphenoloxidase inactivation during heating in the presence of ascorbic acid and chlorogenic acid. *Food Chemistry*, 129(3), 761–767. doi:10.1016/j.foodchem.2011.05.017.
- Costa, M. G. M., Fonteles, T. V., de Jesus, A. L. T., Almeida, F. D. L., de Miranda, M. R. A., Fernandes, F. A. N., & Rodrigues, S. (2013). High-intensity ultrasound processing of pineapple juice. *Food and Bioprocess Technology*, 6(4), 997–1006.
- del Valle, J. M., Aránguiz, V., & León, H. (1998). Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. *Food Research*

- International*, 31(8), 557–569. doi:10.1016/S0963-9969(99)00029-0.
- Deng, Y., & Zhao, Y. (2008). Effects of pulsed-vacuum and ultrasound on the osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji). *Journal of Food Engineering*, 85(1), 84–93. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.07.016.
- Dissa, A. O., Desmorieux, H., Bathiebo, J., & Kouliadiati, J. (2008). Convective drying characteristics of Amelie mango (*Mangifera Indica* L. cv. 'Amelie') with correction for shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 429–437.
- Doymaz, İ. (2010). Effect of citric acid and blanching pre-treatments on drying and rehydration of Amasya red apples. *Food and Bioprocess Processing*, 88(2–3), 124–132. doi:10.1016/j.fbp.2009.09.003.
- Ercan, S. Ş., & Soysal, Ç. (2011). Effect of ultrasound and temperature on tomato peroxidase. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(2), 689–695. doi:10.1016/j.ultsonch.2010.09.014.
- Feng, H., Barbosa-Canovas, G., Weiss, J., Mulet, A., Cárcel, J., García-Pérez, J., & Riera, E. (2011). *Ultrasound-assisted hot air drying of foods ultrasound technologies for food and bioprocessing* (pp. 511–534). New York: Springer.
- Fernandes, F. A. N., & Rodrigues, S. (2008). Application of ultrasound and ultrasound-assisted osmotic dehydration in drying of fruits. *Drying Technology*, 26(12), 1509–1516. doi:10.1080/07373930802412256.
- Fernandes, F. A. N., Gallão, M. I., & Rodrigues, S. (2008). Effect of osmotic dehydration and ultrasound pre-treatment on cell structure: melon dehydration. *LWT - Food Science and Technology*, 41(4), 604–610. doi:10.1016/j.lwt.2007.05.007.
- Fu, Y., Zhang, K., Wang, N., & Du, J. (2007). Effects of aqueous chlorine dioxide treatment on polyphenoloxidases from Golden Delicious apple. *LWT - Food Science and Technology*, 40(8), 1362–1368.
- Gamboa-Santos, J., Montilla, A., Soria, A. C., & Villamiel, M. (2012). Effects of conventional and ultrasound blanching on enzyme inactivation and carbohydrate content of carrots. *European Food Research and Technology*, 234(6), 1071–1079. doi:10.1007/s00217-012-1726-7.
- Garau, M. C., Simal, S., Femenia, A., & Rosselló, C. (2006). Drying of orange skin: drying kinetics modelling and functional properties. *Journal of Food Engineering*, 75(2), 288–295. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.04.017.
- González-Féslser, M., Salvatori, D., Gómez, P., & Alzamora, S. M. (2008). Convective air drying of apples as affected by blanching and calcium impregnation. *Journal of Food Engineering*, 87(3), 323–332. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.12.007.
- Kaya, A., Aydın, O., & Demirtaş, C. (2007). Drying Kinetics of Red Delicious Apple. *Biosystems Engineering*, 96(4), 517–524. doi:10.1016/j.biosystemseng.2006.12.009.
- Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37(4), 429–438.
- Kek, S. P., Chin, N. L., & Yusof, Y. A. (2013). Direct and indirect power ultrasound assisted pre-osmotic treatments in convective drying of guava slices. *Food and Bioprocess Processing*, 91(4), 495–506. doi:10.1016/j.fbp.2013.05.003.
- Khin, M. M., Zhou, W., & Perera, C. O. (2006). A study of the mass transfer in osmotic dehydration of coated potato cubes. *Journal of Food Engineering*, 77(1), 84–95. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.06.050.
- Khin, M. M., Zhou, W., & Perera, C. O. (2007). Impact of process conditions and coatings on the dehydration efficiency and cellular structure of apple tissue during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 817–827. doi:10.1016/j.jfoodeng.2006.02.046.
- Kumar, S., Mishra, B. B., Saxena, S., Bandyopadhyay, N., More, V., Wadhawan, S., Hajare, S. N., Gautam, S., & Sharma, A. (2012). Inhibition of pericarp browning and shelf life extension of litchi by combination dip treatment and radiation processing. *Food Chemistry*, 131(4), 1223–1232. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.108.
- Mandala, I. G., Anagnostaras, E. F., & Oikonomou, C. K. (2005). Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(3), 307–316. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.08.021.
- Marigheto, N., Venturi, L., & Hills, B. (2008). Two-dimensional NMR relaxation studies of apple quality. *Postharvest Biology and Technology*, 48(3), 331–340. doi:10.1016/j.postharvbio.2007.11.002.
- Martínez, V. Y., Nieto, A. B., Castro, M. A., Salvatori, D., & Alzamora, S. M. (2007). Viscoelastic characteristics of Granny Smith apple during glucose osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 83(3), 394–403. doi:10.1016/j.jfoodeng.2007.03.025.
- McClements, D. J. (1995). Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology*, 6(9), 293–299. doi:10.1016/S0924-2244(00)89139-6.
- Mujumdar, A., & Law, C. (2010). Drying Technology: Trends and Applications in Postharvest Processing. *Food and Bioprocess Technology*, 3(6), 843–852. doi:10.1007/s11947-010-0353-1.
- Nowacka, M., Wiktor, A., Śledź, M., Jurek, N., & Witrowa-Rajchert, D. (2012). Drying of ultrasound pretreated apple and its selected physical properties. *Journal of Food Engineering*, 113(3), 427–433. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.06.013.
- Oliveira, F. I. P., Gallão, M. I., Rodrigues, S., & Fernandes, F. A. N. (2011). Dehydration of Malay Apple (*Syzygium malaccense* L.) Using Ultrasound as Pre-treatment. *Food and Bioprocess Technology*, 4(4), 610–615. doi:10.1007/s11947-010-0351-3.
- Panarese, V., Laghi, L., Pisi, A., Tylewicz, U., Rosa, M. D., & Rocculi, P. (2012). Effect of osmotic dehydration on *Actinidia deliciosa* kiwifruit: a combined NMR and ultrastructural study. *Food Chemistry*, 132(4), 1706–1712. doi:10.1016/j.foodchem.2011.06.038.
- Pizzocaro, F., Torreggiani, D., & Gilardi, G. (1993). Inhibition of apple polyphenoloxidase (PPO) by ascorbic acid, citric acid and sodium chloride. *Journal of Food Processing and Preservation*, 17(1), 21–30. doi:10.1111/j.1745-4549.1993.tb00223.x.
- Quiles, A., Hernando, I., Pérez-Munuera, I., Larrea, V., Llorca, E., & Lluch, M. Á. (2005). Polyphenoloxidase (PPO) activity and osmotic dehydration in Granny Smith apple. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(6), 1017–1020. doi:10.1002/jsfa.2062.
- Ramírez, C., Troncoso, E., Muñoz, J., & Aguilera, J. M. (2011). Microstructure analysis on pre-treated apple slices and its effect on water release during air drying. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 253–261. doi:10.1016/j.jfoodeng.2011.05.020.
- Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S., Niranjan, K., & Knorr, D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends in Food Science and Technology*, 13(2), 48–59. doi:10.1016/S0924-2244(02)00032-8.
- Rodríguez, Ó., Eim, V. S., Simal, S., Femenia, A., & Rosselló, C. (2013). Validation of a diffusion model using moisture profiles measured by means of TD-NMR in apples (*Malus domestica*). *Food and Bioprocess Technology*, 6(2), 542–552.
- Rodríguez, Ó., Santacatalina, J. V., Simal, S., García-Pérez, J. V., Femenia, A., & Rosselló, C. (2014). Influence of power ultrasound application on drying kinetics of apple and its antioxidant and microstructural properties. *Journal of Food Engineering*, 129, 21–29.
- Santacatalina, J. V., Rodríguez, O., Simal, S., Cárcel, J. A., Mulet, A., & García-Pérez, J. V. (2014). Ultrasonically enhanced low-temperature drying of apple: Influence on drying kinetics and antioxidant potential. *Journal of Food Engineering*, 138(0), 35–44. doi:10.1016/j.jfoodeng.2014.04.003.
- Santagapita, P., Laghi, L., Panarese, V., Tylewicz, U., Rocculi, P., & Rosa, M. (2013). Modification of transverse NMR relaxation times and water diffusion coefficients of Kiwifruit pericarp tissue subjected to osmotic dehydration. *Food and Bioprocess Technology*, 6(6), 1434–1443. doi:10.1007/s11947-012-0818-5.

- Schultz, E. L., Mazzuco, M. M., Machado, R. A. F., Bolzan, A., Quadri, M. B., & Quadri, M. G. N. (2007). Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 1103–1110. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.12.024.
- Sereno, A. M., Moreira, R., & Martinez, E. (2001). Mass transfer coefficients during osmotic dehydration of apple in single and combined aqueous solutions of sugar and salt. *Journal of Food Engineering*, 47(1), 43–49. doi:10.1016/S0260-8774(00)00098-4.
- Son, S. M., Moon, K. D., & Lee, C. Y. (2001). Inhibitory effects of various antibrowning agents on apple slices. *Food Chemistry*, 73(1), 23–30. doi:10.1016/S0308-8146(00)00274-0.
- Sosa, N., Salvatori, D., & Schebor, C. (2012). Physico-chemical and mechanical properties of apple disks subjected to osmotic dehydration and different drying methods. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1790–1802. doi:10.1007/s11947-010-0468-4.
- Soysal, Ç. (2008). Kinetics and thermal activation/inactivation of starring apple polyphenoloxidase. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 1034–1046.
- Tylewicz, U., Panarese, V., Laghi, L., Rocculi, P., Nowacka, M., Placucci, G., & Rosa, M. D. (2011). NMR and DSC water study during osmotic dehydration of *Actinidia deliciosa* and *Actinidia chinensis* Kiwifruit. *Food Biophysics*, 6(2), 327–333. doi:10.1007/s11483-011-9210-7.
- Váquiro, H. A., Clemente, G., García-Pérez, J. V., Mulet, A., & Bon, J. (2009). Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(7), 885–898. doi:10.1016/j.cherd.2008.12.002.
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sáinz, C., Uribe, E., & Lemus-Mondaca, R. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. Granny Smith) slices at different air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 972–986. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x.
- Yapo, B. M. (2009). Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1572–1578. doi:10.1021/jf802969m.

Journal of Food Engineering (2014) 129:21-29
DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2014.01.001

**INFLUENCE OF POWER ULTRASOUND APPLICATION ON DRYING KINETICS
OF APPLE AND ITS ANTIOXIDANT AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES**

Óscar Rodríguez ^a, Juan V. Santacatalina ^b, Susana Simal ^a, Jose V. García-Pérez ^b, Antoni Femenia ^a, Carmen Rosselló ^a

*^a Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain*

*^b ASPA Group, Food Technology Department, Polytechnic University of Valencia,
Cno Vera s/n, 46021 Valencia, Spain*



Influence of power ultrasound application on drying kinetics of apple and its antioxidant and microstructural properties



Óscar Rodríguez^a, Juan V. Santacatalina^b, Susana Simal^{a,*}, Jose V. Garcia-Perez^b, Antoni Femenia^a, Carmen Rosselló^a

^a Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Ctra Valldemossa km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, Spain

^b ASPA Group, Food Technology Department, Polytechnic University of Valencia, Cno Vera s/n, 46021 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 October 2013

Received in revised form 26 December 2013

Accepted 1 January 2014

Available online 9 January 2014

Keywords:

Power ultrasound
Diffusional model
Polyphenol content
Flavonoid content
Antioxidant activity
Microstructure

ABSTRACT

The effect of drying air temperature and power ultrasound (US) application on the drying curves of apples (var. Granny Smith) and on the quality (total polyphenol (TPC) and flavonoid (FC) contents, the antioxidant activity (AA) and microstructure after drying) have been evaluated. Drying curves were studied at air temperatures of 30 °C, 50 °C, and 70 °C; without ultrasound (AIR) and using two levels of ultrasonic power: 18.5 kW/m³ (AIR + US1) and 30.8 kW/m³ (AIR + US2), being the drying time significantly ($p < 0.05$) reduced as these two operational variables increased. A diffusional model, taking into account the influence of drying temperature and US power on both the diffusion and the external mass transfer coefficients allowed the accurate simulation of the drying curves (MRE = 5.8 ± 2.1%). TPC and FC were affected by drying temperature and US application. In AIR samples, the increase of drying temperature led to lower losses of TPC, FC, and AA. The US application (AIR + US1 and AIR + US2) involved lower TPC and FC losses in comparison to AIR samples only at 30 °C. The use of US promoted notorious changes in the microstructure (SEM observation) of apple samples, in comparison to the samples dried without US at all the temperatures considered, due to the stress developed by ultrasonic waves.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Apples constitute a major part of fruit production and there is a growing tendency to its consumption in the world, in the form of fresh fruit, juice or dried products including snack preparations, integral breakfast foods and other varieties (Biedrzycka and Amarowicz, 2008). Apples also ranked the second for total concentration of phenolic compounds, and perhaps more importantly, apples had the highest portion of free phenolics when compared to other fruits (Boyer and Liu, 2004), being the Granny Smith variety, one of the polyphenol-richest apple cultivars (66.2–211.9 mg/100 g fresh weight) with flavonoids (catechin and proanthocyanidins) as the major class of apple polyphenols (Vrhovsek et al., 2004; Biedrzycka and Amarowicz, 2008). Nowadays, consumers demand for high quality products which keep the fresh-like characteristics of flavor, texture, color but more important the nutritional content, along with an equitable or extended shelf life. Unfortunately, apple processing, either juice obtaining or drying leads to a significant loss of the phenolic content and also its antioxidant activity (Van der Sluis et al., 2002).

Recently, an increase of the concern about the health's benefits of apple consumption has encouraged the research of

the effects of processing on product attributes in order to minimize the quality degradation. Several processing methods have been studied in the recent years in order to assess its influence on the quality loss of the final product. With this aim, microwave heating (Picouet et al., 2009), high pressure (Landl et al., 2010), cold-break (Le Bourvellec et al., 2011), straight pressing (Van der Sluis et al., 2002), among others, have been used for apple juice or puree obtaining. Apple drying has been widely addressed in literature. Convective drying is the most frequently used dehydration operation in food and chemical industry, is used to assure the food stability, minimizing the microbiological and physicochemical activity by means of the reduction of water activity (Krokida et al., 2003); however, drying causes changes in the nutritional value, physical properties and microstructure of fruits and vegetables and their products (Chen et al., 2011). Heras-Ramírez et al. (2012) and Vega-Gálvez et al. (2012), among others, have studied the effects of drying conditions, such as temperature, air velocity and drying time, on the degradation of thermolabile compounds, such as polyphenols and flavonoids, and its antioxidant activity in apples. Other authors have reported those changes in different vegetables: orange peel (Garau et al., 2007), quinoa seeds (Miranda et al., 2010), carrots (Eim et al., 2013), tomatoes (Mechlouch et al., 2012), and garlic (Calín-Sánchez et al., 2013).

Not only the nutritional quality is affected by the drying process, but also the microstructure is modified by water removal.

* Corresponding author. Tel.: +34 971172757; fax: +34 971173426.

E-mail address: susana.simal@uib.es (S. Simal).

Nomenclature

A	area at the solid surface for the mass transfer (m^2)	V	volume (m^3)
C	concentration (mg/g d.m)	var	percentage of explained variance (%)
D_e	effective water diffusion coefficient (m^2/s)	W	average moisture content (kg H ₂ O/ kg d.m)
h_m	external mass transfer coefficient (kg H ₂ O/ m^2 s)	x, y, z	spatial coordinates (m)
L	half of the length (m)	ρ_{dm}	dry matter density (kg d.m/ m^3)
n	number of experimental data	ϕ	relative humidity
M	mass of water in the control volume (kg)		
m	mass flux per area (kg/m^2 s ¹)		
MRE	mean relative error (%)	Subscripts	
P	power level (kW/m^3)	0	initial
S_x	standard deviation (sample)	∞	drying air
S_{yx}	standard deviation (calculated)	cal	calculated
T	temperature (K)	e	equilibrium at surface
t	time (s)	exp	experimental
		f	final

The microstructural analysis of foodstuffs has been widely described in literature by Ramírez et al. (2011), Vega-Gálvez et al. (2012), Eim et al. (2012) among others, as an effort to relate microstructural changes with macroscopic alterations during the drying process.

The ultrasound application may overcome some of the limitations of convective drying by increasing the drying rate at lower temperatures and so, the mass transfer phenomena (García-Pérez et al., 2007). The mechanical energy provided by the application of power ultrasound contributes to the reduction of both the internal and external resistances to the mass transfer, being the water transfer mainly improved by alternating expansion and compression cycles (sponge effect). Besides, high-intensity airborne ultrasound causes microstreamings at the interfaces that reduce the diffusion boundary layer, increase mass transfer, and accelerate diffusion (Gallego-Juárez et al., 2007). García-Pérez et al. (2009) reported this effect when different acoustic power densities (0–37 kW/m^3) were tested during a convective drying (40 °C, 1 m/s) of carrot cubes and lemon peel slabs. Besides, there is a limited heating effect of ultrasound on gas systems, which is relevant considering the preservation of thermolabile compounds during drying.

Therefore, the main objective of this study is to evaluate the influence of ultrasound application on the convective drying of apple at different temperatures. For this purpose, the drying curves have been studied by using a diffusion model and the total polyphenol and flavonoid contents, the antioxidant activity losses, and the microstructural changes due to the ultrasound application have been evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Sample preparation

The Granny Smith apple used in this study was purchased in a local market. Fruits were washed, peeled, cored and cut into cubes (0.01 m edge). The initial average moisture (W_0) obtained by using the AOAC method No. 934.06 (AOAC, 2006) was of 5.64 ± 0.30 kg water/kg d.m. After cutting, cubes were processed immediately.

2.2. Drying experiments

Drying experiments were carried out in a convective drier assisted by power ultrasound, which has already been described in a previous work by Cárcel et al. (2011). The equipment consists of a pilot-scale convective drier with an aluminum cylindrical

vibrating element (internal diameter 0.1 m, height 0.31 m and thickness 10 mm) working as the drying chamber. The cylinder is driven by a piezoelectric transducer (21.8 kHz); thus, the ultrasonic system is able to generate a high intensity ultrasonic field in the air medium with an average sound pressure of 154.3 ± 0.1 dB. The drier operates completely automatic, air temperature and velocity are controlled using a PID algorithm and samples are weighed at preset times by combining two pneumatic systems and a PLC (CQM41, Omron, Japan). Drying experiments were carried out at constant air velocity (1 m/s) and drying temperatures of 30 °C, 50 °C, and 70 °C, without ultrasound (AIR), and acoustically assisted applying two different acoustic powers of 18.5 ± 0.9 kW/m^3 (AIR + US1) and 30.8 ± 0.9 kW/m^3 (AIR + US2). An additional set of drying experiments was carried out at 40 °C and 24.6 ± 0.9 kW/m^3 in order to validate the simulation obtained by using the proposed diffusion model when different operational conditions to those of the parameter identification were used. All the drying experiments were carried out, at least, in triplicate and extended until a sample weight loss of 80% of the initial one was achieved.

2.3. Diffusional model

With the aim of obtaining a mathematical model representative of the moisture transport during the drying process, the Fick's second law was combined with the microscopic mass transfer balance and the process was considered to be isothermal. The governing equation for a differential element of cubic shape was formulated (Eq. (1)) considering liquid diffusion being the main transport mechanism.

$$D_e \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial W}{\partial t} \quad (1)$$

A constant and effective diffusion coefficient (D_e), representative of the global transport process, might include molecular diffusion, liquid diffusion through the solid pores, vapor diffusion and all other factors which affect drying characteristics (Rodríguez et al., 2013). The governing equation (Eq. (1)) can be solved considering that the moisture distribution inside the solid was uniform at the beginning of the process (Eq. (2)). The boundary conditions considered were those related to the moisture distribution symmetry (Eq. (3)), and the external mass transfer at the solid surface (Eq. (4)) (Castell-Palou et al., 2012). Due to symmetry considerations, an eighth of the cube was modeled. In Fig. 1, the differential control volume for the mass transfer analysis has been depicted. The effect of solid shrinkage on transfer processes was taken into account

according to Eq. (5) proposed by Schultz et al. (2007). Besides, the sorption isotherms reported by Vega-Gálvez et al. (2008) and the psychrometric data were considered to complete the model.

$$W_{(x,y,z,t)}|_{t=0} = W_0 \tag{2}$$

$$\frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 \quad \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \tag{3}$$

$$-D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial x} \Big|_{x=L} = h_m (\varphi_e - \varphi_\infty)$$

$$-D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial y} \Big|_{y=L} = h_m (\varphi_e - \varphi_\infty) \tag{4}$$

$$-D_e \rho_{dm} \frac{\partial W_{(x,y,z,t)}}{\partial z} \Big|_{z=L} = h_m (\varphi_e - \varphi_\infty)$$

$$\frac{V}{V_0} = 0.177 + 0.820 \frac{W}{W_0} \tag{5}$$

COMSOL Multiphysics® 3.4 (COMSOL AB) was used to solve the mathematical model, applying the finite elements method (FEM). A mesh of 10 × 10 × 10 parallelepipedic elements with sizes decreasing exponentially towards boundary surfaces was selected as the best option in terms of calculation time and convergence precision (degrees of freedom 9261). Matlab 2009a® (The Mathworks, Inc., Natick, USA) was used to develop the algorithm to identify both the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (h_m) coefficients from each drying curve through the minimization of the objective function (mean relative error) given by the equation 6. Additionally, the percentage of explained variance (Eq. (7)) was used to evaluate the accuracy of the obtained simulation.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{W_{exp_i} - W_{cal_i}}{W_{exp_i}} \right| \tag{6}$$

$$var = \left[1 - \frac{S_{yx}^2}{S_y^2} \right] \times 100 \tag{7}$$

2.4. Total polyphenol and flavonoid contents, and antioxidant activity determinations

The TPC, FC, and AA of fresh and dried apples were measured in order to determine the loss of these attributes of quality after the drying process. Methanol extracts from fresh and dried apples were prepared according to the methodology described by Eim et al. (2013) with some modifications. Samples were accurately weighed (± 1.0 g), and 20 mL of methanol (MeOH) extraction solvent was added. Mixture was homogenized using an Ultra-Turrax® T25 Digital (IKA, Staufen, Germany) at 13,000 rpm for 1 min at 4 °C,

and then the obtained solution was refrigerated overnight. Mixtures were centrifuged at 4,000 rpm for 10 min, and then filtrated. The extract was refrigerated at 4 °C until its analysis.

Total polyphenol content was determined by means of the Folin-Ciocalteu assay according to Eim et al. (2013) and the flavonoid content by means of the Aluminum chloride assays according to Leontowicz et al. (2003). The antioxidant activity (AA) was determined by using the FRAP, and CUPRAC assays according to Gonzalez-Centeno et al. (2012) with some modifications. In all assays, absorbance measurements were carried out at 25 °C in a UV/Vis/NIR spectrophotometer (Thermo Scientific MultiScan Spectrum, Vantaa, Finland). Table 1 briefly summarizes the mentioned assays.

The results were expressed as mg of gallic acid (GAE)/g d.m. and mg of catechin (CAE)/g d.m for the total polyphenol and flavonoid contents, respectively. The antioxidant activity was expressed as mg Trolox/g d.m. Absorbance measurements for all the assays were correlated with standard curves. In order to identify the effect of both the drying temperature and the US power on the samples quality, the percentage of loss for a particular bioactive property was used as an indicator according to Eq. (8). For every drying experiment, a fresh sample was used as control and compared to the dried sample at the end of the drying process. Two methanol extracts were prepared for each sample.

$$loss = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \tag{8}$$

2.5. Microstructure

Microstructure of dried apples was observed by scanning electron microscopy (SEM). Cubic pieces were soaked in liquid nitrogen in order to be fractured with sharp razor blade for direct observation in a scanning electron microscope (SEM): HITACHI S-3400N (Krefeld, Germany), accelerated at 15 kV and under vacuum pressure of 40 Pa. Fresh apples were used as a control.

2.6. Statistical analysis

An analysis of variance was applied to analyze the results of total polyphenol and flavonoid contents and antioxidant activity loss in order to determine if the influence of drying temperature and ultrasonic application were significant. Means were compared by Tukey's test at $p < 0.05$ using Matlab 2009a®. Data were averaged from three replicates and reported as mean \pm standard deviation.

3. Results and discussion

3.1. Drying kinetics

Drying kinetics were studied until a final moisture content of 0.33 ± 0.02 kg water/kg d.m. Fig. 2 shows the experimental drying curves (dots) for the different drying air temperatures (30 °C, 50 °C and 70 °C) using the conventional hot air drying method (AIR), and the ones assisted by power ultrasound (AIR + US1 and AIR + US2). It could be observed in this figure that for a drying temperature of 30 °C (Fig. 2A) the drying time for AIR samples was ca. 9.92 h, being the effect of the US application evident, since, reductions of the drying time of ca. 37.0%, and ca. 53.8% experiments were observed for AIR + US1 and AIR + US2, respectively. On the other hand, for samples dried at 50 °C (Fig. 2B), the AIR samples drying time was of ca. 3.50 h, being reduced ca. 35.1% in AIR + US1 and ca. 46.1% for AIR + US2 experiments. However, this effect was lower at the drying temperature of 70 °C (Fig. 2C). AIR samples drying time was of ca. 1.92 h, being in this case the reduction of the drying time

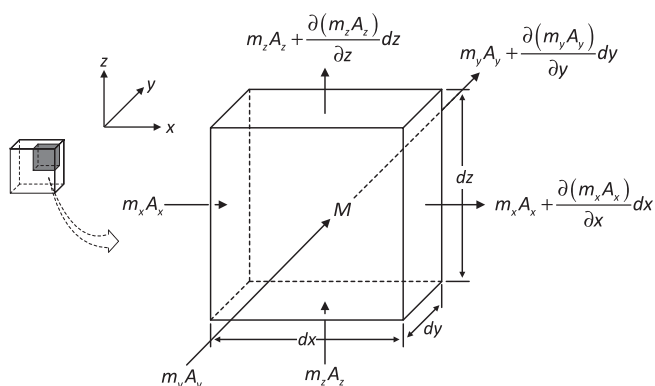


Fig. 1. Differential control volume for the mass transfer analysis.

Table 1
Total polyphenol and total flavonoid contents and antioxidant activity assays.

Assay	Chemical reagents	λ (nm)	References
Folin Ciocalteu	Folin Ciocalteu ^a Na ₂ CO ₃ 7.5% ^d	745	Eim et al. (2013)
Aluminum chloride	NaNO ₂ 5% ^d AlCl ₃ ·6H ₂ O 10% ^c NaOH 1 M ^e	510	Leontowicz et al. (2003)
Cupric ion reducing antioxidant capacity	CuCl ₂ ·2H ₂ O 10 mM ^d Neocuprine 7.5 mM ^e NH ₄ Ac Buffer 1.0 M	450	Eim et al. (2013)
Ferric reducing antioxidant power	TPTZ 0.01 M ^b FeCl ₃ ·6H ₂ O 0.02 M ^a Buffer acetate (pH 3.6)	593	Gonzalez-Centeno et al. (2012)

^a Purchased from Scharlau (Barcelona, Spain).

^b Purchased from Acros Organics (New Jersey, USA).

^c Purchased from Sigma–Aldrich (Steinheim, Germany).

^d Purchased from Panreac (Barcelona, Spain).

^e Purchased from Riedel-de Haën (Seelze, Germany).

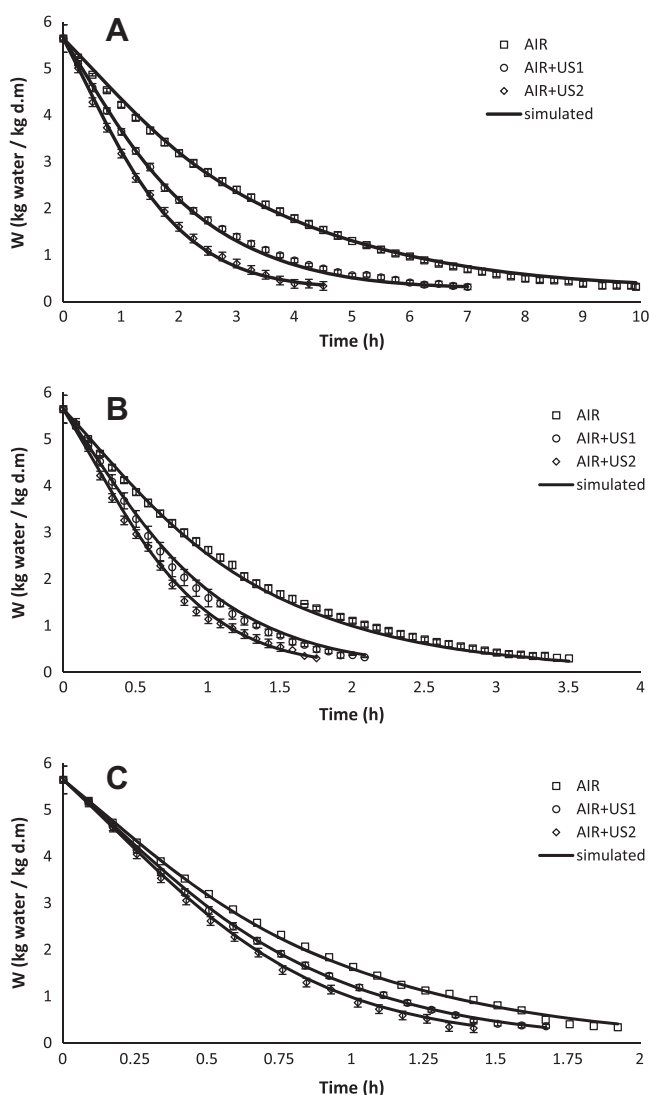


Fig. 2. Experimental and simulated drying curves of apple without ultrasound (AIR), and with the application of ultrasound (AIR + US1 and AIR + US2), at 30 °C (A), 50 °C (B) and, 70 °C (C).

of ca. 8.7% and ca. 17.4% for AIR + US1 and AIR + US2, respectively. The rate of water removal during drying was clearly higher when the experiments were assisted by US. Reductions in the drying

time of 30% and 45% were reported by García-Pérez et al. (2012) when orange peel slabs were dried at 40 °C with two different US powers of 45 W (18.5 kW/m³) and 90 W (37.0 kW/m³) respectively.

From the drying kinetics, it was observed that US application increased the drying rate, however, as the drying temperature increases the influence of the US application on the drying rate decreases. Similar results were attained by García-Pérez et al. (2006) when carrot cubes were dried at different temperatures ranging from 30 °C to 70 °C without and with US (30.8 kW/m³) application. Ultrasound waves transfer a certain amount of energy into the solid, thus affecting the water mobility. As temperature increases the water mobility linked to the thermal energy increases and the relative influence of the ultrasound energy on the water mobility diminishes.

In order to study deeper the effect of US application on the mass transfer phenomena; mathematical modeling was used as a tool for explaining and quantifying the observed enhancement of water removal.

3.2. Diffusional model

The diffusional model was designed for a three-dimensional solid taking into account the volume shrinkage exhibited by samples during drying as a function of the average moisture content (Eq. (5)). The sorption isotherm reported by Vega-Gálvez et al. (2008) was used to estimate the equilibrium moisture content for the external boundary conditions in the model solving. A first attempt of modeling the drying curves was made assuming that the external resistance to mass transfer could be neglected, thus considering that the solid surface is at equilibrium with the drying air from the early stages of the drying process. However, the simulation of the drying curves under these conditions did not provide satisfactory results (results not shown).

Therefore, both, the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (h_m) coefficients were simultaneously identified by minimizing the differences between the experimental drying curves of apple and the simulated ones. The identified figures for these parameters (D_e and h_m) are summarized in Table 2. As it can be observed in Table 2, there was an important effect of both the drying air temperature and the application of US on the effective diffusion coefficient. For the AIR experiments, identified figures of (D_e) were of 1.87×10^{-10} m²/s, 4.57×10^{-10} m²/s, and 8.05×10^{-10} m²/s for the drying temperatures of 30 °C, 50 °C and 70 °C respectively. The effect of the temperature on D_e for the AIR experiments, carried out without using US, varied according

to an Arrhenius type relationship ($r^2 = 0.99$). Mayor and Sereno (2004), Baini and Langrish (2007), Di Scala and Crapiste (2008) among others, considered the effective diffusion coefficient as a constant parameter only function of the drying temperature following an Arrhenius type relationship in studies carried in several food materials.

Regarding the effects of the use of US on D_e , at every drying temperature, the identified effective diffusional coefficient figures increased significantly with the US power in comparison to the corresponding experiments without US. This increase was of 1.6–1.8 times at 18.5 kW/m³ and 2.4–2.2 times at 30.8 kW/m³ for temperatures between 30 °C and 50 °C, and smaller when the drying temperature was of 70 °C (1.3 times at 18.5 kW/m³ and 1.4 times at 30.8 kW/m³). Similar results were reported by García-Pérez et al. (2006) when carrot cubes were dried at without and with US (30.8 kW/m³) at drying temperatures from 30 °C to 70 °C. The effect of the use of US on D_e at 30 °C was of 1.6 times, at 50 °C it was of 1.4 times, and at 70 °C it was of 1.1 times. These increases indicate that the acoustic energy contributes to decrease the internal mass transfer resistance and it could be linked to the alternative compressions and decompressions produced by the US waves, which could create microscopic channels making the moisture removal easier (García-Pérez et al., 2007, 2012).

The identified h_m figures also increased with the rise of the air drying temperature and US power applied (Table 2). For AIR experiments, the identified figures were of 1.59×10^{-4} kg H₂O / m²-s, 2.54×10^{-4} kg H₂O / m²-s, and 3.44×10^{-4} kg H₂O / m²-s for the drying temperatures of 30 °C, 50 °C and 70 °C, respectively. When 18.5 kW/m³ were applied (AIR + US1 experiments), h_m increased in 1.6, 1.4 and 1.1 times at 30, 50 and 70 °C, respectively, and 1.9, 1.6 and 1.2 times at the same temperatures for the experiments carried out at 30.8 kW/m³, comparing to experiments carried out without US. Thus, it could be observed that the effect of US application on the h_m is relevant for the three temperatures under study. However, the higher the drying temperature, the lower the effect. This fact may indicate that the US application induces a decrease of the external resistance to the mass transfer due the pressure variations at the solid/gas interfaces, and therefore increases the surface moisture evaporation rate (García-Pérez et al., 2007).

The effective diffusion coefficient could be considered as a constant parameter only function of the drying temperature following an Arrhenius type relationship, or as a parameter depending on other variables such as drying air velocity (Vega-Gálvez et al., 2012), average or local moisture (Castell-Palou et al., 2012), or following a modified Arrhenius relationship or an empirical relationship (Vega-Gálvez et al., 2008; Váquiro et al., 2009). It could be observed in Fig. 3 (dots) that both parameters varied with the drying temperature and the US power, but also with their combination, showing the existence of a combined effect on both the

effective diffusion and the external mass transfer coefficients. Similarly, the changes on the external mass transfer coefficient are usually related with the fluid properties and at the present study these properties were modified by using different drying temperatures and the acoustic energy. Therefore, the relationships among these identified parameters (D_e and h_m) and the process variables (i.e. the drying temperature and the US power) were mathematically studied by using the *NonLinearModel.fit* function of Matlab 2009a® (The Mathworks, Inc., Natick, USA). The equations that better represented these relationships were of the type of following equations:

$$D_e = d_1 e^{\left(-\frac{d_2}{T} - d_3 P - \frac{d_4 P}{T^2} + \frac{d_5 P}{T}\right)} \tag{9}$$

$$h_m = h_1 - \frac{h_2}{T} - h_3 P - \frac{h_4 P}{T^2} - \frac{h_6 P}{T} \tag{10}$$

Thus, the constants of these equations were identified by using simultaneously all the experimental results of the apple drying curves obtained at different drying temperatures and powers of

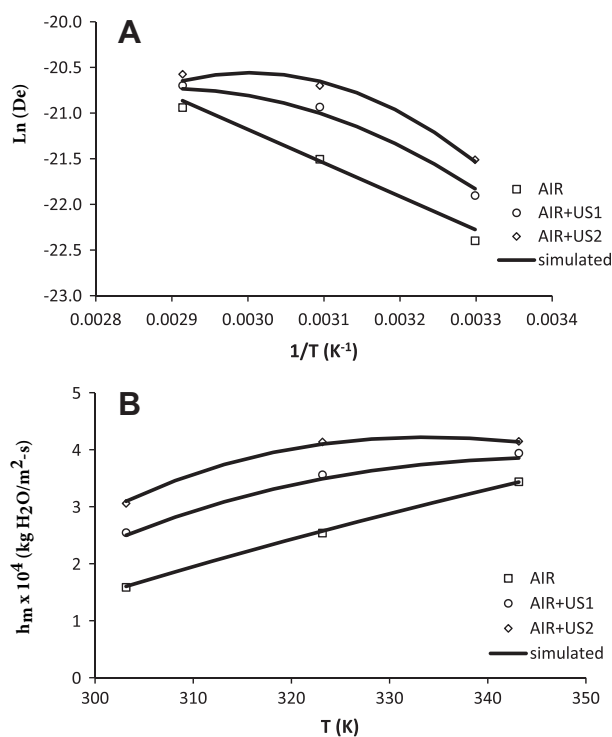


Fig. 3. Influence of drying temperature and US power on the identified effective diffusion D_e (A) and external mass transfer h_m (B) coefficients for AIR, AIR + US1 and AIR + US2 experiments.

Table 2

Identified figures for the effective diffusion (D_e) and the external mass transfer (h_m) coefficients obtained from the experimental drying curves of apple without ultrasound (AIR) and with the application of ultrasound (AIR + US1 and AIR + US2) at different temperatures.

Experiment	$D_e \times 10^{10} (\text{m}^2/\text{s})$	$h_m \times 10^{-4} (\text{kg H}_2\text{O} / \text{m}^2 \cdot \text{s})$
AIR 30 °C	1.87 ± 0.1	1.59 ± 0.1
AIR 50 °C	4.57 ± 0.5	2.54 ± 0.2
AIR 70 °C	8.05 ± 0.8	3.44 ± 0.1
AIR + US1 30 °C	3.07 ± 0.3	2.55 ± 0.1
AIR + US1 50 °C	8.11 ± 0.6	3.56 ± 0.2
AIR + US1 70 °C	10.26 ± 0.6	3.94 ± 0.3
AIR + US2 30 °C	4.55 ± 0.3	3.06 ± 0.3
AIR + US2 50 °C	10.24 ± 0.5	4.14 ± 0.4
AIR + US2 70 °C	11.60 ± 0.6	4.15 ± 0.4

Table 3

Parameters of Eqs. (9) and (10) and their associated standard error (SE).

Parameter	Value	SE (%)
d_1	3.80×10^{-5}	6.7
d_2	-3667.30	6.0
d_3	3.60	15.8
d_4	-3.62×10^{-5}	16.3
d_5	2294.5	16.0
h_1	1.73×10^{-3}	2.7
h_2	-0.47	3.1
h_3	-4.00×10^{-4}	9.9
h_4	-39.88	10.4
h_5	0.25	10.1

US together with the initial figures obtained previously for these constants from the D_e and h_m values showed in Table 2. The figures of the constants obtained are shown in Table 3. By using Eqs. (9) and (10) and the constant figures summarized in Table 3, the effective diffusion and external mass transfer coefficients were calculated and have been also represented in Fig. 3A and B, respectively, by continue lines. As it can be seen in these Fig. 3A and B, there was a good agreement between both groups of coefficients, those directly identified from one experiment (dots) and those simultaneously identified by using all the experimental data (lines), with high correlations, of 0.97 for D_e and of 0.99 for h_m .

By using the calculated D_e and h_m figures, the drying curves were simulated and have been also represented in Fig. 2A (at 30 °C), 2B (at 50 °C), and 2C (at 70 °C) by continue lines. To mathematically evaluate the drying curves simulation, the average %var ($99.5 \pm 0.5\%$) and average MRE ($5.8 \pm 2.1\%$) were calculated and included in Table 4. It could be concluded from Fig. 2 and Table 4 that the drying curves of apple at different temperatures and US powers can be satisfactorily simulated by using the proposed model. However, in order to further assess the accuracy of the proposed model, the drying curve of a validation experiment was simulated out at a drying temperature of 40 °C with ultrasound application ($24.6 \pm 0.9 \text{ kW/m}^3$). It should be pointed out that this experiment was carried out under operational conditions different to those used in the identification of the parameters of the proposed diffusional model. Fig. 4 shows the representation of the simulated vs. experimental average moisture content for the validation experiment. A satisfactory concordance between both experimental and simulated groups of data can be observed (MRE = 7.9% and %var = 99.7%). It is generally accepted that mean relative error values below 10% provide a good fit. Thus, it could be concluded that using the proposed model, the drying curves of apple can be satisfactorily simulated even when different operational conditions are used.

3.3. Quality parameters

3.3.1. Total polyphenol and flavonoid content loss

The total polyphenol content (TPC) of fresh apples was of $10.00 \pm 1.81 \text{ mg GAE/g d.m.}$, this value is in the range of those proposed by Vrhovsek et al. (2004) ($7.82 \pm 0.45 \text{ mg GAE/g d.m.}$) and Heras-Ramírez et al. (2012) ($11.90 \pm 1.00 \text{ mg GA/g d.m.}$). Table 5 shows the TPC loss calculated by using Eq. (8), for apple samples dried at different air temperatures without (AIR samples) and with US application (AIR + US1 and AIR + US2 samples). It could be observed that the TPC loss ranged from ca. 20–39% of the TPC of fresh apple. The most important effect of the temperature ($p < 0.05$) was observed in AIR samples, which exhibited TPC loss of $38.7 \pm 1.6\%$ at 30 °C, $26.5 \pm 1.9\%$ at 50 °C and $19.7 \pm 1.6\%$ at

Table 4

Percentage of explained variance (var), and mean relative error (MRE%) obtained by comparison between the experimental and simulated drying curves of apple without ultrasound (AIR) and with the application of ultrasound (AIR + US1 and AIR + US2) at different temperatures.

Experiment	var (%)	MRE (%)
AIR 30 °C	99.8	7.1
AIR 50 °C	99.7	7.8
AIR 70 °C	99.9	6.0
AIR + US1 30 °C	99.8	6.2
AIR + US1 50 °C	98.5	9.3
AIR + US1 70 °C	99.9	2.9
AIR + US2 30 °C	99.9	3.9
AIR + US2 50 °C	98.7	5.3
AIR + US2 70 °C	99.8	3.7
Average	99.6	5.8

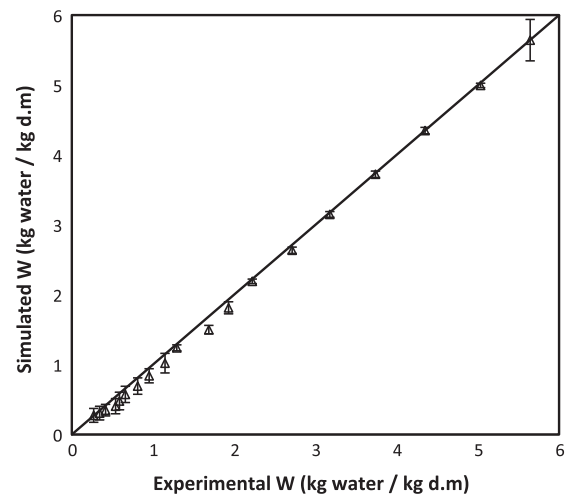


Fig. 4. Simulated vs. experimental average moisture content. Validation experiments carried out at 40 °C assisted by an ultrasonic power level of 24.6 kW/m^3 .

Table 5

Percentage of loss (%) of the total polyphenol and flavonoid contents after convective drying without ultrasound (AIR) and using two levels of ultrasonic power: 18.5 kW/m^3 (AIR + US1) and 30.8 kW/m^3 (AIR + US2) Means for AIR, AIR + US1, and AIR + US2 samples with different letters (lowercase for temperature effect, uppercase for ultrasonic power effect) show significant differences according to Tukey's test with $p < 0.05$.

	AIR	AIR + US1	AIR + US2
% TPC loss			
30 °C	$38.7 \pm 1.6 \text{ aA}$	$38.5 \pm 1.9 \text{ aA}$	$34.1 \pm 2.1 \text{ aB}$
50 °C	$26.5 \pm 1.9 \text{ bA}$	$39.0 \pm 2.0 \text{ aB}$	$38.9 \pm 2.2 \text{ bB}$
70 °C	$19.7 \pm 1.6 \text{ cA}$	$33.1 \pm 2.6 \text{ bB}$	$39.1 \pm 2.4 \text{ bC}$
% FC loss			
30 °C	$38.8 \pm 1.6 \text{ aA}$	$38.2 \pm 1.6 \text{ aA}$	$35.5 \pm 1.9 \text{ aA}$
50 °C	$33.5 \pm 1.4 \text{ bA}$	$38.6 \pm 1.9 \text{ aB}$	$37.9 \pm 1.6 \text{ aB}$
70 °C	$32.5 \pm 1.7 \text{ bA}$	$37.0 \pm 1.1 \text{ aB}$	$43.0 \pm 1.9 \text{ bC}$

70 °C. Polyphenols are thermolabile compounds exhibiting antioxidant activity; nevertheless the exposition at higher air drying temperatures, being the drying time shorter, reduces the extension of the degradation. Chantaro et al. (2008) observed during a convective drying of carrot peel figures of TPC loss of 64% at 60 °C and 26% at 80 °C; and López et al. (2010) observed figures of TPC of 80% at 50 °C, and 50% at 90 °C in blueberries during a convective drying. Regarding the US application, when a drying temperature of 30 °C was used, AIR + US2 samples presented a lower loss figure ($34.1 \pm 2.1\%$) than AIR ($38.7 \pm 1.6\%$) and AIR + US1 ($38.5 \pm 1.9\%$) samples. A different trend was observed when drying temperatures of 50 °C, and 70 °C were used. At 50 °C, the US application promoted a higher loss than in AIR samples, but there were no significant ($p > 0.05$) differences between AIR + US1 and AIR + US2 samples regarding the final TPC loss. However, at 70 °C there was a significant ($p < 0.05$) difference among the TPC loss of AIR ($19.7 \pm 1.6\%$), AIR + US1 ($33.1 \pm 2.6\%$) and AIR + US2 ($39.1 \pm 2.4\%$) samples, being the highest level of US power the most deteriorative treatment, and it could be related to the cellular damage induced by the combination of higher drying temperature and the US application.

The flavonoid content (FC) of fresh apples was of $2.25 \pm 0.45 \text{ mg CAE/g d.m.}$, this result is in the range of the values previously reported by Leontowicz et al. (2003) ($0.94 \pm 0.048 \text{ mg CAE/g d.m.}$), García-Alonso et al. (2004) ($1.53 \text{ mg CAE/g d.m.}$), and Heras-Ramírez et al. (2012) ($5.3 \pm 0.5 \text{ mg CAE/g d.m.}$) for Granny Smith apples. Table 5 shows the FC loss after convective drying without

Table 6

Percentage of loss (%) of the antioxidant capacity after convective drying without ultrasound (AIR) and using two levels of power ultrasound: 18.5 W/m³ (AIR + US1) and 30.8 W/m³ (AIR + US2) measured by FRAP and CUPRAC assays. Means for AIR, AIR + US1, and AIR + US2 samples with different letters (lowercase for temperature effect, uppercase for ultrasound power effect) show significant differences according to Tukey's test with $p < 0.05$.

	AIR	AIR+US1	AIR+US2
<i>FRAP</i>			
30 °C	51.2 ± 2.2 aA	49.3 ± 2.6 aA	37.8 ± 2.3 aB
50 °C	45.6 ± 2.0 bA	40.4 ± 2.1 bB	39.6 ± 2.1 aB
70 °C	38.1 ± 2.3 cA	39.7 ± 2.2 bA	41.6 ± 1.9 aA
<i>CUPRAC</i>			
30 °C	33.9 ± 1.2 aA	32.2 ± 1.5 aA	26.5 ± 1.4 aB
50 °C	31.7 ± 1.0 aA	26.7 ± 1.2 bB	28.3 ± 1.5 aB
70 °C	24.6 ± 1.4 bA	27.3 ± 1.5 bA	31.4 ± 1.3 bB

ultrasound (AIR) and using two levels of power ultrasound: 18.5 W/m³ (AIR + US1) and 30.8 W/m³ (AIR + US2). The FC loss followed a similar trend than the TPC loss, due to a significant ($p < 0.05$) effect of drying temperature and the US application was observed. The FC loss in AIR samples were of $38.8 \pm 1.6\%$,

$33.5 \pm 1.4\%$ and $32.5 \pm 1.7\%$ for drying temperatures of 30 °C, 50 °C, and 70 °C, respectively. These results indicate that for AIR samples, the higher the drying temperature the lower the FC loss. Heras-Ramírez et al. (2012) reported figures of FC loss around 50% when apple pomace was dried in the range of 50–80 °C, but no significant ($p < 0.05$) differences were found among temperatures under study. Zainol et al. (2009) studied the effect of different drying methods (freeze dried, vacuum-oven and air-oven) on the degradation of flavonoids in *C. asiatica* leaf, concluding that the flavonoid losses varied from 31% when leaves were freeze dried at -45 °C (72 h) to 85% in convective drying carried out at 45 °C (48 h), suggesting the effect of both the drying temperature and the exposure time on the FC degradation. Regarding to the US application, when the drying temperature was of 30 °C, no significant differences ($p < 0.05$) were observed in FC loss among the different samples (AIR, AIR + US1 and AIR + US2). However, when the drying temperature was of 50 °C, the AIR + US1 ($38.6 \pm 1.9\%$) and AIR + US2 ($37.9 \pm 1.6\%$) samples exhibited a higher FC loss in comparison with the AIR ones. Significant ($p < 0.05$) differences were observed in the FC loss of AIR, AIR + US1, and AIR + US2 samples dried at 70 °C, being the FC loss of AIR + US2 samples ($43.0 \pm 1.9\%$) significantly ($p < 0.05$) higher than the one observed for AIR + US1 samples ($39.0 \pm 1.6\%$). In general the FC loss in apple

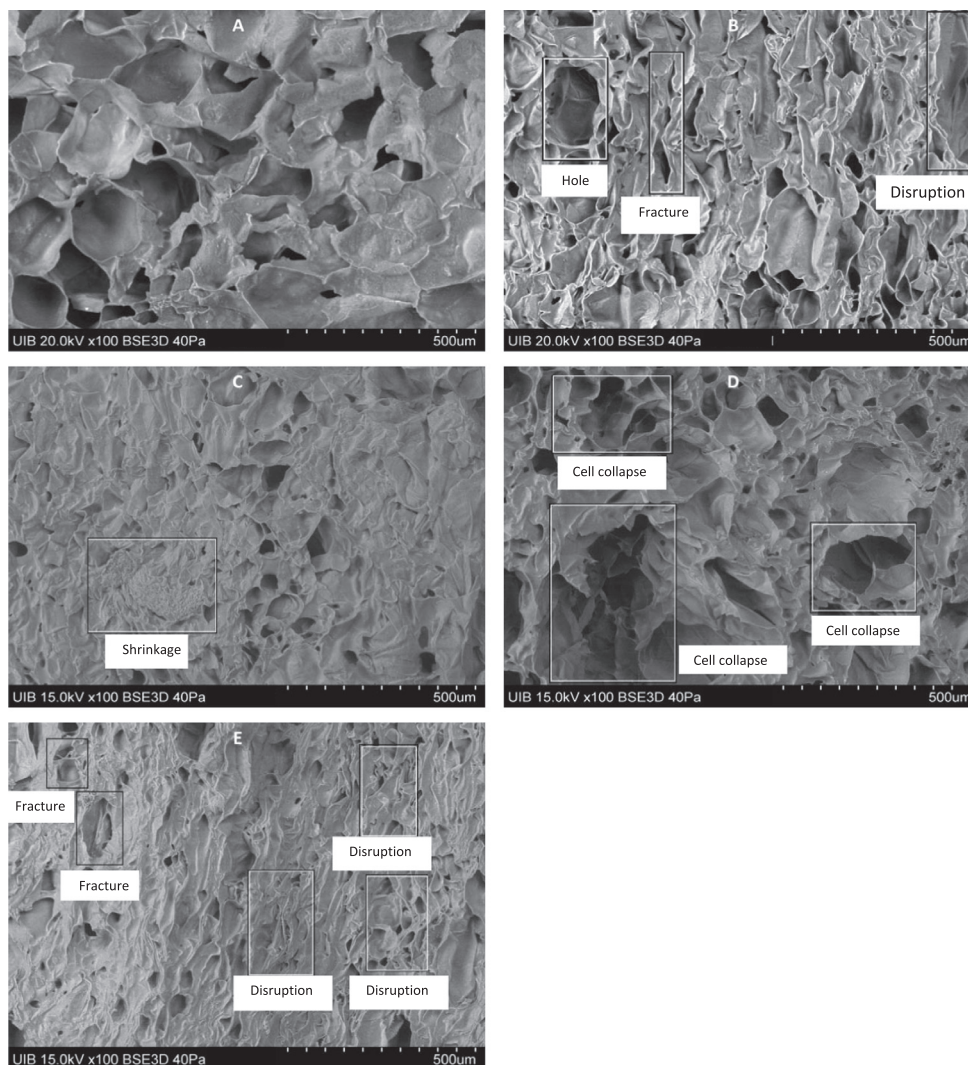


Fig. 5. Effects of power ultrasound application on apple tissue microstructure. Scanning electron micrographs of apple tissues. Fresh (not dried) (A), samples dried at 30 °C AIR (B), samples dried at 30 °C AIR + US2 (C), samples dried at 70 °C AIR (D), samples dried at 70 °C AIR + US2 (E).

are higher than one observed for the TPC, it could indicate that flavonoid compounds might be more sensible to heat damage. It is worth mentioning that there have not been found studies that relate the effect of the US application during convective drying on flavonoid content on plant samples.

3.3.2. Antioxidant activity loss

In the present study, in order to achieve a greater and more complete view of the AA of the samples, two different assays were used: CUPRAC and FRAP. The attained average figures for fresh apples AA expressed as mg Trolox/g d.m measured by the CUPRAC and FRAP assays were of 18.3 ± 3.2 and 7.7 ± 1.7 , respectively. Due to the fact that each assay is based on a different chemical system and/or reaction, antioxidant activity values clearly varied for each sample extract depending on the method used (Gonzalez-Centeno et al., 2012). The selection of different assays allows a better understanding about the wide variety and range of action of antioxidant compounds present in apples. Table 6 shows the AA loss observed in dried apples without ultrasound (AIR) and using two levels of ultrasonic power: 18.5 kW/m^3 (AIR + US1) and 30.8 kW/m^3 (AIR + US2).

According to the FRAP assay, a significant ($p < 0.05$) effect of the drying temperature was observed in AIR samples, being the AA loss of $51.2 \pm 2.2\%$, $45.6 \pm 2.0\%$ and $38.1 \pm 2.3\%$ for drying temperatures of 30°C , 50°C and 70°C , respectively. Thus in this case, the AA loss decreased with the drying temperature rise (shorter drying times). When US were applied at 30°C , the AA loss observed in AIR + US1 ($49.3 \pm 2.6\%$) and AIR + US2 ($37.8 \pm 2.3\%$) samples was significantly ($p < 0.05$) lower than the one exhibited by the AIR samples. When the drying temperature of 50°C was used, the US application promoted a lower AA loss in comparison with AIR samples, however, no significant ($p < 0.05$) differences were observed on the AA loss between AIR + US1 ($40.4 \pm 2.1\%$) and AIR + US2 ($39.6 \pm 2.1\%$) samples at this temperature. When the drying temperature of 70°C was used, the AA loss was no significantly different among AIR ($38.1 \pm 2.3\%$), AIR + US1 ($39.7 \pm 2.2\%$) and AIR + US2 ($41.6 \pm 1.9\%$) samples.

Regarding to the results attained by means of CUPRAC assay, for AIR samples, a significant ($p < 0.05$) effect of temperature was observed. The AA losses in AIR samples were of $33.9 \pm 1.2\%$, $31.7 \pm 1.0\%$, and $24.6 \pm 1.4\%$, in samples dried at 30°C , 50°C , and 70°C , respectively. Eim et al. (2013) measured the effect of the drying temperature on the AA of carrots by means of CUPRAC assay. These authors reported figures of AA losses of 70% and 45% for drying temperatures of 55°C and 70°C respectively, being the highest temperature the less deteriorative one. This fact agreed with the result obtained in this study. The US application led at 30°C to a lower AA loss in comparison with the AIR sample, being $32.2 \pm 1.5\%$ and $26.5 \pm 1.4\%$ for the AIR + US1 and AIR + US2 samples, respectively. At 50°C , the US application promoted a lower AA loss, but there was no significant ($p < 0.05$) differences between AIR + US1 ($26.7 \pm 1.2\%$) and AIR + US2 ($28.3 \pm 1.5\%$) samples. When a drying temperature of 70°C was used, the US application promoted a higher AA loss, being this of $27.3 \pm 1.5\%$ and $31.4 \pm 1.3\%$ for AIR + US1 and AIR + US2 samples, respectively. It is worth to mention that the literature about the effect of US application on the AA measured by the CUPRAC assay is scarce.

3.3.3. Microstructural changes

The study of the effect of the drying conditions on the microstructure of apple tissue has been carried out by means of SEM. The microphotographs of fresh and dried apples are shown in Fig. 5. During drying, one of the most important phenomena is cell shrinkage, which leads to the major modification in the structure of the product and allows the release of water (Ramírez et al., 2011). Fig. 5A shows the structure of fresh apples, which is

composed for many well-arranged pores in an inhomogeneous (heterogeneous) and anisotropic pattern. Fig. 5B and C correspond to microphotographs of AIR and AIR + US2 samples dried at 30°C , respectively. It can be observed how shrinkage took place during the drying process and also how the US application disrupted the cellular structure and pores became larger than in fresh samples, this fact could improve the drying rate by making easier the water pathway. Samples dried at 50°C exhibited minor cell damage in comparison to those dried at 30°C due to the shorter exposure time, nevertheless a major thermal destruction and the presence of weak cell tissue was observed (Vega-Gálvez et al., 2012). When the drying temperature of 70°C was used, the tissue was clearly devastated, and cells collapse, holes and disruptions can be observed either in Fig. 5D (AIR sample) and 5E (AIR + US2 sample), such devastation promoted not only an easier water removal but also a higher reduction of the TPC, FC and AA of apple.

4. Conclusions

In the convective drying of apples assisted by power ultrasound, the drying rate was affected by both the drying temperature and the ultrasonic power applied. The ultrasound application induced an increase of both the effective diffusion and the mass transfer coefficients, although, this increment was more notorious at low temperatures than higher ones. The proposed diffusional model taking into account the influence of drying temperature and ultrasonic power allowed a satisfactory prediction of the drying curves, even when the process conditions were different from those used in the parameter identification.

The quality parameters (polyphenol and the flavonoid contents, and the antioxidant activity) were better preserved when high temperatures were used (reducing the drying time) without ultrasound application. A similar trend was observed when an acoustic density of 18.5 kW/m^3 when was used, the higher the drying temperature, the lower the losses of quality parameters. However when the acoustic density was of 30.8 W/m^3 the lower temperatures the lower losses of quality parameters. This may indicate that this technology could be interesting for the preservation of phenolic compounds and the antioxidant activity when lower drying temperatures are applied.

From the microstructural analysis, a similar shrinkage pattern was found when AIR and AIR + US1 and AIR + US2 dried samples were compared. In general, cell collapse and cell disruption were observed during drying, it was more evident at higher temperatures than at lower ones, however the effect of the US on the cell tissue is less noticeable at 70°C than at 30°C .

Acknowledgments

The authors want to acknowledge the Spanish Government (MICINN), and European Regional Development Fund (FEDER), the European Social Fund (FSE), the Generalitat Valenciana and the Govern de les Illes Balears for the financial support (DPI2009-14549-C04-02, DPI2012-37466-C03-02, DPI2012-37466-C03-03, AGL 2012-34627, PROMETEO/2010/062, Project 57/2011).

References

- AOAC, 2006. Moisture in dried fruits. 934.06, 16th ed. Maryland: Adobe Software and E-DOC/CJS. Association of Official Analytical Communities.
- Baini, R., Langrish, T.A.G., 2007. Choosing an appropriate drying model for intermittent and continuous drying of bananas. *J. Food Eng.* 79 (1), 330–343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.01.068>.
- Biedrzycka, E., Amarowicz, R., 2008. Diet and health: apple polyphenols as antioxidants. *Food Rev. Int.* 24 (2), 235–251. <http://dx.doi.org/10.1080/87559120801926302>.
- Boyer, J., Liu, R.H., 2004. Apple phytochemicals and their health benefits. *Nutr. J.* 3, 1–45. <http://dx.doi.org/10.1186/1475-2891-3-1>.

- Calín-Sánchez, A., Figiel, A., Wojdyło, A., Szarycz, M., Carbonell-Barrachina, A.A., 2013. Drying of garlic slices using convective pre-drying and vacuum-microwave finishing drying, kinetics, energy consumption, and quality studies. *Food Bioprocess Technol.*, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-013-1062-3>.
- Castell-Palou, A., Váquiro, H.A., Cárcel, J.A., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S., 2012. Mathematical modeling of moisture distribution and kinetics in cheese drying. *Drying Technol.* 30 (11–12), 1247–1255. <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2012.704465>.
- Chantaro, P., Devahastin, S., Chiewchan, N., 2008. Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *LWT – Food Sci. Technol.* 41 (10), 1987–1994. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2007.11.013>.
- Chen, M.L., Yang, D.J., Liu, S.C., 2011. Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. *Int. J. Food Sci. Technol.* 46 (6), 1179–1185.
- Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., Mulet, A., 2011. Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound—influence of mass load density. *Drying Technol.* 29 (2), 174–182.
- Di Scala, K., Crapiste, G., 2008. Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT – Food Sci. Technol.* 41 (5), 789–795. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2007.06.007>.
- Eim, V.S., García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Femenia, A., Simal, S., 2012. Influence of the addition of dietary fiber on the drying curves and microstructure of a dry fermented sausage (Sobrassada). *Drying Technol.* 30 (2), 146–153. <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2011.628428>.
- Eim, V.S., Urrea, D., Rosselló, C., García-Pérez, J.V., Femenia, A., Simal, S., 2013. Optimization of the drying process of carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the basis of quality criteria. *Drying Technol.* 31 (1–12). <http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2012.707162>.
- Gallego-Juárez, J.A., Riera, E., de la Fuente Blanco, S., Rodríguez-Corral, G., Acosta-Aparicio, V.M., Blanco, A., 2007. Application of high-power ultrasound for dehydration of vegetables: processes and devices. *Drying Technol.* 25 (11), 1893–1901. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930701677371>.
- Garau, M.C., Simal, S., Rosselló, C., Femenia, A., 2007. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. *Food Chem.* 104 (3), 1014–1024. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.009>.
- García-Alonso, M., de Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J.C., 2004. Evaluation of the antioxidant properties of fruits. *Food Chem.* 84 (1), 13–18. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00160-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00160-2).
- García-Pérez, J.V., Ortuño, C., Puig, A., Cárcel, J.A., Perez-Munuera, I., 2012. Enhancement of water transport and microstructural changes induced by high-intensity ultrasound application on orange peel drying. *Food Bioprocess Technol.* 5 (6), 2256–2265.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Benedito, J., Mulet, A., 2007. Power ultrasound mass transfer enhancement on food drying. *Food Bioprod. Process* 85 (3C), 247–254. <http://dx.doi.org/10.1205/fbp07010>.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Riera, E., Mulet, A., 2009. Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel. *Drying Technol.* 27 (2), 281–287. <http://dx.doi.org/10.1080/07373930802606428>.
- García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Cárcel, J.A., De La Fuente, S., Mulet, A., 2006. Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Defect Diffus. Forum* 258–260, 563–574.
- Gonzalez-Centeno, M.R., Jourdes, M., Femenia, A., Simal, S., Rossello, C., Teissedre, P.L., 2012. Proanthocyanidin composition and antioxidant potential of the stem winemaking by-products from ten different grape varieties (*Vitis vinifera* L.). *J. Agric. Food Chem.* <http://dx.doi.org/10.1021/jf303047k>.
- Heras-Ramírez, M.E., Quintero-Ramos, A., Camacho-Dávila, A., Barnard, J., Talamás-Abbud, R., Torres-Muñoz, J.V., Salas-Muñoz, E., 2012. Effect of blanching and drying temperature on polyphenolic compound stability and antioxidant capacity of apple pomace. *Food Bioprocess Technol.* 5 (6), 2201–2210. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0583-x>.
- Krokida, M.K., Karathanos, V.T., Maroulis, Z.B., Marinos-Kouris, D., 2003. Drying kinetics of some vegetables. *J. Food Eng.* 59 (4), 391–403. [http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00498-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00498-3).
- Landl, A., Abadias, M., Sárraga, C., Viñas, I., Picouet, P.A., 2010. Effect of high pressure processing on the quality of acidified Granny Smith apple purée product. *Innovative Food Sci. Emer. Technol.* 11 (4), 557–564. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2010.09.001>.
- Le Bourvellec, C., Bouzerzour, K., Ginies, C., Regis, S., Plé, Y., Renard, C.M.G.C., 2011. Phenolic and polysaccharidic composition of applesauce is close to that of apple flesh. *J. Food Compos. Anal.* 24 (4–5), 537–547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfca.2010.12.012>.
- Leontowicz, M., Gorinstein, S., Leontowicz, H., Krzeminski, R., Lojek, A., Katrich, E., Trakhtenberg, S., 2003. Apple and pear peel and pulp and their influence on plasma lipids and antioxidant potentials in rats fed cholesterol-containing diets. *J. Agric. Food Chem.* 51 (19), 5780–5785. <http://dx.doi.org/10.1021/jf030137j>.
- López, J., Uribe, E., Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Gonzalez, E., Scala, K., 2010. Effect of air temperature on drying kinetics, vitamin C, antioxidant activity, total phenolic content, non-enzymatic browning and firmness of blueberries variety ÓNeil. *Food Bioprocess Technol.* 3 (5), 772–777. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-009-0306-8>.
- Mayor, L., Sereno, A.M., 2004. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *J. Food Eng.* 61 (3), 373–386. [http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00144-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00144-4).
- Mechlouch, R.F., Elfalleh, W., Ziadi, M., Hannachi, H., Chwikhi, M., Aoun, A.B., Cheour, F., 2012. Effect of different drying methods on the physico-chemical properties of tomato variety Rio Grande. *Int. J. Food Eng.* 8 (2). <http://dx.doi.org/10.1515/1556-3758.2678>.
- Miranda, M., Vega-Gálvez, A., López, J., Parada, G., Sanders, M., Aranda, M., Di Scala, K., 2010. Impact of air-drying temperature on nutritional properties, total phenolic content and antioxidant capacity of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Ind. Crops Prod.* 32 (3), 258–263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.019>.
- Picouet, P.A., Landl, A., Abadias, M., Castellari, M., Viñas, I., 2009. Minimal processing of a Granny Smith apple purée by microwave heating. *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 10 (4), 545–550. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2009.05.007>.
- Ramírez, C., Troncoso, E., Muñoz, J., Aguilera, J.M., 2011. Microstructure analysis on pre-treated apple slices and its effect on water release during air drying. *J. Food Eng.* 106 (3), 253–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.020>.
- Rodríguez, Ó., Eim, V.S., Simal, S., Femenia, A., Rosselló, C., 2013. Validation of a diffusion model using moisture profiles measured by means of TD-NMR in Apples (*Malus domestica*). *Food Bioprocess Technol.* 6 (2), 542–552. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-011-0711-7>.
- Schultz, E.L., Mazzucco, M.M., Machado, R.A.F., Bolzan, A., Quadri, M.B., Quadri, M.G.N., 2007. Effect of pre-treatments on drying, density and shrinkage of apple slices. *J. Food Eng.* 78 (3), 1103–1110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.024>.
- Van der Sluis, A.A., Dekker, M., Skrede, G., Jongen, W.M.F., 2002. Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. 1. Effect of existing production methods. *J. Agric. Food Chem.* 50 (25), 7211–7219. <http://dx.doi.org/10.1021/jf020115h>.
- Váquiro, H.A., Clemente, G., García-Pérez, J.V., Mulet, A., Bon, J., 2009. Enthalpy-driven optimization of intermittent drying of *Mangifera indica* L. *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (7), 885–898. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2008.12.002>.
- Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K., Chacana, M., Vergara, J., Martínez-Monzó, J., García-Segovia, P., Di Scala, K., 2012. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chem.* 132 (1), 51–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.029>.
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sáinz, C., Uribe, E., Lemus-Mondaca, R., 2008. Empirical modeling of drying process for apple (cv. granny smith) slices at different air temperatures. *J. Food Process. Preserv.* 32 (6), 972–986. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x>.
- Vrhovsek, U., Rigo, A., Toton, D., Mattivi, F., 2004. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *J. Agric. Food Chem.* 52 (21), 6532–6538.
- Zainol, M.M., Abdul-Hamid, A., Bakar, F.A., Dek, S.P., 2009. Effect of different drying methods on the degradation of selected flavonoids in *Centella asiatica*. *Int. Food Res. J.* 16 (4), 531–537.

Journal of Supercritical Fluids (2014) 94:30-37
DOI: 10.1016/j.supflu.2014.06.017

**ACOUSTICALLY ASSISTED SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF COCOA
BUTTER: EFFECTS ON KINETICS AND QUALITY**

**Óscar Rodríguez ^a, Carmen Ortuño ^b, Susana Simal ^a, José Benedito ^b,
Antoni Femenia ^a, Carmen Rosselló ^a**

^a *Department of Chemistry, University of the Balearic Islands
Ctra. Valldemossa km 7.5, 07122, Palma de Mallorca, Spain*

^b *ASPA Group, Food Technology Department, Polytechnic University of Valencia,
Cno Vera s/n, 46021 Valencia, Spain*



Acoustically assisted supercritical CO₂ extraction of cocoa butter: Effects on kinetics and quality



Óscar Rodríguez^a, Carmina Ortuño^b, Susana Simal^{a,*}, Jose Benedito^b, Antoni Femenia^a, Carmen Rosselló^a

^a Department of Chemistry, University of the Balearic Islands, Ctra Valldemossa km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, Spain

^b ASPA Group, Food Technology Department, Polytechnic University of Valencia, Cno Vera s/n, 46021 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2014

Received in revised form 17 June 2014

Accepted 18 June 2014

Available online 26 June 2014

Keywords:

Supercritical extraction

Power ultrasounds

Cocoa butter

Weibull model

Antioxidant activity

Polyphenol content

ABSTRACT

The effect of high power ultrasound (US) application and pressure on the supercritical fluid extraction (SFE) kinetics of cocoa butter and on characteristics of the extracted cocoa butter (fatty acids composition, transition temperatures, polyphenol content and antioxidant activity) has been evaluated. Extraction experiments were carried out at 40 °C and at two pressure levels of 400 bar and 550 bar, without and with US application of 50 ± 5 W, the extraction yield being significantly improved as the pressure increased and the ultrasound was applied. A Weibull model allowed the accurate simulation of the extraction curves, considering a constant shape factor α which was affected only by the US application, whilst the rate constant β was affected by both pressure and US application. In general, for all cocoa butter samples, the transition temperatures observed corresponded to the polymorph α , $T_c = 9.9 \pm 0.3$ °C and $T_m = 20.2 \pm 0.4$ °C. With regard to the fatty acid composition, the stearic (37.8 ± 0.8%), oleic (33.7 ± 0.2%), and palmitic (26.0 ± 0.6%) were the major acids, and none were found to be influenced by either pressure or ultrasound application. Similarly, the total polyphenol content and antioxidant activity were not affected by extraction conditions. The microstructure of cocoa beans after processing was affected by pressure and also by ultrasound application which promoted a breaking of the cell arrangement, facilitating the butter extraction.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cocoa beans (*Theobroma cacao*) consist mainly of cocoa butter (45–54%, w/w) which is considered as unique, due to its chemical composition and its influence on the texture, snap, gloss and melting character of chocolate [1]. The production of high quality cocoa butter from cocoa liquor or cocoa beans involves hydraulic pressing, expeller pressing and solvent extraction with organic solvents [2]. However, there is growing concern about the health and safety hazards related to the use of organic solvents which may possibly contaminate the extracted cocoa butter [3]. Therefore, there is a demand for new and clean technologies.

The supercritical fluid extraction of cocoa butter has been considered a potential alternative, offering a very good yield. This is due to the ability of some supercritical fluids to become excellent solvents under relatively low pressures and near room

temperatures, above their critical values [4]. Carbon dioxide (CO₂) is the most common solvent used because it is non-toxic, non-corrosive and non-flammable. Its cost is low, it is available in a very pure state, and it is physiologically safe at very low concentrations. Furthermore, it can be removed by expansion at atmospheric pressure values, and when it is recycled, does not contribute to the CO₂ problem [5–7]. Supercritical CO₂ extraction allows less destruction of thermolabile constituents and prevents any possible oxidation due to the oxygen-free extraction conditions. The success of supercritical extraction lies not only in the solvating power of CO₂ which is directly related to pressure and temperature, but in its low viscosity, which allows the penetration of complex structured materials and the extraction of the target compounds [8,9]. Several authors have studied the extraction of cocoa butter by supercritical fluids and the influence of the operating conditions, such as particle size [2], pressure and co-solvents addition [10], CO₂ flow [1,11], and time and temperature [3] on the thermodynamics (solubility) and kinetics (mass transfer) of the process.

Supercritical extraction has been considered an environmentally friendly and industrially applicable extraction technique capable of being intensified [12,13]. For that reason, ultrasonic

* Corresponding author. Tel.: +34 971172757; fax: +34 971173426.

E-mail address: susana.simal@uib.es (S. Simal).

¹ Permanent address.

assistance has been proposed recently as a means of accelerating the mass transfer rate and improving the yield during the supercritical extraction. Ultrasonic assistance represents a potential technique to enhance the mass transfer process. This is because the mechanical energy provided by the application of high power ultrasounds contributes to the reduction of both the internal and external resistances to the mass transfer [14,15]. Several authors have used ultrasonic assistance to enhance the extraction rate and the yield during the process. For example, Balachandran et al. [16] used it to obtain gingerol compounds from freeze-dried ginger particles; Riera et al. [15] obtained oil from ground almonds and cocoa cake; Macías-Sánchez et al. [17] obtained carotenoids and chlorophylls compounds from microalgae (*Dunaliella salina*), among others. It is well known that the physical, thermal, and mechanical properties of many food systems dictate their functional and sensory characteristics, ultimately affecting consumer acceptance and that those characteristics might be affected by the manufacturing process [18]. Therefore the assessment of any new technology needs to be carried out on the basis of the effect of the process on the properties and consequently the quality of the obtained products [19].

Modeling of the mass transfer mechanism during supercritical extraction of natural products is complex, due to the high number of components in the mixture. Also, it is difficult to establish the interactions between the extract components, the solvent and the solid phase, present in the extraction system [20]. Mathematical modeling for correlating experimental data of supercritical extraction is an important tool for scaling the data up to industrial level and evaluating the influence of the extraction conditions on the extraction yield [5]. In general, the extraction models reported in the literature belong to three distinct categories: empirical models, models primarily based on the fluid phase mass balance and models primarily based on the particle phase mass balance [9]. A clear physical description of the transport mechanism during the supercritical extraction has not been specified in the literature.

However, several approaches for modeling the supercritical extraction kinetics have been proposed. Authors like Passos et al. [21] assumed serial mass transfer from intact to broken cells and then to fluid phase, to model the kinetics of edible oils from grape seeds; Mezzomo et al. [22] proposed several mass transfer models (logistic, diffusion and Sovová model) to describe the kinetics of peach almond oil extraction; Espinoza-Pérez et al. [23] proposed the modeling of supercritical extractions for caffeine from coffee beans, with the analytical solution of Fick's second law in spherical coordinates; Gaspar et al. [24] developed a mathematical model on the basis of a plate-like geometry of the particles, with the inclusion of the film resistance factor (oregano bracts) during a supercritical extraction. Another way of addressing the modeling of mass transfer in supercritical fluid extraction is using empirical models. These models could be a useful tool for preliminary calculations as a first approach in the study of the process; an example is the Naik model used by Papamichail et al. [25] and Huang et al. [26], which described the supercritical extraction kinetics of oil from milled celery seeds and from Baishu a Chinese herb, respectively. A further example is the Weibull model used by González-Centeno [27] to describe the extraction kinetics of phenolic compounds from grape pomace. Although the empirical models lack physical meaning thus making the prediction of the fitting parameters difficult, they have been widely used to predict the extraction kinetics of oils due to their wide applicability and flexibility [24].

Therefore, the objective of this study is to assess the effects of ultrasonic assistance and pressure on the extraction of cocoa butter from cocoa beans, in terms of yield (kinetics), microstructure of particles, and characteristics of the obtained product (fatty acids profile, transition temperature, total polyphenol content, and antioxidant activity).

2. Materials and methods

2.1. Raw material

Raw cocoa beans (not fermented, not toasted) originally from the Cote d'Ivoire, were purchased from Natra SA (Madrid, Spain). The beans were mashed in a Braun KSM2 grinder (Braun, Mexico) and sieved to a particle size between 2.0 mm and 3.0 mm. The initial moisture (5.93 g water/100 g dm) and fat content (47.86 g cocoa butter/100 g dm) were measured by using the AOAC methods 931.04 [28] and 948.22 [29], respectively.

2.2. Ultrasound-assisted supercritical fluid extraction (USFE) experiments

Supercritical- CO_2 extractions were carried out in a supercritical fluid pilot-scale plant designed and built by the ASPA Group of the Polytechnic University of Valencia (Fig. 1). The apparatus was designed in order to withstand a pressure up to 700 bar and 70 °C. The plant includes a CO_2 -tank (1, Fig. 1) and an N_2 -tank (2, Fig. 1), which are kept at room temperature; a chiller reservoir (3, Fig. 1) stored at -18 °C; a pump (4, Fig. 1), and a thermostatic bath (5, Fig. 1) which keeps the extractor (6, Fig. 1) and the separator (10, Fig. 1) vessels at the process temperature. The thermostatic bath was heated by means of an electrical resistance (1500 W-230 V, Ref. 131 CFOR) immersed in the water. The carbon dioxide (99.9%) was supplied from the tank to the chiller reservoir, where it was initially compressed to 200 bar by injecting gaseous N_2 , to keep the CO_2 in liquid state. The liquid CO_2 was supplied from the bottom of the chiller reservoir to the pump, where it was compressed at the desired pressure, the CO_2 flow being 6.5 mL/min. The pressure in the separator vessel (60 ± 5 bar) and in the extractor was manually tuned by means of microvalves. The gaseous CO_2 was returned from the separator to the chiller reservoir, where it was liquefied by reducing its temperature, to complete the extraction cycle. The extractor, separator, chiller reservoir and the different auxiliary elements in contact with the supercritical CO_2 were made of stainless steel, type 316. Pressure and temperature gauges were installed in the extraction vessel to ensure that the supercritical conditions were achieved in a short time and were maintained during processing.

The ultrasound system was embedded in the supercritical fluid vessel. The transducer was inserted into the extraction vessel (250 mL, 50 mm internal diameter, 30 mm wall thickness) and included two commercial ceramics (35 mm external diameter, 12.5 mm internal diameter, 5 mm thickness, resonance frequency of 30 kHz; 8, Fig. 1) and an extraction cartridge (capacity of 99.7 mL, 48.5 mm external diameter, 1.5 mm wall thickness; 7, Fig. 1). The cartridge is a cylindrical chamber which radiates ultrasonic waves through its surface toward its interior, and which are dispersed homogeneously throughout the sample. The power generator unit (9, Fig. 1) supplies constant energy (58 ± 9 W, power measured with a Digital Power Meter, Yokogawa, Model WT210) to the transducer during the extraction process. At the bottom of the cartridge there are 20 holes (\varnothing : 2 mm) to allow the penetration of CO_2 and its contact with the sample; and at the top there are 4 holes (2 mm) to allow the exit of the CO_2 along with the dissolved cocoa butter.

For the supercritical fluid extraction, two factors were considered: pressure and time, at a constant temperature of 40 °C. Thus, two different pressures (400 and 550 bar) for each extraction time (30, 60, 90, 135, 180, 225, 270 and 360 min which corresponded to 4.30, 8.61, 12.92, 19.38, 25.84, 32.30, 38.76 and 51.68 g CO_2 /g cocoa at 400 bar, respectively and 5.38, 10.76, 16.15, 24.23, 32.30, 40.38, 48.45 and 64.61 g CO_2 /g cocoa at 550 bar, respectively) were established. For the experiments, 30 g of cocoa were weighed and placed in a vibrant extraction cartridge. Time zero for each

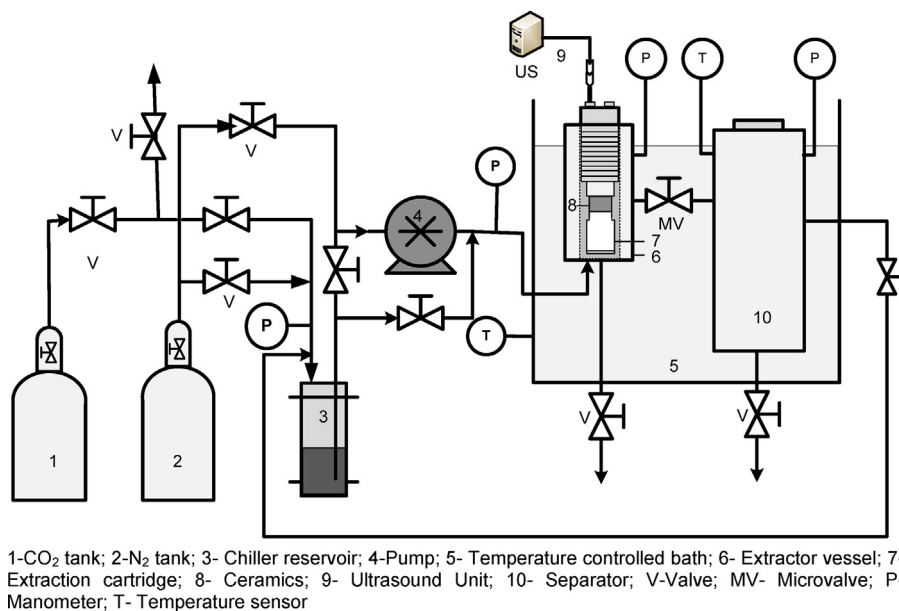


Fig. 1. Supercritical CO₂ extraction plant.

treatment was taken when the experimental temperature and pressure were reached. For the experiments with ultrasound, the ultrasound unit was turned on when the desired conditions were reached in the extraction vessel (2.5 min). Pressure and temperature were kept constant during the experiment by means of the pump and the thermostatic bath, respectively. To assist this, the extract was collected from the bottom of the separator vessel, after defatting. The system was slowly depressurized from extraction to atmospheric pressure (45 min) to avoid disintegration of the sample and then evaluated by scanning electron microscopy. The obtained cocoa butter was kept refrigerated at 4 °C in opaque flasks for 48 h until the analyses were carried out. The extraction yield was expressed as g cocoa butter/100 g dm, and the results were presented as mean ± standard deviation. Each supercritical fluids extraction condition was reproduced in triplicate.

The cocoa butter obtained by supercritical extraction with and without ultrasonic assistance, together with the control sample obtained by means of the Soxhlet extraction technique, was used for transition temperature, fatty composition profile, antioxidant activity, and total polyphenolic content measurements.

2.3. Mathematical modeling

The extraction kinetics of cocoa butter have been modeled in this study using the Weibull model (Eq. (1)), proposed previously in the literature for describing microbial, enzymatic, and chemical degradation, and dehydration/hydration kinetics [30–33].

$$Y = Y_{\infty} \left[1 - \exp^{-t/\beta^{\alpha}} \right] \quad (1)$$

here α is the so-called shape factor parameter (dimensionless) which determines the shape of the curve (upward or downward curvature) and the β parameter is the rate constant expressed as time. Y and Y_{∞} represent the extraction yield of cocoa butter (expressed as g cocoa butter/100 g dm) at time t and t_{∞} , respectively. The identification of the α and β parameters was carried out through the minimization of the objective function (mean

relative error) by means of the *fminsearch* function of Matlab® (The Mathworks, Inc., Natick, USA) (Eq. (2)):

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_{e_i} - Y_{c_i}}{Y_{e_i}} \right| \quad (2)$$

where n is the number of measurements, and Y_e and Y_c represent the experimental and estimated extraction yield. Additionally, to evaluate the accuracy of the obtained model, the percentage of explained variance was used (Eq. (3)):

$$var = \left[1 - \frac{S_{yx}^2}{S_y^2} \right] \times 100 \quad (3)$$

where S_{yx} and S_y are the standard deviation of the estimation and of the sample, respectively.

2.4. Scanning electron microscopy (beans)

A scanning electron microscope (SEM) HITACHI S-3400N (Krefeld, Germany), accelerated at 15 kV and under vacuum pressure of 40 Pa, was used to evaluate the microstructure of milled cocoa beans before cocoa butter extraction (raw), and after being taken from the supercritical fluid pilot-scale plant (defatted). Neither freezing nor fracture was needed due to the fact that observations were made from the surface of the samples.

2.5. Differential scanning calorimetry

Phase transitions of cocoa butter samples extracted at 60 and 360 min were measured according to the methodology proposed by Pérez-Martínez et al. [34]. For the differential scanning calorimetry analysis (DSC) a TA-Instruments differential scanning calorimeter DSC-2920 was used. Nitrogen (99.99% purity) was the purge gas and flowed at ~30 mL/min. The DSC instrument was calibrated with indium (m.p. 156.6 °C, $\Delta H_f = 28.45$ J/g), tin (m.p. 231.9 °C) and lead (m.p. 327.5 °C). A sample of 8.0 ± 0.2 mg was inserted into an aluminum pan and hermetically sealed. An empty hermetically sealed aluminum pan was used as a reference. Samples were subjected to the following temperature program: 65 °C isotherm for 20 min cooled at 5 °C/min to -50 °C and held for 30 min. The sample was then heated from -50 °C to 65 °C at the same rate.

The manufacturer's software (TA Instruments Universal Analysis 2000) program was used to analyze and plot the thermal data. All transition temperature figures reported are the average of four scans.

2.6. Fatty acids composition

The fatty acid (FA) composition of cocoa butter samples extracted at 60 and 360 min was determined by gas chromatography (GC) after derivatization to fatty acid methyl esters (FAME) with 2 N KOH in methanol, according to IUPAC Standard Methods 2.301 and 2.302 [35]. A Hewlett Packard (HP 7890A) GC system (Agilent Technologies, USA) equipped with a split/splitless injector, an HP-Innowax capillary column (crosslinked polyethylene glycol) (260 °C, 30 m length, 0.32 mm i.d., 0.50 mm film thickness) and a flame ionization detector (FID), were used. Helium was used as carrier gas. The detector and injector temperatures were 250 °C. The initial oven temperature was 120 °C for 5 min, a temperature gradient from 120 to 180 °C at 10 °C/min, 180 °C isotherm for 30 min, and finally to 220 °C at 10 °C/min was applied. Injections were carried out using a split ratio of 66.67:1, and samples of 1 µL were injected. FAME peaks were identified by comparison of retention times with a standard mixture (Sigma–Aldrich, Madrid, Spain). All analyses were carried out in triplicate.

2.7. Polyphenol content and antioxidant activity

In order to determine the total polyphenol content (TPC) and the antioxidant activity (AA) of the extracted cocoa butter, two extracts of samples attained at 60 min and 360 min were prepared according to the method proposed by Gutfinger [36], with some modifications. Approximately 0.5 g of cocoa butter was dissolved in 2.5 mL of hexane and the solution was extracted successively with three 1 mL portions of 60% aqueous methanol. The mixture was shaken each time for 2 min. After decanting, the aqueous phase was discarded, and the hexane phase was evaporated. Extracts were kept refrigerated at 4 °C until their analysis.

TPC was determined by means of the Folin–Ciocalteu assay according to Eim et al. [30] with some modifications. The procedure consisted of diluting 10 µL of the extract with 95 µL of distilled water, followed by 5 µL of Folin–Ciocalteu reagents, and incubated for 5 min at 25 °C. The reaction was stopped by the addition of 80 µL of 7.5% Na₂CO₃. Absorbance was measured at 745 nm for 30 min every 5 min using a UV/VIS/NIR spectrophotometer (Thermo Scientific Multiskan Spectrum, Vaanta, Finland). Gallic acid (0–32 ppm) was used as a standard for calibration, and TPC results were expressed as mg gallic acid equivalent (GAE)/100 g dm. Each result value was the mean of six determinations.

The antioxidant activity was measured by DPPH radical quenching method according to Lo Scalzo et al. [37]. DPPH assay is usually classified as a single electron transfer reaction. It consists of a fast electron transfer process from the peroxide anions to DPPH. In fact, this indicator radical may be neutralized either by direct reduction via electron transfers or by radical quenching via H atom transfer [38]. An aliquot of 190 µL of 0.2 mM DPPH were pre-warmed at 25 °C for 10 min. Then, the reagent blank reading was measured at 517 nm using a UV/VIS/NIR spectrophotometer (Thermo Scientific Multiskan Spectrum, Vaanta, Finland). The reaction was carried out by adding 10 µL of extract solution. After 1 min of shaking, the mixture was incubated at 25 °C for 20 min and then the absorbance was measured at the same wavelength. Trolox (0–0.5 mM) was used as a standard for calibration, and AA results were expressed as mg Trolox/100 g dm. Each result was the mean of six determinations.

2.8. Statistical analysis

All data were averages of three replicates and were reported as means ± standard deviation. Results were analyzed by analysis of variance (ANOVA), and the means were compared by Tukey's test at $p < 0.05$ using Matlab® (The Mathworks, Inc., Natick, USA).

3. Results

3.1. Extraction kinetics: effect of pressure and ultrasound assistance

Extraction kinetics at 40 °C were studied until an extraction time of 360 min. Fig. S1 shows the experimental (dots) extraction curves of cocoa butter for the two pressure levels of 400 bar (S1A) and 550 bar (S1B) for experiments without (SFE) and with ultrasound assistance (USFE). The results showed an effect of the extraction time, pressure and US assistance on the extraction yield. For an extraction time of 360 min, the obtained yield in SFE experiments was of 26.8 ± 1.3 and 30.6 ± 1.6 g cocoa butter/100 g dm at 400 and 550 bar, respectively. When power ultrasound was applied, the yield in the USFE trials was of 32.8 ± 1.6 and 37.5 ± 1.9 g cocoa butter/100 g dm for 400 and 550 bar, respectively. It is well known that, at constant temperature, an increase of pressure improves the solvation power of supercritical-CO₂ due to its effect on the solvent density, which leads to a higher extraction yield [8]. In this study, increasing the extraction pressure from 400 bar to 550 bar resulted in an increase in the extraction yield of 14.5% and 16.1% for SFE and USFE experiments, respectively. Mohamed et al. [10] reported a higher increase (21 g cocoa butter/100 g sample) in the extraction yield of cocoa butter during a supercritical extraction process using cocoa bean particles ground and ranging in size between 0.3 and 2.0 mm, when the pressure increased from 200 bar to 400 bar. Tan et al. [3] reported that the increment in pressure, temperature and extraction time caused an increase in the yield of extracted cocoa butter. From cocoa liquor, the authors have reported that the major extraction yield (41.3 g cocoa butter/100 g sample) was reached after 12 h of extraction at 450 bar and 75 °C. Nevertheless they concluded that the extraction temperature should be kept lower to avoid any thermal degradation.

Supplementary Fig. S1 related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.017>.

Regarding the ultrasound assistance, it could be observed in Fig. S1A, that the use of acoustic energy significantly accelerated the kinetics of the process and improved the final yield. However, the yield increment promoted by the ultrasound assistance was higher at the beginning of the extraction process, being of 109% at 30 min. This effect decreased as the process proceeded, the increment in yield being 47.8% at 90 min, 28.6% at 180 min and 22.7% at 360 min. A similar trend could be observed in Fig. S1B. The increment in the extraction yield at the beginning of the process was higher, being 150.6% at 30 min, but this effect diminished with the process, progress being of 51.4% at 90 min, 31.4% at 180 min and 22.5% at 360 min. Riera et al. [15] studied the effect of the ultrasonic assistance (50 W) at 280 bar on a supercritical extraction of almond oil. They reported an enhancement of the extraction yield of 20% for 9–10 mm particles and 30% for 3–4 mm particles. In comparison with the experiments without US assistance after 8.5 h of extraction, this improvement was seen to be a consequence of the increase of the mass transfer coefficient.

It is worth pointing out that even with ultrasound assistance; the extraction yield was at a maximum ca. 80% of oil available in beans, after 6 h of extraction. This could be a consequence of the low solvent flow rate (per 100 g dm) employed in the extraction, which was 4.4 g CO₂/min at 400 bar and 6.0 g CO₂/min at 550 bar.

Table 1
Identified parameters and their confidence intervals (CI) for the simulation of the extraction kinetics, with (USFE) and without (SFE) ultrasound, of cocoa butter according to the Weibull model and the mean relative error (MRE) and the average explained variance (%var) by the model.

Extraction	Pressure (bar)	α	CI	β (min)	CI	MRE	%var
SFE	400	0.78	0.73–0.83	428.24	408.44–448.03	3.5	99.3
	550			330.87	316.54–345.20	2.8	99.5
USFE	400	0.67	0.65–0.70	257.80	245.88–269.72	2.1	99.6
	550			190.49	184.54–196.46	1.6	99.7

Riera et al. [12] reported a maximum extraction yield of ca. 30% of available oil after 4 h of process, using a solvent flow rate (per 100 g sample) of 66.6 g of CO₂/min when extracting oil from ground almonds. Tan et al. [3] reported a maximum extraction yield of ca. 80% of available butter after 12 h of process using a solvent flow rate (per 100 g sample) of 17.34 g CO₂/min when extracting butter from cocoa liquor. However, the ultrasound assistance does improve the supercritical extraction rate, mainly at the beginning of the operation, which leads to a higher final yield and a reduction of the process time compared to conventional supercritical extraction.

3.2. Modeling of the extraction curves

The value of Y_{∞} was considered to be equal to 47.86 g cocoa butter/100 g dm (initial cocoa butter content), as all experiments in this study involved the recycling of SC-CO₂ free of solute. Therefore, both the shape factor α and the rate constant β were simultaneously identified by minimizing the differences between the experimental extraction curves of cocoa butter obtained at 400 bar and 550 bar, without (SFE) and with ultrasound assistance (USFE), and the simulated ones. After a preliminary attempt for modeling, the shape factor α was considered constant for each type of extraction curve obtained without (SFE), and with ultrasound assistance (USFE), meanwhile the rate constant β was considered dependent on pressure and on the type of treatment (SFE and USFE). Results obtained in model parameter identification are shown in Table 1 together with their confidence intervals.

Regarding the shape factor α , it could be seen that for both SFE and USFE extraction kinetics the attained figures were <1, indicating that the extraction rate decreased as the extraction time increased. However, the α figure was significantly lower for USFE (0.67 ± 0.02) than for SFE (0.78 ± 0.05) kinetics. This behavior could be related to the fact that ultrasonic assistance accelerates the extraction rate, leading to a major improvement in the extraction yield at the beginning of the process. The parameter β is related to the inverse of the extraction rate; therefore, a lower β figure corresponds to a faster extraction process. According to Table 1, USFE kinetics presented lower β figures in comparison to the SFE ones; besides, in both cases SFE and USFE kinetics, the highest pressure provides the lowest β figures and consequently achieves the highest extraction yields. The simulated SFE and USFE kinetics have also been presented in Fig. S1A and B respectively (continuous line). The average mean relative error (MRE) and the average explained variance (%var) obtained through the comparison of experimental and simulated extraction curves were of $3.2 \pm 0.5\%$, and $99.4 \pm 0.2\%$, respectively for the SFE, and $99.7 \pm 0.1\%$ and $1.9 \pm 0.4\%$ for the USFE. These results confirm that the simple empirical Weibull model provided a good description of the extraction kinetics both for SFE and USFE.

3.3. Microstructure of cocoa particles after processing

In order to gain a better insight into the effect of US assistance on the physical structure of cocoa matrix, the cocoa particles after 360 min of SFE/USFE were examined by scanning electron microscopy (SEM), together with the raw sample. Fig. 2A shows the

raw particle before the extraction process where a regular pattern and an intact surface (unbroken and undamaged) could be seen. Cocoa particles processed by SFE (Fig. 2B and C) exhibited structural damage on the surface due to the extraction process. It can be noticed how the particles under SFE at 400 bar (Fig. 2B) exhibited several pits and holes on their surface, whilst those under SFE at 550 bar (Fig. 2C) exhibited major structural damage with the whole surface broken, as a consequence of the higher extraction pressure to the US assistance. Fig. 2D (USFE at 400 bar) and E (USFE at 550 bar) shows disruption of the particle surface for both pressure conditions under study, indicating that the US assistance enhanced the breaking of the cell arrangement observed in raw samples (Fig. 2A), and thereby facilitated the extraction of the cell contents (butter).

3.4. Transition temperature of cocoa butter

First order transition of the cocoa butter obtained by SFE and USFE at different pressures (400 and 550 bar), and at two different extraction times (60 and 360 min) was determined by using DSC. As an example, Fig. S2 shows a typical DSC thermogram for cocoa butter (control sample). The observed temperatures of crystallization (T_c) and melting (T_m) were of $9.9 \pm 0.2^\circ\text{C}$ and $19.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$, respectively. Table 2 summarizes the T_c and T_m figures obtained for the different cocoa butter samples. As can be seen in this table, the temperature of crystallization (T_c) ranged between 9.4°C and 10.4°C , and it might correspond to the polymorph α . These figures were lower than those reported by Loisel et al. [39] (14.2°C) for pure cocoa butter. On the other hand, the observed temperature of melting (T_m) ranged between 19.8°C and 20.4°C . This figure might be characteristic of the polymorph α observed by Marangoni and McGauley [40] at 19.7°C , and Loisel et al. [39] in a range between 17.7°C and 23.3°C .

Supplementary Fig. S2 related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.06.017>.

However, no significant differences ($p < 0.05$) were observed for T_c and T_m among the different samples studied in this work, thus indicating that the structure and the thermal characteristics of the attained cocoa butter were not affected by the different extraction conditions: pressure, US assistance and extraction time. According to these results, the USFE might not promote significant changes in the crystallization behavior of the cocoa butter, which is decisive in chocolate production, due to the fact that it is cocoa butter that is mainly responsible for the texture, gloss and mouth feel of chocolate products [41].

3.5. Fatty acid composition of cocoa butter

The influence of the pressure (400 and 550 bar) and the US assistance (SFE and USFE) at two different extraction times (60 and 360 min) on the fatty acid composition of cocoa butter was evaluated. Results are shown in Table 3 in terms of percentage of total fat content. For comparison, the FA composition of a cocoa butter control sample was also included in this table. The major components of the extracted cocoa butter were the stearic (C18:0), oleic (C18:1) and palmitic (C16:0) acids, whose average figures were of $37.8 \pm 0.8\%$, $33.7 \pm 0.2\%$, and

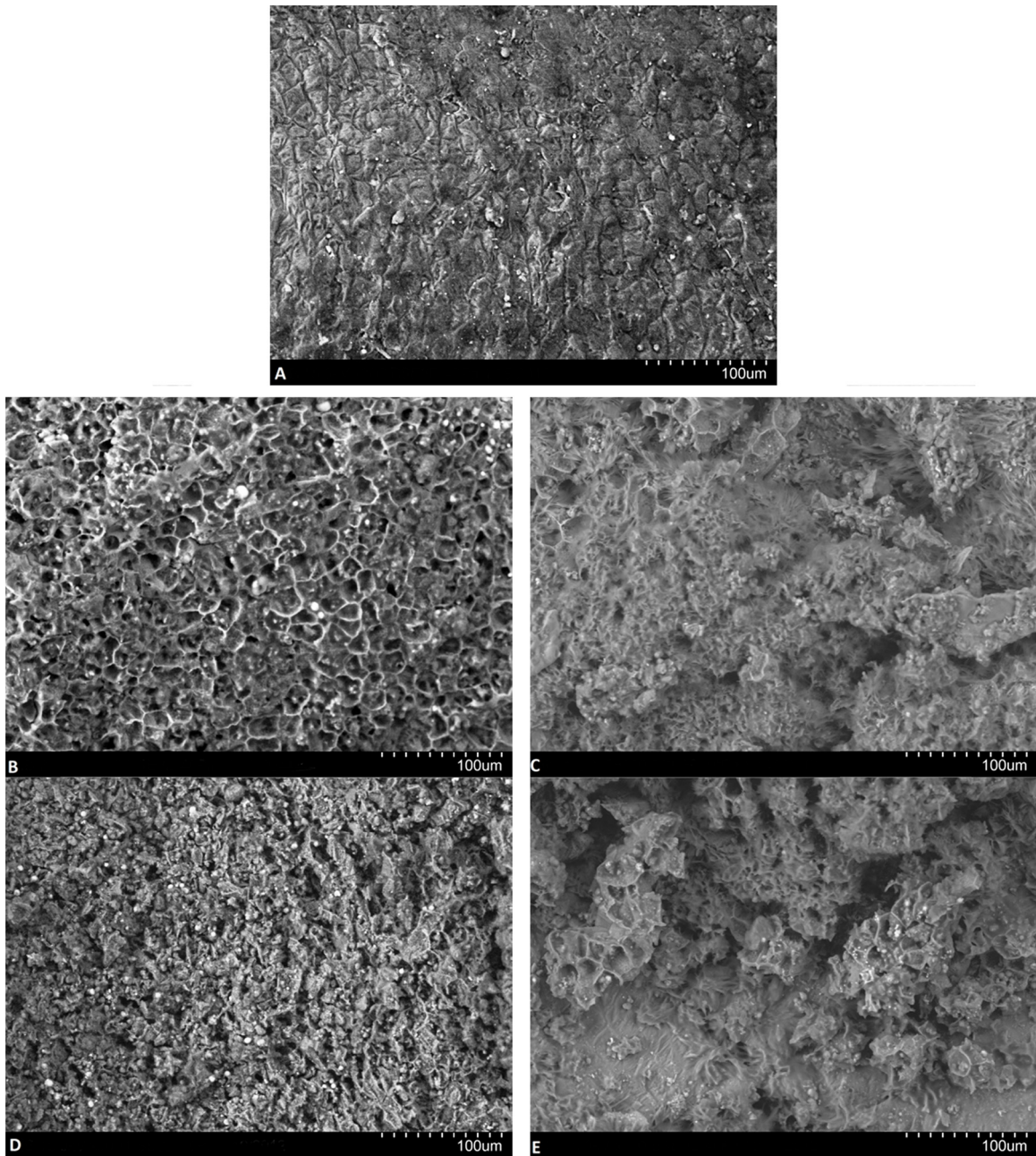


Fig. 2. Scanning electron micrographs of cocoa particles: raw (A); defatted after 360 min under SFE at 400 bar (B) and at 550 bar (C); and under USFE at 400 bar (D) and at 550 bar.

26.0 ± 0.6%, respectively. The FA composition of the samples under study was in agreement with the typical FA composition of cocoa butter reported previously in the literature by different authors such as Saldaña et al. [1], Asep et al. [2], among others. As can also be observed in Table 3, no significant effect ($p < 0.05$) of the US

assistance, nor pressure, nor the extraction time on the FA composition of extracted cocoa butter was observed. Thus, the characteristics of texture, mouth feel, and flavor release in chocolate should not be affected by the US assistance, the pressure or the extraction time.

Table 2

Glass transition temperatures (°C) (crystallization, T_{gc} and fusion, T_{gf}) of cocoa butter samples extracted at 400 bar and 550 bar after an extraction times of 60 and 360 min for experiments carried out without (SFE) and with ultrasound assistance (USFE).

Extraction	Pressure (bar)	60 min		360 min	
		T_c	T_m	T_c	T_m
SFE	400	10.4 ± 0.1	20.4 ± 0.2	10.1 ± 0.1	20.4 ± 0.1
SFE	550	10.2 ± 0.1	20.3 ± 0.1	9.4 ± 0.1	20.5 ± 0.1
USFE	400	9.9 ± 0.1	19.8 ± 0.2	10.2 ± 0.1	20.3 ± 0.2
USFE	550	10.1 ± 0.2	20.1 ± 0.2	10.1 ± 0.2	20.4 ± 0.2
Control		9.9 ± 0.2	19.5 ± 0.2		

Table 3
Fatty acid composition (%) of cocoa butter extracted at 400 bar and 550 bar after an extraction times of 60 and 360 min for experiments carried out without (SFE) and with ultrasound assistance (USFE), and control.

Extraction	Pressure (bar)	60 min				360 min			
		C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2	C 16:0	C 18:0	C 18:1	C 18:2
SFE	400	27.5 ± 0.9	36.9 ± 1.4	33.9 ± 1.0	2.5 ± 0.4	26.4 ± 1.2	37.6 ± 1.1	33.6 ± 1.3	2.4 ± 0.5
SFE	550	26.1 ± 0.8	37.5 ± 1.3	33.9 ± 0.9	2.5 ± 0.5	26.1 ± 1.2	37.5 ± 1.3	33.8 ± 1.4	2.7 ± 0.7
USFE	400	25.7 ± 0.7	38.2 ± 1.2	33.6 ± 1.2	2.5 ± 0.5	25.7 ± 1.3	38.3 ± 1.4	33.5 ± 1.2	2.5 ± 0.6
USFE	550	26.1 ± 0.6	38.0 ± 1.1	33.5 ± 0.8	2.4 ± 0.4	25.2 ± 1.1	38.7 ± 1.3	33.6 ± 1.2	2.4 ± 0.6
Control		25.6 ± 1.0	37.4 ± 1.0	34.3 ± 0.9	2.6 ± 0.2				

Table 4
Total polyphenol content (TPC, mg GAE/100 g dm) and antioxidant activity (AA, mg Trolox/100 g dm) of cocoa butter samples extracted at 400 bar and 550 bar after an extraction times of 60 and 360 min for experiments carried out without (SFE) and with ultrasound assistance (USFE).

Extraction	Pressure (bar)	60 min		360 min	
		TPC	AA	TPC	AA
SFE	400	3.28 ± 0.3	5.95 ± 0.5	2.71 ± 0.2	5.40 ± 0.3
SFE	550	3.17 ± 0.3	6.00 ± 0.4	2.72 ± 0.2	5.59 ± 0.4
USFE	400	3.27 ± 0.2	5.89 ± 0.6	2.74 ± 0.2	5.50 ± 0.4
USFE	550	3.04 ± 0.4	5.90 ± 0.6	2.68 ± 0.2	5.65 ± 0.5
Control		3.32 ± 0.3	5.82 ± 0.4		

3.6. Total polyphenol content and antioxidant activity of cocoa butter

The total polyphenol content (TPC) of cocoa butter was measured according to the methodology described in Section 2. Results for cocoa butter obtained by SFE and USFE at 400 bar and 550 bar after 60 min and 360 min are shown together with the cocoa butter control in Table 4. It can be seen that the TPC of cocoa butter samples ranged between 2.7 and 3.3 mg GAE/100 g dm. This figure is lower than that reported by Kowalska and Sidorcuk [42] (8.8 mg GAE/100 g) for commercial cocoa butter as one of the cocoa processed products during chocolate manufacturing. Although cocoa is usually rich in polyphenols, modifications in the quantity and composition of polyphenols during the production of chocolate have been observed by Wollgast and Anklam [19] and Kowalska and Sidorcuk [42], the highest TPC being presented in cocoa beans and cocoa mash with figures of 2153 and 2023 mg GAE/100 g dm. Different authors have reported figures of TPC of 2000 mg GAE/100 g in cocoa powder [43] and 3248 mg GAE/100 g in pure cocoa [44]. It is worth mentioning that the greatest number of polyphenolic compounds is located in the non-fat fraction of cocoa [45]. Therefore, during cocoa butter extraction only a small number of phenolic compounds are removed from the solid matrix together with the fatty fraction, preserving the antioxidant power of the cocoa beans for future uses. Table 4 shows that no significant effect ($p < 0.05$) of the US assistance and the pressure on the TPC was observed. However, significant differences ($p < 0.05$) were observed between samples extracted at 30 min and those extracted at 360 min. The longer the extraction time, the lower the TPC exhibited by the cocoa butter samples. Generally, higher processing temperatures and/or longer processing times induced a degradation of the polyphenolic compounds available in cocoa components [19].

The AA measured by DPPH assay for the cocoa butter samples is also shown in Table 4. The AA figures ranged between 5.4 and 6.0 mg of Trolox/100 g dm sample and the figure for the control sample was of 5.82 ± 0.4 mg of Trolox/100 g dm. The cocoa butter samples extracted at 60 min showed an average AA figure of 5.9 ± 0.3 mg of Trolox/100 g dm whilst cocoa butter samples extracted at 360 min exhibited a slightly lower average AA figure of 5.5 ± 0.2 mg

of Trolox/100 g dm. According to the ANOVA, the effect of the extraction conditions (time, pressure, US assistance) was not significant for AA of cocoa butter samples.

It is worth mentioning that there have not been any studies found that relate the effect of the ultrasonic assistance and pressure on the TPC and AA of cocoa butter extracted by SFE or by USFE.

4. Conclusions

According to the extraction curves, the power ultrasound assistance and the increase of the pressure significantly accelerate the kinetics of the supercritical extraction process, improving the final extraction yield and reducing the extraction times. The improvement of the ultrasound assistance could be related to an increase of the mass transfer coefficient and to the structural disruption of the solid matrix observed by SEM. Besides, cocoa butter extracted by SFE and USFE presented similar physicochemical characteristics (fatty acid profile, transition temperatures and total polyphenol content and antioxidant activity) to those extracted by the conventional method (Soxhlet). Therefore ultrasound can be used to accelerate the SFE of cocoa butter, resulting in a higher yield, reducing the process time and providing a product free of solvents dangerous to health, but with similar quality attributes to those of cocoa butter obtained by conventional methods.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the Spanish Government (MICINN), and European Regional Development Fund (FEDER), the European Social Fund (FSE) and the Govern de les Illes Balears for their financial support (DPI2009-14549-C04-02, DPI2012-37466-C03-02, AGL 2012-34627, Project 57/2011).

References

- [1] M.D.A. Saldaña, R.S. Mohamed, P. Mazzafera, Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane, *Fluid Phase Equilibria* 194–197 (2002) 885–894.
- [2] E.K. Asep, S. Jinap, T.J. Tan, A.R. Russly, S. Harcharan, S.A.H. Nazimah, The effects of particle size, fermentation and roasting of cocoa nibs on supercritical fluid extraction of cocoa butter, *J. Food Engineering* 85 (2008) 450–458.
- [3] T.J. Tan, S. Jinap, A.E. Kusnadi, N.S.A. Hamid, Extraction of cocoa butter by supercritical carbon dioxide: optimization of operating conditions and effect of particle size, *J. Food Lipids* 15 (2008) 263–276.
- [4] M. Vinatoru, An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry* 8 (2001) 303–313.
- [5] N.L. Rozzi, R.K. Singh, Supercritical fluids and the food industry, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 1 (2002) 33–44.
- [6] G. Brunner, Supercritical fluids: technology and application to food processing, *J. Food Engineering* 67 (2005) 21–33.
- [7] K. Gurganova, R. Bogel-Lukasik, P. Wawrzyniak, High pressure vapour-liquid equilibrium of volatiles in supercritical carbon dioxide, *Chemical and Process Engineering* (2013) 387.
- [8] C.G. Pereira, M.A.A. Meireles, Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives, *Food and Bioprocess Technology* 3 (2010) 340–372.
- [9] E. Reverchon, I. De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercritical Fluids* 38 (2006) 146–166.
- [10] R.S. Mohamed, M.D.A. Saldaña, P. Mazzafera, C. Zetzl, G. Brunner, Extraction of caffeine, theobromine, and cocoa butter from Brazilian cocoa beans using

- supercritical CO₂ and ethane, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41 (2002) 6751–6758.
- [11] M.D.A. Saldaa, R.S. Mohamed, P. Mazzafera, Extraction of cocoa butter from Brazilian cocoa beans using supercritical CO₂ and ethane, *Fluid Phase Equilibria* 194–197 (2002) 885–894.
- [12] E. Riera, A. Blanco, J. García, J. Benedito, A. Mulet, J.A. Gallego-Juárez, M. Blasco, High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO₂ extraction processes, *Ultrasonics* 50 (2010) 306–309.
- [13] N. Hasan, B. Farouk, Mass transfer enhancement in supercritical fluid extraction by acoustic waves, *J. Supercritical Fluids* 80 (2013) 60–70.
- [14] J.V. García-Pérez, J.A. Cárceles, E. Riera, A. Mulet, Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel, *Drying Technology* 27 (2009) 281–287.
- [15] E. Riera, Y. Golás, A. Blanco, J.A. Gallego, M. Blasco, A. Mulet, Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2004) 241–244.
- [16] S. Balachandran, S.E. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar, Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 471–479.
- [17] M.D. Macías-Sánchez, C. Mantell, M. Rodríguez, E. Martínez de la Ossa, L.M. Lubián, O. Montero, Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella salina*, *Talanta* 77 (2009) 948–952.
- [18] R. Campos, M. Ollivon, A.G. Marangoni, Molecular composition dynamics and structure of cocoa butter, *Crystal Growth and Design* 10 (2010) 205–217.
- [19] J. Wollgast, E. Anklam, Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification, *Food Research International* 33 (2000) 423–447.
- [20] E.L.G. Oliveira, A.J.D. Silvestre, C.M. Silva, Review of kinetic models for supercritical fluid extraction, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 1104–1117.
- [21] C.P. Passos, M.A. Coimbra, F.A. Da Silva, C.M. Silva, Modelling the supercritical fluid extraction of edible oils and analysis of the effect of enzymatic pre-treatments of seed upon model parameters, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 1118–1125.
- [22] N. Mezzomo, J. Martínez, S.R.S. Ferreira, Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: kinetics, mathematical modeling and scale-up, *J. Supercritical Fluids* 51 (2009) 10–16.
- [23] J.D. Espinoza-Pérez, A. Vargas, V.J. Robles-Olvera, G.C. Rodríguez-Jimenes, M.A. García-Alvarado, Mathematical modeling of caffeine kinetic during solid–liquid extraction of coffee beans, *J. Food Engineering* 81 (2007) 72–78.
- [24] F. Gaspar, T. Lu, R. Santos, B. Al-Duri, Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide, *J. Supercritical Fluids* 25 (2003) 247–260.
- [25] I. Papamichail, V. Louli, K. Magoulas, Supercritical fluid extraction of celery seed oil, *J. Supercritical Fluids* 18 (2000) 213–226.
- [26] Z. Huang, M.J. Yang, S.F. Liu, Q. Ma, Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: experiments and modeling, *J. Supercritical Fluids* 58 (2011) 31–39.
- [27] M.R. González-Centeno, F. Comas-Serra, A. Femenia, C. Rosselló, S. Simal. Effect of power ultrasound application on aqueous extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from grape pomace (*Vitis vinifera* L.): experimental kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, doi:10.1016/j.ultsonch.2014.05.027.
- [28] AOAC, Moisture in Cacao Products, 931.04.16th ed., Maryland Adobe Software and E-DOC/CJS: Association of Official Methods Communities, 2006.
- [29] AOAC, Fat (crude) in Nuts and Nut Products, 948.22.16th ed., Maryland Adobe Software and E-DOC/CJS: Association of Official Methods Communities, 2006.
- [30] V.S. Eim, D. Urrea, C. Rosselló, J.V. García-Pérez, A. Femenia, S. Simal, Optimization of the drying process of carrot (*Daucus carota* v. Nantes) on the basis of quality criteria, *Drying Technology* 31 (2013).
- [31] L. Zura-Bravo, A. Vega-Gálvez, R. Lemus-Mondaca, K.S. Ah-Hen, K. Di Scala, Effect of temperature on rehydration kinetics, functional properties, texture and antioxidant activity of red pepper var. hungarian (*Capsicum Annuum* L.), *J. Food Processing and Preservation* 37 (2013) 74–85.
- [32] H. Lee, H. Kim, K.R. Cadwallader, H. Feng, S.E. Martin, Sonication in combination with heat and low pressure as an alternative pasteurization treatment – effect on *Escherichia coli* K12 inactivation and quality of apple cider, *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 1131–1138.
- [33] D. Chen, H. Xi, X. Guo, Z. Qin, X. Pang, X. Hu, X. Liao, et al., Comparative study of quality of cloudy pomegranate juice treated by high hydrostatic pressure and high temperature short time, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 19 (2013) 85–94.
- [34] D. Pérez-Martínez, C. Alvarez-Salas, M. Charó-Alonso, E. Dibildox-Alvarado, J.F. Toro-Vazquez, The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils, *Food Research International* 40 (2007) 47–62.
- [35] IUPAC, Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 1st supplement to 7th ed., Blackwell, Oxford, 1992.
- [36] T. Gutfinger, Polyphenols in olive oils, *J. American Oil Chemists Society* 58 (1981) 966–968.
- [37] R. Lo Scalzo, T. Iannocari, C. Summa, R. Morelli, P. Rapisarda, Effect of thermal treatments on antioxidant and antiradical activity of blood orange juice, *Food Chemistry* 85 (2004) 41–47.
- [38] R.L. Prior, X. Wu, K. Schaich, Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements, *J. Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 4290–4302.
- [39] C. Loisel, G. Keller, G. Lecq, C. Bourgaux, M. Ollivon, Phase transitions and polymorphism of cocoa butter, *J. American Oil Chemists' Society* 75 (1998) 425–439.
- [40] A.G. Marangoni, S.E. McGauley, Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter, *Crystal Growth and Design* 3 (2003) 95–108.
- [41] I. Foubert, P.A. Vanrolleghem, K. Dewettinck, A differential scanning calorimetry method to determine the isothermal crystallization kinetics of cocoa butter, *Thermochimica Acta* 400 (2003) 131–142.
- [42] J. Kowalska, A. Sidorczuk, Analysis of the effect of a technological processing on changes in antioxidant properties of cocoa processed products, *Polish J. Food and Nutrition Science* (2007) 95–99.
- [43] A.L. Waterhouse, J.R. Shirley, J.L. Donovan, Antioxidants in chocolate, *The Lancet* 348 (1996) 834.
- [44] M. Bubonja-Sonje, J. Giacometti, M. Abram, Antioxidant and antilisterial activity of olive oil, cocoa and rosemary extract polyphenols, *Food Chemistry* 127 (2011) 1821–1827.
- [45] K.A. Cooper, E. Campos-Gimenez, D. Jimenez Alvarez, A. Rytz, K. Nagy, G. Williamson, Predictive relationship between polyphenol and nonfat cocoa solids content of chocolate, *J. Agricultural and Food Chemistry* 56 (2008) 260–265.

7. DISCUSIÓN GENERAL

A partir de los resultados de esta Tesis Doctoral, junto a la discusión realizada con los obtenidos en trabajos publicados por otros autores se puede afirmar que las variables de proceso (temperatura y velocidad del aire de secado) tienen una gran influencia sobre la cinética del proceso de secado y la calidad del producto deshidratado.

En concreto, la discusión de los resultados obtenidos a partir del estudio de la influencia de la temperatura del aire de secado sobre las curvas de secado y perfiles de humedad manzana se encuentra en el apartado *Results and Discussion* del artículo ***VALIDATION OF A DIFFUSION MODEL USING MOISTURE PROFILES MEASURED BY MEANS OF TD-NMR IN APPLES (*Malus domestica*)***. En este artículo se resalta la utilidad de la técnica Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo para la determinación de la distribución de la humedad en el interior de una muestra sometida a un proceso de secado. Además, se destaca la importancia del uso de esta información para la validación de un modelo difusivo representativo del proceso de secado.

Asimismo, la discusión de los resultados obtenidos a partir del estudio de la influencia de la temperatura y la velocidad del aire de secado sobre las curvas de secado a baja temperatura y la calidad de la cebada se encuentra en el apartado *Results* del artículo ***EFFECTS OF THE DRYING CONDITIONS ON THE DRYING CURVES AND THE SOLVENT RETENTION CAPACITY OF BARLEY GROATS***. En este artículo se destaca el efecto de la temperatura y velocidad de aire de secado sobre las cinéticas de secado y la capacidad de retención de solventes de cebada deshidratada.

A partir de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se puede afirmar que la aplicación de ultrasonidos de potencia, tanto en sistemas sólido-líquido, sólido-gas y sólido-supercrítico tuvo efectos significativos ($p < 0.05$) en las cinéticas de transporte de materia y en la calidad del producto final.

Concretamente, la discusión de los resultados obtenidos a partir del estudio de la intensificación de procesos de secado convectivo mediante el uso de ultrasonidos de potencia en tratamientos previos se encuentra en el apartado *Results and Discussion* del artículo ***INTENSIFICATION OF PREDRYING TREATMENTS BY MEANS OF ULTRASONIC ASSISTANCE: EFFECTS ON WATER MOBILITY, PPO ACTIVITY, MICROSTRUCTURE, AND DRYING KINETICS OF APPLE***, en el que se valora el efecto de la intensidad acústica aplicada durante un tratamiento de inmersión sobre las características fisicoquímicas y

estructurales de la manzana tratada. Además se resalta la intensificación del proceso de secado obtenida gracias a estos pretratamientos.

La discusión de los resultados obtenidos a partir del estudio de la intensificación de procesos de secado convectivo mediante el uso de ultrasonidos de potencia se encuentra en el apartado *Results and Discussion* del artículo ***INFLUENCE OF POWER ULTRASOUND APPLICATION ON DRYING KINETICS OF APPLE AND ITS ANTIOXIDANT AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES***. En este artículo se valoran los efectos de la aplicación de ultrasonidos de potencia sobre las cinéticas de secado y las propiedades microestructurales y antioxidantes de la manzana deshidratada.

Para finalizar, la discusión de los resultados obtenidos a partir del estudio de la intensificación de procesos de extracción en medio supercrítico mediante el uso de ultrasonidos de potencia se encuentra en el apartado *Results* del artículo ***ACOUSTICALLY ASSISTED SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF COCOA BUTTER: EFFECTS ON KINETICS AND QUALITY***. En este artículo se analizan los efectos de la energía acústica aplicada sobre la cinética de extracción y la calidad de la manteca de cacao extraída (composición de ácidos grasos, la temperatura de transición, la capacidad antioxidante y el contenido de polifenoles totales).

8. CONCLUSIONES

Los ultrasonidos de potencia pueden considerarse como una tecnología emergente y prometedora en la intensificación de procesos de transferencia de materia como el secado convectivo y la extracción con fluidos supercríticos, tanto desde el punto de vista cinético como desde la conservación de la calidad del producto final.

En base a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

8.1. SECADO CONVECTIVO

Se determinaron las isotermas de desorción de manzana a temperaturas de 10, 20, 30 y 40°C y se observó que el modelo de GAB permite describir con buena precisión dichas isotermas (VAR=99.4%; ERM=8.5%). Se ha establecido la influencia de la temperatura sobre los parámetros de dicho modelo.

En el proceso de deshidratación de manzana en un intervalo de temperatura de secado de 50 a 90°C,

- Se ha demostrado la viabilidad del uso de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo para la determinación de la distribución de humedad en el interior de muestras de manzana. Por aplicación de la técnica *eco del espín* se observó que la señal obtenida es proporcional a la cantidad de agua presente en la muestra (dentro del intervalo de 5.41 hasta 0.20 kg agua/kg ss) y se ve influenciada por el tipo de enlace existente entre el agua y la estructura de la matriz alimenticia.
- Se ha demostrado la viabilidad del uso de técnicas de análisis de imagen para la determinación de la contracción de volumen que sufren las muestras de manzana durante el secado. Se determinó la reducción del volumen consecuencia del proceso de secado, observando que la contracción de las muestras era linealmente dependiente del contenido de humedad ($r^2=0.97$), en el intervalo de humedad comprendido entre 5.41 y 0.20 kg de agua/kg ss.
- Los resultados de los experimentos de secado realizados en este estudio mostraron, en todos los casos, la existencia de un único período difusivo, y no se pudieron detectar períodos de inducción o de velocidad de secado constante.

- El modelo difusivo propuesto, en el que se tiene en cuenta la contracción de volumen y la influencia de la temperatura sobre el coeficiente de difusión efectivo, permitió predecir con adecuada precisión las curvas de secado (EMR=5.4±0.8%); y los perfiles de humedad (EMR=11.0±1.7%).

8.2. SECADO CONVECTIVO CON AIRE FRÍO

En el proceso de deshidratación de cebada en un intervalo de temperatura de secado de -5 a 25 °C,

- Se observó que el incremento de la velocidad del aire de secado desde 0.5 hasta 3.0 m/s provocó una reducción del tiempo de secado 55.1% y 26.3% a temperaturas de -5 °C y 25 °C, respectivamente.
- Se observó un incremento del coeficiente de difusión efectivo (D_e) con la temperatura. Para una velocidad del aire de secado de 0.5 m/s se obtuvieron valores de $4.72 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (-5 °C) hasta $2.62 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (25 °C), mientras que para una velocidad de secado de 3.0 m/s, se incrementó desde $6.84 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (-5 °C) hasta $3.06 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (25 °C).
- Se observó un incremento del coeficiente externo de transferencia de materia (h_c) con la temperatura. Para una velocidad del aire de secado de 0.5 m/s, se observó un incremento desde $2.59 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (-5 °C) hasta $1.59 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (25 °C) y para una velocidad de secado de 3.0 m/s este parámetro varió desde $3.72 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ (-5 °C) hasta $1.79 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ (25 °C).
- El modelo difusivo propuesto en el que se consideró la contracción de volumen que sufre la muestras durante el proceso como despreciable, permitió predecir con adecuada precisión las curvas de secado (EMR=3.9±0.8%).

Se ha determinado en la harina de cebada deshidratada a diferentes temperaturas, el perfil de retención de solventes y se observó que,

- Cuando la temperatura de secado fue de -5 °C, no se observaron diferencias significativas en dicho perfil entre las muestras deshidratadas a velocidades de aire de 0.5 y 3.0 m/s. A temperaturas de 5, 15 y 25 °C, el perfil de retención de

solventes fue significativamente mayor ($p < 0.05$) en las muestras deshidratadas con una velocidad de aire de secado de 3.0 m/s.

- Cuando la velocidad de aire fue de 0.5 m/s, el perfil de las muestras deshidratadas a 25 °C (agua=121.2±2.4%, carbonato de sodio=154.3±1.5%, sacarosa=188.3±2.9%, ácido láctico=137.6±2.6%) fue significativamente mayor que el observado a -5, 5 y 15 °C.
- Cuando la velocidad de aire fue de 3.0 m/s se observó un efecto significativo de la temperatura de secado ($p < 0.05$). El incremento de la temperatura de secado provocó un aumento en la capacidad de retención de solventes en el rango de temperaturas desde -5 °C (agua=117.4±5.3%, carbonato de sodio=149.7±6.3%, sacarosa=172.0±3.1%, ácido láctico=140.6±2.5%) hasta 15 °C (agua=153.2±1.2%; carbonato de sodio=212.3±1.8%; sacarosa=222.9±1.4%, ácido láctico=185.1±8.0%).
- La muestra deshidratada a 15 °C y 3.0 m/s presentó la mayor capacidad de retención de solventes: 153.2±1.2% (agua), 212.3±1.8% (carbonato de sodio), 222.9±1.4% (sacarosa) y 185.1±8.0% (ácido láctico).
- La menor capacidad de retención se observó en la muestra deshidratada a -5 °C y 0.5 m/s, siendo estos 106.8±1.8% (agua), 143.1±1.7% (carbonato de sodio), 167.6±5.3% (sacarosa) y 131.2±5.9% (ácido láctico).

8.3. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE SECADO CONVECTIVO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS EN TRATAMIENTOS PREVIOS

Se ha estudiado la intensificación del secado con aire caliente de manzana *Granny Smith* usando como tratamiento previo al proceso de secado la inmersión en medio líquido con asistencia acústica:

- Los resultados obtenidos mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo mostraron que la aplicación de tratamiento previo al secado, provocó que, los tiempos de relajación transversal (T_2) del agua contenida en la vacuola, en

el citoplasma y en la pared celular aumentaran en comparación con la muestra fresca (1121 ± 2 , 531 ± 7 y 135 ± 2 ms) un 27.3, 9.6 y 23.0% respectivamente.

- La muestra tratada por inmersión asistida acústicamente (12.9 W/cm^2) en agua presentó los valores más altos de T_2 para el agua contenida en la vacuola (1427 ± 4 ms) y en el citoplasma (582 ± 6 ms), mientras que la muestra tratada con ácido cítrico e intensidad acústica de 12.9 W/cm^2 presentó el valor más alto de T_2 para el agua contenida en la pared celular (184 ± 3 ms).
- La aplicación de energía acústica (12.9 W/cm^2) durante el tratamiento modificó la relación del agua contenida en la vacuola respecto a la del citoplasmas desde 2.3 (muestra fresca) hasta 1.7, 1.3 y 0.3 para las muestras tratadas en zumo, agua, y ácido cítrico 1%, respectivamente. Este hecho indica que el tratamiento mejoró la transferencia de agua desde la vacuola hacia el citoplasma.
- Las manzanas tratadas por inmersión sin asistencia acústica no presentaron modificaciones significativas en su microestructura (observada mediante SEM), sin embargo, en aquellas que fueron tratadas acústicamente se observaron indicios de separación celular y de colapso estructural producido por las ondas acústicas.
- La aplicación de ultrasonidos de potencia durante el tratamiento de inmersión permitió una reducción entre 13 y 57% de la actividad enzimática de la polifenoloxidasas. Los mejores resultados de inactivación se obtuvieron en experimentos asistidos acústicamente (12.9 W/cm^2) cuando se empleó zumo de manzana (40%) y ácido cítrico 1% (57%) como fluidos de inmersión.
- El proceso de secado se llevó a cabo a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.0 m/s . El seguimiento de las curvas de secado se realizó hasta un contenido de humedad de $0.20 \text{ kg agua/kg ss}$. El tiempo de secado de las muestras tratadas mediante inmersión se redujo desde un 13.3% cuando la muestra se trató con agua sin asistencia acústica hasta 42.4% cuando las muestras se trataron en ácido cítrico 1% y 12.9 W/cm^2 .
- La modelización de las curvas de secado se llevó a cabo aplicando un modelo difusivo en el que se incluyó la contracción de volumen y la influencia del contenido de humedad sobre el coeficiente de difusión efectivo. Los valores de D_0 , E_a , y α identificados para la muestra fresca fueron $3.68 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 43.42

kJ/mol y -8.44×10^{-3} respectivamente. La aplicación del tratamiento de inmersión previo al secado indujo un incremento del factor D_0 desde un 4% en la muestra tratada con agua sin asistencia acústica hasta un 493% en la muestra tratada con ácido cítrico 1% y 12.9 W/cm^2 , en comparación con el correspondiente a la muestras sin tratamiento previo. El valor promedio de E_a identificado en las muestras tratadas fue menor (42.68 ± 0.67) que el de la muestra fresca, mientras que el valor promedio del parámetro α fue de $-8.51 \pm 0.83 \times 10^{-3}$. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curvas de secado (ERM= $7.2 \pm 1.6\%$ y VAR= $99.7 \pm 0.2\%$).

8.4. INTENSIFICACIÓN MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA DE PROCESOS DE SECADO CONVECTIVO

La intensificación del secado con aire caliente de manzana *Granny smith* se estudió también mediante la aplicación de ultrasonidos de potencia durante el proceso de secado.

- En comparación con el secado convencional, la asistencia acústica redujo el tiempo de secado de manzana *Granny smith*. Cuando se aplicó una densidad acústica de 30.8 kW/m^3 la reducción en el tiempo de secado fue mayor a bajas temperaturas, siendo del 54, 46 y 17% para temperaturas del aire de secado de 30, 50 y 70 °C, respectivamente.
- La aplicación de energía acústica provocó un incremento del coeficiente de difusión efectivo (D_e), respecto a los valores obtenidos en los experimentos realizados sin asistencia acústica, este hecho fue más notorio a bajas temperaturas. Cuando se aplicó una densidad acústica de 18.5 kW/m^3 el incremento fue de 1.6, 1.8 y 1.3 veces a 30, 50 y 70 °C, respectivamente; mientras que cuando se aplicó una densidad acústica de 30.8 kW/m^3 este incremento fue de 2.4, 2.2 y 1.4 veces a 30, 50 y 70 °C, respectivamente.
- La aplicación de energía acústica indujo un incremento del valor del coeficiente externo de transferencia de materia h_m respecto a los valores obtenidos en los experimentos realizados sin aplicación de energía acústica. Cuando se aplicó una

densidad acústica de 18.5 kW/m^3 el incremento fue de 1.6, 1.4 y 1.1 veces a 30, 50 y $70 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente; mientras que cuando se aplicó una densidad acústica de 30.8 kW/m^3 este incremento fue de 1.9, 1.6 y 1.2 veces a 30, 50 y $70 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

- El modelo difusivo propuesto, en el que se consideró la influencia de la temperatura de secado y de la densidad acústica sobre el coeficiente de difusión efectivo y el coeficiente externo de transferencia de materia permitió la adecuada simulación de las curvas de secado (MRE= $5.8 \pm 2.1\%$, VAR= $99.5 \pm 0.5\%$).
- A partir del análisis de la microestructura, se observó un patrón de contracción similar en las muestras deshidratadas sin y con asistencia acústica. En general se pudo observar mayor disrupción y colapso celular a medida que la temperatura de secado aumentaba. El efecto de la asistencia acústica sobre la microestructura fue más notorio a temperaturas de secado bajas ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) que elevadas ($70 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Para una temperatura del aire de secado de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la aplicación de energía acústica de 30.8 kW/m^3 provocó una menor pérdida de polifenoles totales ($34.1 \pm 2.1\%$) y flavonoides ($35.5 \pm 1.9\%$) respecto a la muestra deshidratada sin asistencia acústica ($38.7 \pm 1.6\%$ y $38.8 \pm 1.6\%$, respectivamente).
- La menor pérdida de polifenoles totales ($19.7 \pm 1.6\%$) y flavonoides ($32.5 \pm 1.7\%$) se observó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ sin asistencia acústica, mientras que la mayor pérdida de polifenoles totales ($39.1 \pm 2.4\%$) y flavonoides ($43.0 \pm 1.9\%$) se observó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 30.8 kW/m^3 , como consecuencia de la elevada energía acústica aplicada.
- Para una temperatura del aire de secado de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, la aplicación de energía acústica (30.8 kW/m^3) provocó una menor pérdida de actividad antioxidante medida por los métodos FRAP ($37.8 \pm 2.3\%$) y CUPRAC ($26.5 \pm 1.4\%$) respecto a la muestra deshidratada a la misma temperatura sin asistencia acústica ($51.2 \pm 2.2\%$ y $33.9 \pm 1.2\%$, respectivamente).
- Se observó que la pérdida de la actividad antioxidante medida por los métodos FRAP ($38.1 \pm 1.23\%$) y CUPRAC ($24.6 \pm 1.4\%$), fue menor en las muestras sometidas a secado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ sin asistencia acústica. La mayor pérdida se observó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 30.8

kW/m³ siendo de 41.6±1.9% (FRAP) y 31.4±1.3% (CUPRAC), como consecuencia del uso de una elevada densidad acústica.

8.5. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS DE EXTRACCIÓN EN MEDIO SUPERCRÍTICO MEDIANTE ULTRASONIDOS DE POTENCIA

Se ha estudiado el efecto de la aplicación de ultrasonidos de potencia (58 W) durante un proceso de extracción en condiciones supercríticas, empleando dos presiones de trabajo de 400 y 550 bar en el intervalo de tiempo extracción comprendido entre 30 y 360 min.

- La potencia acústica aplicada (58 W) durante el proceso de extracción de manteca de cacao en condiciones supercríticas supuso un incremento medio en el rendimiento de extracción de 22.5±0.1% al cabo de 6 h de proceso.
- La modelización de las cinéticas de extracción se llevó a cabo mediante el modelo empírico de Weibull. El parámetro de forma α se vio afectado por la aplicación de ultrasonidos, siendo su valor 0.67±0.02 y 0.78±0.05 cuando la extracción se llevó a cabo sin y con asistencia acústica, respectivamente; por su parte el parámetro β varió desde 428.24 min (400 bar, sin asistencia acústica) hasta 190.49 min (550 bar, 58 W), indicando una aceleración de la extracción. El modelo propuesto permitió la adecuada simulación de las curvas de extracción (ERM=3.2±0.5% y VAR=99.4±0.2%).
- La manteca de cacao obtenida en condiciones supercríticas sin y con asistencia acústica presentó similares características fisicoquímicas (perfil de ácidos grasos, temperaturas de transición, contenido de polifenoles totales y actividad antioxidante) que aquella obtenida de manera convencional (Soxhlet).
- En general, para todas las muestras de manteca de cacao, las temperaturas de cristalización ($T_c=9.9\pm0.3$ °C) y fusión ($T_f=20.2\pm0.4$ °C) corresponden al polimorfo α .
- Respecto a la composición de ácidos grasos, el ácido esteárico (37.8±0.8%), oleico (33.7±0.2%) y palmítico (26.0±0.6%) fueron los mayoritarios en la manteca de cacao extraída.

- El contenido de polifenoles totales y la actividad antioxidante (DPPH) de la manteca de cacao obtenida, se vieron débilmente afectados por la presión o la aplicación de ultrasonidos. Se observó un leve descenso aunque no significativo ($p < 0.05$) con el tiempo de extracción desde 60 hasta 360 min. El contenido de polifenoles totales medio varió desde 3.19 hasta 2.71 mg ácido gálico/100 g ss y la actividad antioxidante varió desde 5.94 hasta 5.54 mg Trolox/100 g ss.

9. RECOMENDACIONES

Recomendaciones

- A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se plantean una serie de aspectos que sería interesante desarrollar en futuras investigaciones:
- Ampliar el campo de aplicación de la técnica Resonancia Magnética Nuclear de campo bajo para el estudio de la evolución del contenido de humedad al interior de productos alimentarios durante un proceso de deshidratación/rehidratación. Además profundizar en el estudio de la naturaleza (libre, ligada) del agua contenida dentro de la muestra por medio de la medición de los tiempos de relajación T_1 y T_2 .
- Validar los resultados obtenidos durante la medición de los perfiles de retención de solventes en harina de cebada mediante el estudio del desempeño de la harina durante la elaboración de productos de panadería (pan, galletas).
- Estudiar la intensificación del proceso de secado con aire frío mediante la aplicación de ultrasonidos de potencia y determinar su efecto sobre la capacidad de rehidratación del producto deshidratado.
- Profundizar en el estudio de la aplicación de ultrasonidos de potencia en la congelación como tratamiento previo al secado convectivo y verificar el efecto de la asistencia acústica sobre los cambios estructurales que sufre la muestra.
- Estudiar el efecto de los ultrasonidos de potencia durante procesos de secado con aire frío y caliente sobre la biodisponibilidad de nutrientes mediante la digestión in vitro.
- Evaluar el efecto de otras variables de proceso (tamaño de partícula, temperatura, co-solventes) en la extracción de manteca de cacao en condiciones supercríticas asistida por ultrasonidos de potencia.
- Estudiar el efecto de la aplicación de los ultrasonidos de potencia sobre otros procesos de transferencia de materia como la deshidratación osmótica, la rehidratación y la extracción de biocompuestos.