

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTÓBAL
DE HUAMANGA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL



**“EFECTO DE LA LIOFILIZACIÓN EN LAS
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y VIDA ÚTIL DE
LA CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.) EN POLVO”**

Tesis para optar el Título de

INGENIERO AGROINDUSTRIAL

Presentado por:

Bach. Wilson TALAVERA URRIBURU

AYACUCHO – PERÚ

2018

DEDICATORIA

A DIOS fuente de vida y sabiduría

A mis queridos Padres Gerónimo Talavera Ccatamayo y Rina Urriburú Romaní por su paciencia y sacrificio día a día durante mi formación académica, sin el cual no hubiese sido posible culminar mis objetivos.

AGRADECIMIENTOS

- A mi alma mater Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, a mis docentes de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia.
- Un agradecimiento especial a los Docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial por sus enseñanzas y consejos durante mi formación académica en las aulas de la Universidad.
- Un agradecimiento especial al Dr. Ing. Ybar Palomino Malpartida por su valioso tiempo y apoyo en el asesoramiento de esta tesis.
- A mis hermanos, amigos y a todos quienes contribuyeron de una u otra forma en mi formación profesional.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
I INTRODUCCIÓN	
OBJETIVOS	
II REVISIÓN DE LITERATURA	
2.1 ESTADO DEL ARTE	4
2.2 LA CARAMBOLA (<i>Averrhoa carambola</i> L.)	6
2.2.1 Generalidades	6
2.2.2 Características botánicas de la carambola (<i>Averrhoa carambola</i> L.)	7
2.2.3 Taxonomía	8
2.2.4 Composición química	9
2.2.5 Características y perspectivas del mercado	10
2.3. LIOFILIZACIÓN	11
2.3.1 Generalidades	11
2.3.2 Etapas del secado por liofilización	13
2.3.3 Influencia de las condiciones de operación sobre el proceso de liofilización	15
2.4. VIDA ÚTIL	17
2.4.1 Metodologías para determinar la vida útil de alimentos	18
III MATERIALES Y MÉTODOS	
3.1 MATERIALES	24
3.1.1 Materia prima	24
3.1.2 Materiales de envase	25
3.1.3 Reactivos	25

3.1.4	Materiales de laboratorio y otros	25
3.1.5	Equipos e instrumentos	26
3.2	MÉTODOS DE ANÁLISIS	26
3.2.1	Determinación de humedad	26
3.2.2	Determinación de la actividad de agua (Aw)	27
3.2.3	Determinación de vitamina C	27
3.3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.3.1	Diseño de la investigación	28
3.3.2	Selección	29
3.3.3	Lavado y desinfectado	29
3.3.4	Acondicionamiento de la fruta	30
3.3.5	Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la fruta fresca de carambola (<i>Averrhoa carambola</i> L.), acondicionada	30
3.3.6	Liofilizado	30
3.3.7	Molienda	32
3.3.8	Envasado	32
3.3.9	Almacenaje	32
3.3.10	Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de la fruta de carambola (<i>Averrhoa carambola</i> L.), liofilizada en polvo	32
3.3.11	Determinación de las propiedades de solubilidad y capacidad de rehidratación del polvo liofilizado de carambola	33
3.3.12	Evaluación de la vida útil de pulpa de carambola (<i>Averrhoa carambola</i> L.), liofilizada en polvo en almacenamiento	34
3.3.13	Diseño estadístico	36

IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA CARAMBOLA	39
4.2	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LA CARAMBOLA (<i>Averrhoa carambola L.</i>) LIOFILIZADA	40
4.2.1	Evaluación de la humedad de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada	40
4.2.2	Evaluación de la actividad de agua de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada	41
4.2.3	Evaluación de la vitamina C de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada	43
4.2.4	Evaluación de la solubilidad de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada	45
4.2.5	Evaluación de la rehidratación de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada	46
4.3	EVALUACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE PULPA DE CARAMBOLA (<i>Averrhoa carambola L.</i>), LIOFILIZADA EN ALMACENAMIENTO	49
4.3.1	Pulpa de carambola liofilizada	49
V	CONCLUSIONES	
VI	RECOMENDACIONES	
VII	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
	ANEXOS	

I. INTRODUCCIÓN

Una de las frutas exóticas con buenas características organolépticas (sabor, aroma, color) y propiedades fisicoquímicas por su contenido en vitamina C y antioxidantes que existe en nuestro país es la carambola (*Averrhoa carambola* L.). La carambola al estado fresco tiene un sabor ácido que dificulta su consumo en forma directa, sin embargo, se comporta muy bien procesado bajo diversas modalidades (Guevara 2008).

Este fruto representa una importante fuente de antioxidantes naturales tales como vitamina C, carotenoides y compuestos fenólicos.

Siendo la carambola una fruta con sabor exótico puede usarse como una materia prima para la agroindustria alimentaria, se requiere alternativas de agroindustrialización como la producción de un polvo alimentario, que se define como un sistema complejo que tiene una gran dispersión en sus propiedades (Cuq, Rondet y Abecassis. 2011), el cual se puede obtener mediante la liofilización. Esta tecnología permite obtener un producto con baja humedad, baja actividad de agua, y alta rehidratación y además, permite conservar la mayoría de propiedades fisicoquímicas propias de la fruta fresca y facilitar su transporte (Grajales, Cardona y

Orrego. 2005). Hasta el momento se desconocen los efectos de esta tecnología sobre la calidad fisicoquímica de esta fruta.

Un polvo alimentario elaborado con carambola, podría tener un buen perfil como producto exportable por su contenido de ácido ascórbico y características organolépticas especiales, y puede ser utilizado como polvos naturales de tipo nutracéutico (Cuq *et al.*, 2011), por lo cual se hace necesario el estudio de variables de proceso de liofilización y la estimación de su vida útil, que permite predecir los cambios fisicoquímicos (color, contenido de ácido ascórbico, contenido de humedad, actividad de agua, solubilidad y rehidratación) que puede sufrir el producto durante el almacenamiento (Grajales *et al.*, 2005).

La liofilización es un proceso que garantiza la calidad en cuanto a forma dimensiones, aspecto, sabor, color, textura y actividad biológica del producto, sin embargo, el producto en estado seco normalmente es altamente poroso, frágil, higroscópico y con buena capacidad de rehidratación, por lo cual puede considerarse la producción de fruta en polvo como una alternativa adecuada para la agroindustrialización de la carambola (Barreto, 1986).

En el presente trabajo se buscó determinar el efecto de la liofilización sobre las propiedades fisicoquímicas y vida útil de la carambola (*Averrhoa carambola* L.) en polvo, así como; determinar el potencial agroindustrial de pulpa, epidermis y semilla de carambola,

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ✓ Determinar el efecto de la liofilización sobre las propiedades fisicoquímicas y vida útil de la carambola (*Averrhoa carambola* L.) en polvo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar las propiedades fisicoquímicas de pulpa, epidermis y semilla de carambola, mediante la cuantificación de su contenido de sólidos solubles, acidez titulable (% ácido cítrico), pH y vitamina C.
- ✓ Evaluar el efecto del liofilizado de la pulpa, pulpa-semilla, y pulpa-semilla-epidermis de la carambola, sobre las propiedades fisicoquímicas como contenido de humedad, actividad de agua, vitamina C, solubilidad y rehidratación.
- ✓ Determinar el tiempo de vida útil en almacenaje, de la pulpa de carambola liofilizada por efecto de la temperatura de almacenaje y el tipo de empaque (alupol y polietileno de alta densidad), determinando cambios de humedad, actividad de agua y solubilidad del producto, utilizando modelos cinéticos de deterioro.

CAPÍTULO II

REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 ESTADO DEL ARTE

Coral (2015), determinó los parámetros tecnológicos para la conservación de inchicapi liofilizado. En el cual trabajó con presiones de (0.05 mbar, 0.1 mbar y 0.16 mbar) y espesores de muestra (8mm y 10mm), posteriormente las muestras liofilizadas fueron sometidos a evaluación sensorial para determinar el mejor tratamiento de la combinación del espesor con la presión, concluyendo finalmente que el mejor resultado fue la presión de 0.16 mbar y con espesor de 10mm.

Ayala, Serna y Mosquera (2010), evaluaron el efecto de la liofilización y la osmoliofilización sobre las cinéticas de congelación y de secado, la actividad de agua, el volumen, la porosidad y la capacidad de rehidratación en rodajas de pitahaya amarilla (*Selenicereus megalanthus* L.). Como pretratamiento osmótico a la liofilización (osmoliofilización), las rodajas se sumergieron en una solución de sacarosa con 55 °Brix a 25°C; se congelaron a -35°C, la sublimación se llevó a presión de vacío de 8 Pa y el secado se realizó desde -35 hasta 35°C. Los resultados de los

tratamientos evidenciaron, al final del proceso, diferencias significativas en la porosidad, volumen y capacidad de rehidratación (que fueron mayores para el tratamiento liofilizado), mientras que la cinética de secado y la actividad de agua no presentaron diferencias significativas. El tratamiento de liofilización fue adecuado para la conservación de rodajas de pitahaya amarilla, ya que permitió reducir la actividad de agua por debajo de 0,4; conservó significativamente el volumen y presentó alta capacidad de rehidratación.

Grajales *et al.*, (2005), analizaron en la carambola (*Averrhoa carambola* L.) liofilizada osmodeshidratada, la influencia de la velocidad de congelación y de calentamiento en el potencial de rehidratación de la fruta liofilizada, el cual presentó su valor más alto para la velocidad de congelación menor y para la velocidad de calentamiento más alto. Luego realizaron un análisis sensorial comparativo de la carambola rehidratada y la fruta osmodeshidratada, teniendo en cuenta pruebas afectivas y discriminativas, detectándose pequeñas pérdidas de los componentes responsables del aroma y sabor durante el proceso de liofilización. Además en el secado por liofilización el valor de presión que utilizaron en la cámara fue de 2 mbar y el tiempo de permanencia fue de 6 horas. La temperatura de la placa de calentamiento avanzó desde -17 °C hasta 50 °C, rango para el que usaron 2 velocidades de calefacción, empleando como mecanismo de transferencia la conducción de calor de la placa calefactora hacia la muestra.

Sandoval (2015), determinó que la degradación de antocianinas en los zumos pasteurizados de granada y arándano, durante el almacenaje a temperaturas de 30°C; 40°C; 50°C y 60°C siguieron una cinética de primer orden; además concluyó que el

tiempo de vida media de las antocianinas a la temperatura más baja (30°C) en el zumo de granada fue de 405,68 horas y el de arándano de 320,73 horas, evidenciando que las antocianinas presentes en el jugo de granada son más estables respecto a las de zumo de arándano.

García, Chacón y Molina., (2011) investigaron la estimación de la vida útil de una pasta de tomate mediante pruebas aceleradas, empleando la degradación de color como indicador de deterioro. El producto se almacenó a 40°C, 45°C y 50°C durante 110 días, 120 días y 42 días, respectivamente. Se realizaron como mínimo 6 muestreos para cada temperatura y los resultados obtenidos se utilizaron para definir la cinética de esta reacción de deterioro. La cinética de la reacción encontrada era de orden cero y las constantes cinéticas obtenidas fueron 0,031 día⁻¹; 0,064 día⁻¹ y 0,097 día⁻¹, en orden creciente de temperatura. Con estas velocidades de reacción y el modelo de Arrhenius se obtuvo además un valor de la energía de activación de 95680 J/mol. Por último, se obtuvo una relación para estimar la vida útil de la pasta de tomate, cuya ecuación general fue vida útil= $10^{(4,259-0,053*T)}$.

2.2 LA CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.)

2.2.1 Generalidades

La carambola (*Averrhoa Carambola* L), pertenece a la familia Oxalidaceae y es originaria de Asia tropical específicamente de la India o Indonesia. Fue introducida al Brasil en 1817 por Paúl Germain en Pernambuco y en el Perú vía la Amazonía, por viajeros que hacían ruta por el Brasil, extendiéndose después a los departamentos de Huánuco, Madre de Dios y el Cusco. (Calzada, 1993) Actualmente esta fruta se

encuentra en numerosos lugares de los trópicos y subtropicos, en países tales como: Australia, Brasil, China, Estados Unidos, Francia, Haití, Indochina, Malasia, México y Tailandia. (Nakasone, 2008).

En el Perú, esta fruta se desarrolla en zonas sub-tropicales, en lugares como Chanchamayo y Satipo (Junín), Tingo María (Huánuco) e Iquitos, en los centros de productos agropecuarios y en otras zonas sub-tropicales. (Calzada, 1993).

También se encuentra en los distritos de Santa Rosa y San Francisco de la provincia de La Mar región Ayacucho.

2.2.2 Características botánicas de la carambola (*Averrhoa carambola* L.)

La carambola es un arbusto perennifolio, perteneciente a la familia de las oxalidaceaceas, muy decorativo, de una altura mediana entre 5 m y 9 m, con ramas colgantes, hojas grandes, alternas, compuestas, con 5-11 folíolos ovado-elípticos de 10 x 4 cm, glaucos por el envés. Sus flores son pequeñas de unos 4 mm de diámetro, moradas o rojas, dispuestas en racimos axilares o terminales. El cultivo se reproduce por semilla, acodo o injerto. Su densidad de siembra varía mucho, pero generalmente está en un rango de 286 a 356 árboles por hectárea. Entra en producción a los tres años de edad, se considera un cultivo tropical y subtropical, que crece de 0 a 1200 msnm y preferiblemente con lluvias durante todo el año (1800 mm o un poco más).

Se adapta bien a temperaturas entre 18°C y 28°C, encontrándose la temperatura óptima entre 26°C y 28°C. Es susceptible a las heladas. Los suelos deben tener buena permeabilidad. Los frutos se dividen en variedades de frutos dulces y variedades de frutos agrios. (The Packer, 2000)



Figura 1: Fruto de la carambola (*Averrhoa carambola* L.)

Fuente: Rodríguez López, (2014).

2.2.3 Taxonomía

Según Brack Egg, (2003), la carambola presenta la siguiente clasificación taxonómica:

División	: Fanerógamas
Sub división	: Angiosperma
Clase	: Dicotiledónea
Orden	: Oxalidacea
Familia	: Oxalidaceae
Género	: Averrhoa
Especie	: Carambola
Nombre científico	: <u><i>Averrhoa Carambola</i></u> L
Nombre común	: Carambola

El árbol de carambola exhibe un follaje denso con hojas compuestas, alternas, pecioladas, imparipinadas, de color bronceado cuando jóvenes y color verde en la madurez (Figura 1). Las hojas poseen entre 9 y 13 folíolos pubescentes en el envés y

en la zona central del haz, los foliolos se encuentran más o menos inclinados. Los árboles poseen estructuras reproductivas en diferentes estados de desarrollo. (González, 2000).

2.2.4 Composición química

En la tabla 1 se muestra los resultados de las determinaciones bromatológicas y de minerales realizadas a frutos de carambola:

Tabla 1: Composición química proximal de la carambola en base a 100 g de la parte comestible

Composición	A	B	C
Humedad, (g)	90	92	-
Calorías, (cal)	36	24	35
Proteína, (g)	0,5	0,7	1,0
Grasa, (g)	0,3	0,1	0,6
Carbohidratos, (g)	9,0	5,0	7,4
Fibra, (g)	0,6	1,8	-
Ceniza, (g)	0,4	0,4	-
Vitamina A, (mg)	90	155	3,0
Vitamina B1, (mg)	0,04	0,1	-
Vitamina B2, (mg)	0,02	0,1	-
Vitamina B6, (mg)	0,30	-	-
Vitamina C, (mg)	35,0	25,8	20,8
Ca, (mg)	5,0	7,0	5,0
P, (mg)	18,0	-	-
Fe, (mg)	0,4	0,4	0,3

Fuente: A: Calzada Benza, (1993). B: The Packer, (2000).

C: FUNIBER (Fundación Universitaria Iberoamericana), (2017).

En el ámbito mundial se reporta que la carambola es un fruto bajo en calorías, buena fuente de potasio y vitamina A, y una fuente moderada de vitamina C. Asimismo, se registra que las variedades extremadamente ácidas son ricas en ácido oxálico y el fruto de carambola puede contener hasta 14 aminoácidos (Holman, 1998).

2.2.5 Características y perspectivas del mercado.

Las características exigidas por los mercados según Nakasone (2008), son las siguientes:

- Mercado nacional. El mercado nacional de carambola es muy restringido, actualmente la demanda se encuentra satisfecha con pocos volúmenes de producto, lo que implica una limitante para incrementar los volúmenes y expandir mercados. Otra limitante, es que los compradores de carambola encarecen fuertemente el precio de venta al consumidor final.
- Mercado internacional. Los mercados de exportación son muy exigentes, de cada 20 frutos sólo uno califica para exportación. Entre las causas están las rozaduras que se presentan en el fruto por crecer en racimos, más no por la falta de características cualitativas idóneas, ya que la fruta es competitiva en el ámbito internacional.

Es una fruta que está empezando a abrirse mercado en los países industrializados, todavía es poco conocida por el público, por eso el consumo no es tan grande. Sin embargo, poco a poco se van ampliando los mercados de exportación. En los meses de junio a diciembre, cuando madura la carambola, los países como Estados Unidos, Japón, Canadá y Europa están saturados de fruta convencional (manzanas, peras,

ciruelas), por lo tanto, no se compran frutas exóticas; solamente en el periodo de marzo a mayo cuando la carambola escasea en los mercados. En la actualidad no existen muchos canales comerciales abiertos los países mencionados antes, pero indudablemente presentan una opción que vale la pena explorar. (Nakasone, 2008).

2.3 LIOFILIZACIÓN

2.3.1 Generalidades

Los alimentos deshidratados son muy útiles cuando se desean conservar por largo tiempo o cuando no se consigue alimentos frescos a la mano (Grajales *et al.*, 2005).

El proceso de liofilización en alimentos se ha considerado como el mejor método de deshidratación que además de conservar las características organolépticas y nutritivas del alimento, le otorga un valor agregado aproximado del 120% (Ramírez, 2011).

La mayor aplicación de la liofilización está en el campo farmacéutico, en la industria química para preparar catalizadores, seguida del secado de materiales orgánicos como madera, flores, preservación de animales (taxidermia), preservación de documentos y libros antiguos y finalmente está el campo de los alimentos, siendo una de las empresas más importantes Nutripac S.A. con su plantas en Brasil, Argentina y México. Los alimentos liofilizados han tenido un gran auge en proyectos multinacionales con el fin de preparar productos para astronautas, montañistas y comandos militares, pero en la actualidad el mercado se está ampliando al comensal común, gracias a las firmas alimentarias que descubrieron los liofilizados por su sabor intenso, su consistencia y su carácter novedoso (Ramírez, 2011).

Orrego (2009), definió a la liofilización como un proceso de secado mediante

sublimación que se ha desarrollado con el fin de reducir las pérdidas de los compuestos responsables del sabor y el aroma en los alimentos. Este proceso de deshidratación está basado en la sublimación del contenido de hielo en el alimento (Grajales *et al.*, 2005). El estado sólido del agua, que se logra con la congelación rápida, protege la estructura primaria, cambios, forma y volumen de la fruta (Marques *et al.*, 2007). Esta técnica es utilizada con el objetivo de reducir las pérdidas de los componentes responsables del aroma y sabor, los cuales se ven afectados en los procesos convencionales de secado (Grajales *et al.*, 2005), además de preservar algunos componentes como minerales y vitaminas (Marqués *et al.*, 2007).

El proceso de sublimación es mucho más eficiente a bajas presiones (vacío), ya que el agua se extrae bajo el impulso gradiente de presión total (Grajales *et al.*, 2005).

El cambio de fases del agua puede ser explicado con el diagrama de fases del agua (Figura 2), dando importancia a la sublimación, que se cumple cuando el agua se encuentra en fase sólida y con aplicación de baja presión pasa a fase gaseosa.

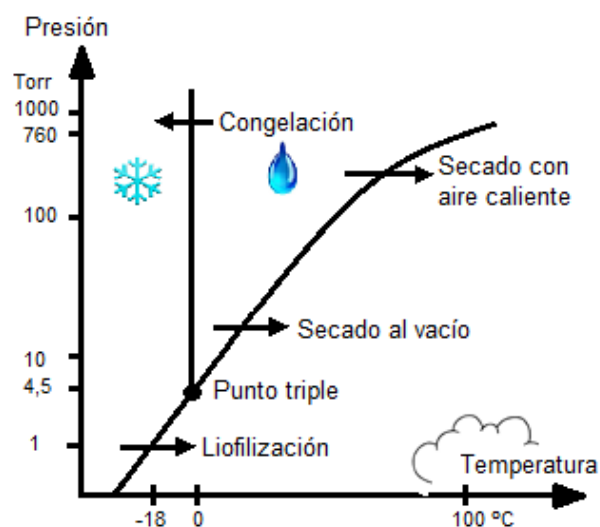


Figura 2: Diagrama de fases de agua y sistemas de secado.

Fuente: (Orrego A., 2004).

2.3.2 Etapas del secado por liofilización

El fundamento de liofilización consta de tres etapas: congelación, secado primario y secado secundario (Figura 3).

Congelación. - En la etapa de congelación, el producto es sometido a bajas temperatura para que el agua que contiene el producto pase de fase líquida a fase sólida buscando la redistribución del soluto y una concentración relativa de la congelación parcial del agua, con el fin de facilitar la etapa de secado (Figura 3) (Rangel, 2004).

La disminución de temperatura se realiza hasta que el hielo inicie su etapa de nucleación o formación del cristal y luego se inicie la etapa de crecimiento del hielo, este proceso es importante para la formación del estado físico y morfológico de la torta congelada, generando la separación entre la mayor parte de agua en cristales de hielo que salen de una matriz de solutos vítreos o cristalinos, esto puede garantizar el rendimiento del proceso de liofilización y la calidad del producto (Kasper *et al.*, 2011).

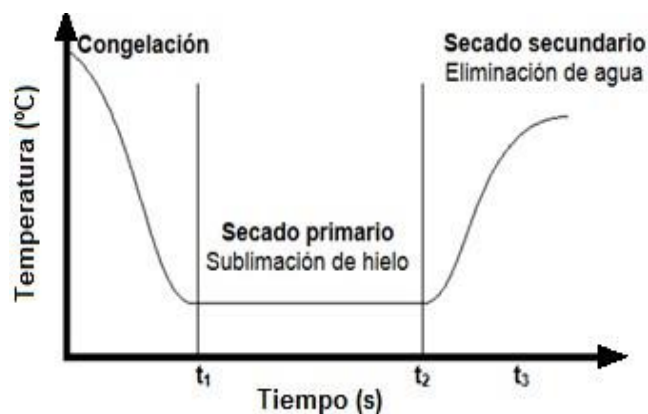


Figura 3: Etapas del proceso de liofilización.

Fuente: (Barbosa y Vega, 2000).

Se busca que el producto ya congelado tenga una estructura sólida sin intersticios en los que haya líquido concentrado para propiciar que todo el secado ocurra por sublimación. En los alimentos se pueden obtener distintas mezclas de estructuras luego de la congelación que incluyen cristales de hielo, eutécticos, mezclas de eutécticos y zonas vítreas amorfas. Estas últimas son propiciadas por la presencia de azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos, así mismo como por las altas concentraciones de sólidos en el producto inicial (Shofian *et al.*, 2011).

La congelación es la etapa donde se establece la estructura y las características del producto a obtener después de la etapa de secado, lo cual le da importancia a conocer variables de congelación como la frecuencia, temperatura mínima de congelación, temperatura de la capa de congelación durante el secado, velocidad óptima de enfriamiento y temperatura mínima de fusión incipiente (Ceballos *et al.*, 2012).

Secado primario. - En el secado primario, el producto congelado se calienta bajo condiciones de vacío para retirar el agua por sublimación mientras la fruta se mantiene por debajo del punto eutéctico (Ayala *et al.*, 2010). Durante esta etapa se remueve aproximadamente el 90% del agua total de la fruta, principalmente el agua libre y alguna parte de agua ligada (Welti *et al.*, 2005). La variable de operación más importante en esta etapa es la presión en la cámara, la disminución de la presión en el secado, reduce la presión de vapor en la superficie externa del producto y se reduce el tiempo de secado (Evranoz *et al.*, 2011).

La permeabilidad a la difusión de vapor aumenta con la porosidad y tamaño de poro, lo que se traduce en un aumento de la velocidad de sublimación (Ramírez, 2011).

Secado secundario. - El secado secundario se realiza por evaporación del agua que no se sublima en la etapa de secado primario, donde se eleva la temperatura de la matriz de alimento, para el inicio de esta etapa el producto debe contener menos del 3% del contenido de agua inicial (Welti *et al.*, 2005). Las partes secas de la muestra que se liofiliza pueden comenzar su secado secundario aunque haya presencia en el alimento de hielo que sublima en fase primario; mientras estas dos fases coexistan, y debido que el hielo que sublima enfría la estructura, permanece controlada la temperatura del alimento (Orrego, 2008).

2.3.3 Influencia de las condiciones de operación sobre el proceso de liofilización.

Velocidad de congelación. - Puesto que la congelación es una operación previa a la liofilización, la velocidad de congelamiento es determinante en las propiedades del producto seco, dado que influye directamente en el tamaño de poro producido luego de la sublimación de los cristales de hielo (Orrego 2008). La velocidad de congelación lenta produce formación de cristales de hielo voluminosos que después de realizarse la sublimación, se transforman en poros, lo cual puede lograr una rápida velocidad de secado (Ramírez, 2011).

Sin embargo, aún se encuentra en discusión si la etapa de congelación proporciona consecuencias a los atributos de calidad del producto tales como la morfología, estado físico del producto, contenido de humedad residual, tiempo de reconstitución y rendimiento de la primera y segunda fase de secado (Kasper *et al.*, 2011).

Flujo de calor. - Los fenómenos de transferencia de calor y materia durante la liofilización se pueden resumir en términos de difusión para el transporte de vapor de

agua durante la sublimación. La transferencia de calor se hace por conducción – convección gaseosa o radiación (o una combinación), donde esta es útil en la sublimación, la cual sucede por debajo del punto triple bajo las presiones de 627 Pa o menos (Orrego *et al.*, 2009).

El flujo de calor es un factor importante para reducir la velocidad de secado. Si el secado se realiza rápidamente el producto puede colapsar y degradarse, y se presentan cambios en las características físicas del material seco. Cuando la temperatura de liofilización es alta se afecta la humedad final del producto, el producto sufre pérdida de su estructura y puede colapsar, se afecta la retención de aroma, se endurece el volumen del producto y se afecta su rehidratación (Pardo *et al.*, 2011).

Presión de la cámara. - La presión de la cámara dependerá de las características físicas del material a liofilizar y de la temperatura a la cual se debe mantener el producto congelado. Si se deja aumentar la presión, la velocidad de sublimación será menor y la temperatura del material aumentará. A llegar a cierta presión, la liofilización como tal se detiene. Para alcanzar velocidades óptimas de secado, la presión total debe ser alrededor de la mitad de la presión de vapor del hielo (Barreto, 1986).

Temperatura. - La temperatura en la liofilización está limitada a la temperatura que se derrite el hielo del material biológico, sin embargo el operador del liofilizador puede controlar indirectamente la fuente de calor para controlar que la temperatura de la superficie no deteriore el producto, ya que la temperatura de la superficie de secado

depende de la cantidad de calor aplicado, la velocidad de sublimación y la efectividad de remoción de vapor (Barreto, 1986).

El efecto de la temperatura de las placas de un liofilizador puede influir en la cinética de rehidratación del producto final en polvo, si la temperatura de las placas disminuye se logra el aumento de la velocidad de rehidratación del producto en polvo (Arriola *et al.*, 2006).

Cuando la temperatura aumenta sin tener en cuenta el tipo de material biológico a liofilizar, puede crearse una capa seca superficial y evitar en flujo de vapor al exterior, por esta razón los tejidos internos forman una superficie esponjosa, lo que se llama colapso (Barbosa, 2000).

2.4 VIDA ÚTIL

Un alimento es un sistema fisicoquímico y biológico activo, que hace que su calidad tenga un estado dinámico que se mueve hacia niveles más bajos respecto al tiempo, donde va disminuyendo sus propiedades sensoriales y de seguridad, a este periodo de tiempo se le llama vida útil o de anaquel de alimento (García *et al.*, 2011).

Los productos liofilizados son sumamente susceptibles a cambios físicos y químicos si no están provistos de una adecuada protección. Una de las reacciones que limita el tiempo de vida útil en este tipo de productos es la aparición de un color marrón debido a una acción no enzimática que trae consigo un detrimento en las propiedades nutritivas como la cantidad de ácido ascórbico disponible. El método principal para evitar este tipo de reacción es secar hasta porcentajes de humedad muy bajos determinado por el producto y consideraciones económicas. La remoción total de agua al extremo de tener la concentración de agua menor que al nivel correspondiente a la

capa monomolecular, acelera otro tipo de reacciones como la oxidación de lípidos. (Barreto, 1986).

2.4.1 Metodologías para determinar la vida útil de alimentos

a) Determinación directa (Condiciones normales). Es uno de los más usados, implica almacenar el producto bajo condiciones preseleccionadas. Por un periodo de tiempo más largo que la vida útil prevista. Monitorear periódicamente en intervalos regulares de tiempo.

b) Métodos acelerados (Condiciones de abuso). Estos estudios se realizan sometiendo al alimento a condiciones de almacenamiento que aceleran las reacciones de deterioro, las cuales pueden ser temperatura, presiones parciales de oxígeno y contenidos de humedad altos. El seguimiento del comportamiento del alimento a las temperaturas seleccionadas, se realiza utilizando parámetros Fisicoquímicos característicos para cada alimento, coadyuvados por pruebas microbiológicas o sensoriales correspondientes a cada caso. Mediante modelos matemáticos que describan el efecto de la condición seleccionada, se estima la durabilidad en las condiciones normales de almacenamiento.

c) Métodos basados en cinética de reacciones. Es necesario conocer las diferentes reacciones que causan degradación de los alimentos para desarrollar procedimientos específicos para su vida útil, (Casp y Abril, 1999).

c.1) Orden de la Reacción. La pérdida de calidad (deterioro) puede ser descrita mediante modelos matemáticos.

Labuza (1999), establece la siguiente ecuación para determinar el orden de reacción de los alimentos:

$$\pm \frac{d[C]}{d[t]} = kC^n$$

Donde: C = características del alimento (parámetro químico, físico, microbiológico o sensorial); n = orden de la reacción para el componente C; k = constante específica de velocidad; \pm = aumento de una característica indeseable (+) (ejemplo, valor de peróxido) y (-) pérdida de una característica deseable (ejemplo, el sabor).

Las ecuaciones de velocidad que permiten resolver analíticamente la expresión de la concentración de C están en función del tiempo. La forma de estas funciones para diferentes órdenes de reacción se muestra en la tabla 2.

Tabla 2: Ecuaciones para los parámetros de calidad en función del tiempo para diferente orden de reacción.

Orden de reacción (n)	Ecuación para C (-) (pérdida de una característica deseable de calidad)	Ecuación para C (+) (aumento de una característica indeseable)
0	$C_0 - C = kt$	$C - C_0 = kt$
1	$\ln(C_0/C) = kt$	$\ln(C/C_0) = kt$
$n \neq 1$	$1/C^{n-1} - 1/C_0^{n-1} = (n-1) kt$	$1/C_0^{n-1} - 1/C^{n-1} = (n-1) kt$

Fuente: Taoukis et al. (1997)

Para determinar el orden de reacción aparente se asume valores diferentes de n (0, 1 y más) y se prueba con un gráfico o un ajuste lineal a las ecuaciones correspondientes (Tabla 2) de los datos experimentales. Si el experimento se ha llevado a cabo a por lo

menos 50% de conversión y preferentemente 75%, es normalmente fácil determinar qué orden de la reacción dá los mejores ajustes, o gráficamente o usando la bondad estadística de criterio del ajuste. El coeficiente de determinación (R^2) de la regresión lineal es en la mayoría de los casos un criterio suficiente. La mayoría de las reacciones del alimento que se han estudiado se ha caracterizado como pseudo-ceros (velocidad constante de deterioración) o primer orden (velocidad exponencial de deterioración).

Reacción de orden cero. Menciona Casp y Abril (1999), que una disminución lineal del atributo implica que su variación con respecto al tiempo es constante, y que, por lo tanto, la pérdida de dicho atributo no depende de su concentración. La relación lineal entre atributo y tiempo se obtiene cuando la reacción es de orden cero y Según Morales (2006), cuando la desaparición del reactante no depende de su concentración es reacción de orden cero.

Reacción de primer orden. Según Casp y Abril (1999), en esta reacción el atributo de calidad, disminuye de forma exponencial, durante el periodo de almacenamiento. En este caso el ritmo de pérdidas del atributo de calidad depende de la cantidad que queda del mismo, y esto implica que a medida que el tiempo avanza y el atributo de calidad disminuye la velocidad de reacción es cada vez menor. Por su parte Morales (2006), indica que cuando la velocidad de reacción depende de la concentración del reactante ésta es de primer orden.

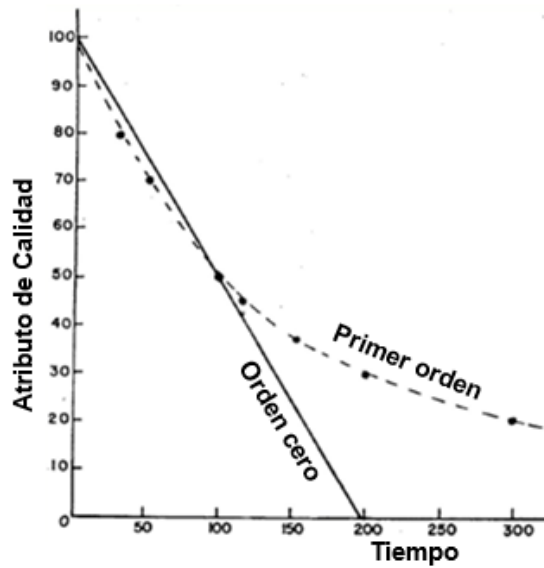


Figura 4: Orden de reacción.

Fuente: Casp y Abril, (1999).

c.2) Efecto de la temperatura. Morales (2006), indica que es un factor importante sobre las velocidades de reacción durante el procesamiento de alimentos.

Además Casp y Abril (1999), señalan que la temperatura, aparte de afectar fuertemente a las constantes de velocidad de las reacciones, es el único factor que, la mayoría de las veces, le es impuesto externamente al alimento y no puede ser controlado por un envase apropiado. La influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad de reacción es un proceso elemental, se puede describir utilizando la ecuación desarrollada por Svante Arrhenius, en 1889:

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

Donde: k es la constante específica de velocidad; A es el factor pre-exponencial; Ea energía de activación de la reacción; R constante universal de los gases (8,314 joule/mol-⁰K ó 1,986 cal/mol-⁰K); T temperatura en ⁰K (⁰C + 273,15⁰K).

c.3) Valor Q₁₀. Señala Casp y Abril (1999), que en el estudio de vida útil, otro parámetro que se utiliza a menudo para describir la relación entre la temperatura y la velocidad de reacción es el factor Q₁₀.

Morales (2006), indica que el valor Q₁₀ es el número de veces que la velocidad de una reacción cambia con una variación de la temperatura en 10 °C., y según Velásquez (2007), es una medida de la sensibilidad de la reacción a un cambio de temperatura de 10 grados Celsius y Badui (1999), menciona que el término Q₁₀ se usa para medir el efecto de la T° en la velocidad de reacción; se expresa como una relación de 2 velocidades a 2 temperaturas como una diferencia de 10°C entre ellos.

Labuza citado por Fenemma (2000), indica que los alimentos deshidratados tienen valores de Q₁₀ que oscilan desde 1,5 a 10.

Casp y Abril (1999), lo definen como:

$$Q_{10} = \frac{K_{T+10}}{K_T} \dots\dots\dots (4)$$

Donde:

K_T: Constante de velocidad de reacción a la temperatura T.

K_{T+10}: Constante de velocidad de reacción a la temperatura T + 10°C.

Alude Casp y Abril (1999), que para una reacción de orden cero, la vida útil y la constante de velocidad de reacción son inversamente proporcionales, por lo tanto la ecuación se puede escribir.

Vida útil a Tref (°C) = t_0

$$t_u = t_0 e^{-a(T-T_{ref})} \dots\dots (5)$$

Siendo:

t_0 : vida útil a Tref (°C)

t_u : vida útil a T (°C)

$$Q_{10} = e^{10a} \quad \text{ó} \quad a = (\ln Q_{10})/10 \quad \dots\dots (6)$$

Si se conoce el valor Q_{10} de la reacción que se está considerando, se podrá calcular la pendiente de la recta y así establecer cuál será la vida útil a cualquier temperatura. Este sistema es interesante cuando se emplean test de vida útil acelerada, trabajando a temperaturas altas para que los tiempos de las experiencias sean más cortos. Una vez obtenidos los valores de vida útil a temperaturas altas, se podrá conocer la vida media a cualquier temperatura (Casp y Abril, 1999).

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Biotecnología Agroindustrial, Laboratorio de Investigación y Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, se desarrolló de setiembre del 2017 a mayo del 2018.

3.1 MATERIALES

3.1.1 Materia prima

Se empleó 10 kg de frutos de carambola (*Averrhoa carambola* L.) con estado de madurez II (verde-amarillo), provenientes del Valle de los Ríos Apurímac, Ene y Mantaro (VRAEM). La fruta se transportó a la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, sin tener en cuenta condiciones especiales de transporte.

Para las pruebas experimentales, los frutos se seleccionaron de tamaño adecuado y uniforme, libres de daños mecánicos y/o fitopatológicos.



Figura 5: Carambolas, utilizadas en la investigación

3.1.2 Materiales de envase

- ✓ Alupol (polietileno aluminizado) (E1).
- ✓ Polietileno de alta densidad (E2).

3.1.3 Reactivos

- ✓ Ácido ascórbico.
- ✓ Ácido oxálico.
- ✓ 2-6 Diclorofenolindofenol.
- ✓ Fenolftaleína al 1%.
- ✓ Agua destilada.
- ✓ Hidróxido de sodio 0.1 N.

3.1.4 Materiales de laboratorio y otros

Se utilizó: Papel toalla, vasos de precipitados, colador, tubos de ensayo con gradilla, mortero y pilón entre otros

3.1.5 Equipos e instrumentos

- Balanza Analítica, Marca AND HR 200, precisión ± 10 mg.
- Liofilizador, marca LABCONCO, FreeZone de sobremesa de 4,5 litros, bobina colectora vertical de acero inoxidable, sistema de refrigeración sin HCFC / CFC de 1/3 hp para enfriar el colector a -50°C (-58°F), Cámara de secado de acero inoxidable de 10 puertos instalada permanentemente con tapa de acrílico transparente de $\frac{1}{2}$ " de espesor con junta de neopreno, presión de vacío: 0,010-2 mbar dimensiones generales: (47,2 cm x 47 cm x 57,2 cm).
- Determinador de actividad de agua, marca ROTRONIC, Precisión actividad del Agua: $\pm 0,001$ Aw, Ambiente de operación: 0 a 99% RH, de -10°C a 60°C .
- Molino, marca Fritsch Germany, 1 mm, 8000 rpm.
- Espectrofotómetro, Marca: LABOMED, UV-visible.
- Centrifuga, Marca QUIMIS.
- Estufa, Marca MEMMERT. Watts 2400. Fluctuación max. De temp. ± 1
- Licuadora doméstica, marca OSTER.
- pH-Metro, marca THERMO SCIENTIFIC.
- Refractómetro, marca KJOWA.
- Cámara de refrigeración.

3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.2.1 Determinación de humedad

La determinación del contenido de humedad se realizó por el método gravimétrico (AOAC, 2015).



Figura 6: Determinación de humedad

3.2.2 Determinación de la actividad de agua (Aw)

Se realizó por lectura directa en el instrumento ROTRONIC, que consistió en colocar la muestra en el compartimiento respectivo (AOAC, 2015).



Figura 7: Determinación de Aw del producto

3.2.3 Determinación de vitamina C

Para la determinación de la vitamina C, se empleó el método espectrofotométrico propuesto por el departamento de Agricultura de Canadá, basado en la reducción del

colorante 2-6 Diclorofenolindofenol por efecto de la solución del ácido ascórbico en ácido oxálico (Nielsen, 2008). (Ver anexo 1).



Figura 8: Determinación de vitamina C

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La investigación es del tipo experimental en la que se ha manipulado el tipo de acondicionamiento de la carambola para liofilizarla y luego se evaluó su efecto en las propiedades fisicoquímicas y vida útil, explicándolo mediante el método deductivo – inductivo y comparativo.

3.3.1 Diseño de la investigación

En la figura 9 se muestra el diagrama de bloque cualitativo que se empleó para acondicionar la fruta para el secado por liofilización.

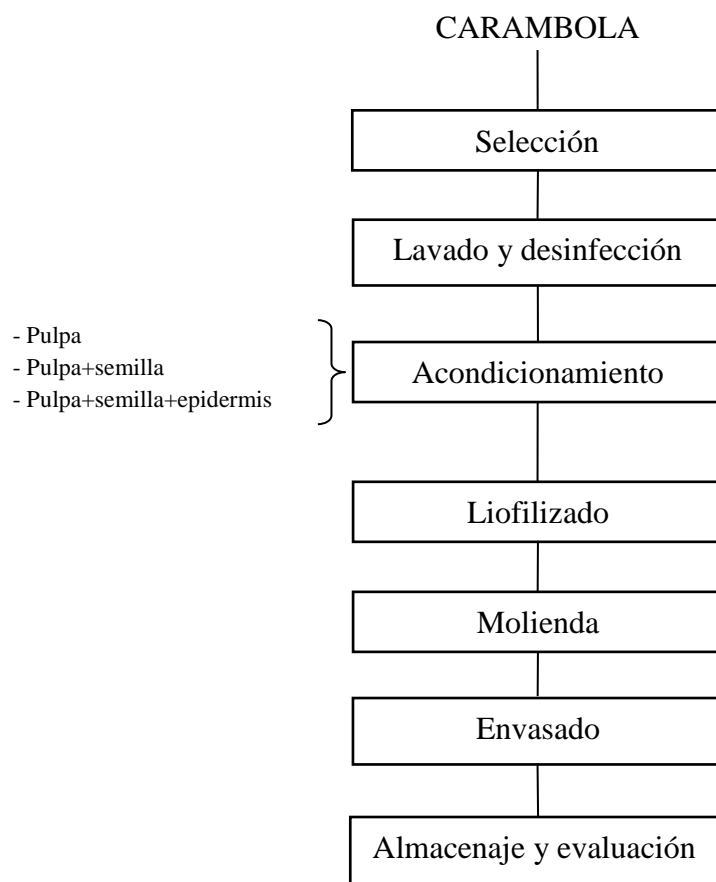


Figura 9: Diagrama de bloque del acondicionamiento de carambola para el proceso de liofilizado.

3.3.2 Selección

Las frutas se seleccionaron de tamaño adecuado y uniforme, libres de daños mecánicos y/o fitopatológicos.

3.3.3 Lavado y desinfectado

La fruta se lavó y se desinfectó con hipoclorito de sodio al 200 ppm, por inmersión de 5 minutos y se secó con toalla absorbente.

3.3.4 Acondicionamiento de la fruta.

La carambola se acondicionó en tres formas.

- Solo pulpa (p)
- Pulpa-semilla (p + s)
- pulpa-semilla-epidermis (p + s + e). las frutas de la carambola fueron cortadas cuidadosamente en rodajas de 5,0 mm,

Para realizar este procedimiento la muestra fue dividido en dos lotes un lote se dejó en fresco y el otro se procedió a liofilizar debidamente acondicionada, para luego realizar la determinación de las propiedades fisicoquímicas, posteriormente en ambos casos.

3.3.5 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la fruta fresca de carambola (*Averrhoa carambola* L.), acondicionada.

Se tomaron muestras de fruta fresca de carambola (*Averrhoa carambola* L.), acondicionada, se prepararon y se determinó; el contenido de humedad por el método AOAC, (1995), la actividad de agua por el método AOAC, (1995) y la concentración de ácido ascórbico empleando el método de Pearson, (1978).

3.3.6 Liofilizado

La carambola acondicionada bajo las tres formas; pulpa (p), pulpa + semilla (p+s) y pulpa + semilla + epidermis (p+s+e) (Según recomendación de Ayala *et al.*, 2010), se sometió a liofilizado en el equipo Liofilizador LABCONCO del laboratorio de investigación de la Facultad de Ingeniería Química y Metalurgia, con los siguientes parámetros constantes:

- Densidad de carga (mL) : 300
- Temperatura de congelación (°C) : -38 ± 2
- Temperatura del condensador (°C) : -50

La etapa de congelación se realizó en el congelador del liofilizador durante 2 horas, tiempo para alcanzar la temperatura de -38 ± 2 , en la zona de congelación hubo una fase llamada zona eutéctica (-2 a -10°C) fenómeno que siempre precede a la cristalización.

Una vez congelada la muestra se inició el proceso de sublimación, mediante la acción del vacío en el compartimiento del Liofilizador ($3,0 \pm 0,7$ Pa) y el aumento de la temperatura en el sistema (-15°C), este aumento debe ser tal que sirva de fuerza impulsora a la sublimación rápida, pero a la vez no derrita el hielo; conforme el hielo sublima va dejando estructuras porosas donde el vapor de agua fluye con facilidad, cuando la fase hielo empieza a disminuir el efecto de enfriamiento de la sublimación se reduce y entonces la capa de producto seco empieza a elevar su temperatura, es ahí donde se puede afirmar que la sublimación de los cristales de hielo termina cuando ya no existe fase hielo y entonces la gradiente de temperatura del sistema y la muestra se incrementa notablemente debido a que no se retira calor de sublimación, esta etapa duró aproximadamente 6 horas.

El final de la sublimación corresponde al momento en que inicia el aumento espontáneo de la temperatura de la muestra, es entonces donde se debe aumentar la temperatura del sistema hasta 40°C (temperatura máxima del sistema de liofilización). En la etapa de desorción el proceso de secado es dominado por la pérdida de agua fuertemente ligada por efecto del fenómeno de difusión, desde el

interior de la muestra seca hacia la estructura porosa que se formó al sublimar los cristales de hielo, esta etapa duró aproximadamente 4 horas. Es ahí donde se da por terminado el proceso de secado por liofilización.

3.3.7 Molienda

Se molieron las muestras liofilizadas (Fritsch Germany) hasta obtener un tamaño de partícula aproximado de 50 μm .

3.3.8 Envasado

Las muestras molidas se envasaron en dos tipos de empaques alupol (E1) y polietileno de alta densidad (E2) para su almacenamiento.

3.3.9 Almacenaje

Las muestras envasadas se almacenaron a temperaturas de 20°C; 25°C y 30°C durante 42 días y las evaluaciones se realizaron cada 7 días.

3.3.10 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de la fruta de carambola (*Averrhoa carambola L.*), liofilizada en polvo.

El producto liofilizado de los tres tratamientos (p), (p+s) y (p+s+e) se redujeron de tamaño de partícula hasta aproximadamente 50 μm , y se almacenaron en envases sellados de alupol a temperatura ambiente hasta su análisis, se determinó el contenido de humedad por el método de secado, su actividad de agua por el método de medida directa (Método ROTRONIC), la concentración de ácido ascórbico por el

método espectrofotométrico en el que el ácido ascórbico se reduce por acción del 2,6 diclorofenolindofenol en presencia de ácido oxálico.

3.3.11 Determinación de las propiedades de solubilidad y capacidad de rehidratación del polvo liofilizado de carambola.

A los productos molidos de los tratamientos de (p), (p+s) y (p+s+e), se determinaron las propiedades de solubilidad y capacidad de rehidratación.

La solubilidad utilizando el método de Eastman y Moore (1984), donde se mezcló cuidadosamente 1 g de polvo (base seca) (m_1) proveniente de cada uno de los tratamientos, con 100 ml de agua destilada a 30°C. La mezcla se agitó por 5 minutos. La suspensión se colocó en un tubo de ensayo de centrífuga y se centrifugó a 300 rpm durante 5 minutos. Alícuotas de 25 ml del líquido sobrenadante, se colocaron en placas Petri (previamente pesadas y secas) y luego se colocaron, en una estufa a 100°C durante 5 horas. Los sólidos recuperados se pesaron después del secado (m_2) y se calculó el porcentaje de solubilidad por diferencia de pesos con la ecuación 1.

$$\text{Solubilidad en agua (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

La capacidad de rehidratación se determinó mediante, una modificación al método de Arriola *et al*, (2006), se tomó 1 g de muestra de cada tratamiento y se colocó en un embudo de base plana con filtro de 45 micras de porosidad, previamente pesado. Se colocó el sistema de filtración en un vaso de precipitados con 200 ml de agua destilada a 25°C (sin agitación) inicialmente por 10 minutos. El filtro se retiró y se colocó en una rejilla para drenar el agua, el filtro se secó con un paño desechable

para retirar el exceso de agua de las paredes y luego pesado. El agua ganada se calculó por diferencia de pesos. Adicionalmente, se midió la cinética de rehidratación, para lo cual se repitió el mismo procedimiento, sometiendo el filtro dentro del vaso de precipitado por 10; 30; 50; 70 y 90 min. La rehidratación se calculó mediante la ecuación 2, y con los datos de rehidratación en función del tiempo se construyó la curva de cinética de rehidratación de agua.

$$\text{Rehidratación} = \frac{\text{contenido de agua absorbida (g)}}{\text{masa de la muestra húmeda (g m. h.)}} \dots\dots\dots (8)$$

3.3.12 Evaluación de la vida útil de pulpa de carambola (*Averrhoa carambola* L.), liofilizada en polvo en almacenamiento.

El producto liofilizado molido, obtenido del tratamiento (pulpa), se envasó en dos tipos de envase (Alupol y polietileno de alta densidad) y se almacenó a tres temperaturas 20°C; 25°C y 30°C; luego cada 7 días hasta el día 42 se determinaron, el contenido de humedad, actividad de agua, y solubilidad, con las que se construyeron gráficos y se realizó una regresión lineal para determinar el orden de reacción.

Las cinéticas fueron ajustados a modelos cinéticos. La regresión lineal fue aplicada para cada orden de reacción que se obtuvo y se tomó en cuenta el coeficiente más cercano a 1. La pendiente fue la constante específica de velocidad (k). (Tabla 3).

Tabla 3: Ecuaciones para los parámetros de calidad en función del tiempo para diferente orden de reacción.

Orden de reacción n	Ecuación para C (-) (pérdida de una característica deseable de calidad)	Ecuación para C (+) (aumento de una característica indeseable)
0	$C_0 - C = kt$	$C - C_0 = kt$
1	$\ln(C_0/C) = kt$	$\ln(C/C_0) = kt$
$n \neq 1$	$1/C^{n-1} - 1/C_0^{n-1} = (n-1) kt$	$1/C_0^{n-1} - 1/C^{n-1} = (n-1) kt$

Fuente: Taoukis et al. (1997)

La variable que muestra orden de reacción cero se utilizó para determinar la energía de activación (Ea) por medio de la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \dots\dots\dots (9)$$

Donde: k es la constante específica de velocidad; A es el factor pre-exponencial; Ea energía de activación de la reacción; R constante universal de los gases (8,314 joule/mol-⁰K ó 1,986 cal/mol-⁰K); T temperatura en ⁰K (⁰C + 273,15⁰K).

El tiempo de vida útil fue determinado con la siguiente ecuación.

$$t = \frac{(C - C_0)}{k} \dots\dots\dots (10)$$

Donde: C es el valor del factor para productos deshidratados; C₀ es el valor inicial del factor y k es la constante específica de velocidad.

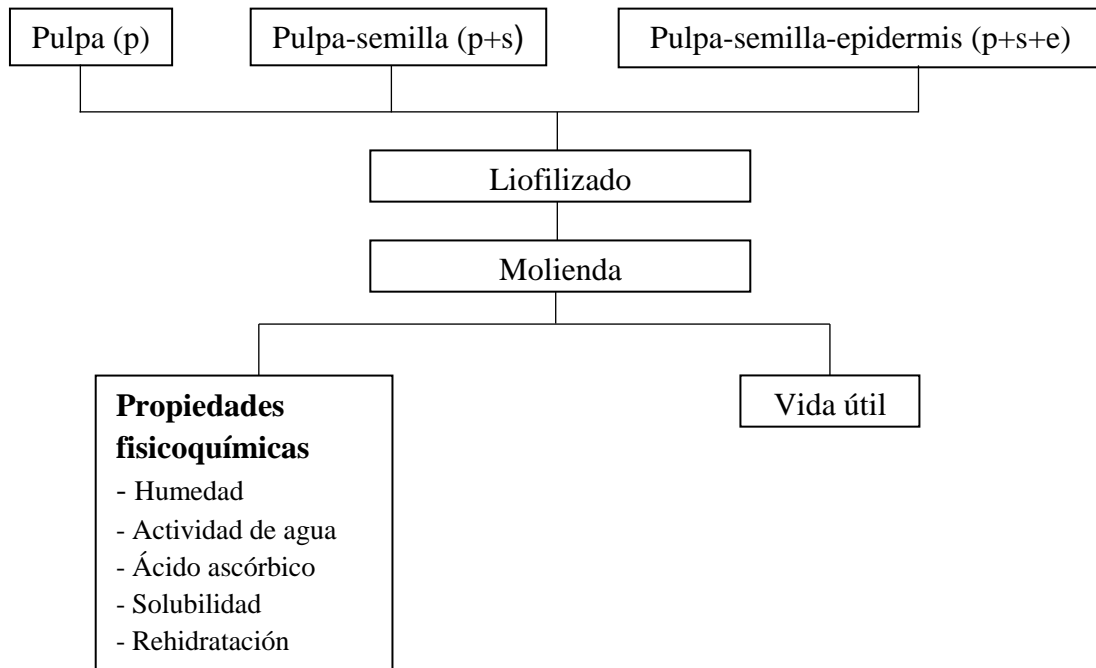


Figura 10: Diseño experimental para la evaluación del efecto de la liofilización en las propiedades fisicoquímicas y vida útil de la carambola en polvo.

3.3.13 Diseño estadístico

Se utilizó un diseño unifactorial (componentes en el polvo de carambola liofilizada), con tres niveles: pulpa, (pulpa+semillas) y (pulpa+semillas+epidermis). Las variables respuesta fueron, el contenido de humedad, la actividad de agua, el contenido de vitamina C, la solubilidad y la capacidad de rehidratación. Los resultados se analizaron mediante ANVA. Los tratamientos se realizaron por triplicado. Para establecer diferencias significativas entre medias se aplicó la prueba de Tukey con una probabilidad de $p < 0,05$. Los tratamientos se compararon con pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis, frescos. Los datos de contenido de humedad, actividad de agua y solubilidad se analizaron a través del software SPSS V 20.0.

Para el análisis estadístico del tiempo de vida útil de la muestra pulpa (p) se utilizó un diseño de factores 2x3 (dos tipos de empaque y tres temperaturas). Los resultados se analizaron mediante ANOVA de un modelo general lineal. Los datos se analizaron con el paquete estadístico SPSS versión 20.0.

VARIABLES E INDICADORES

a. Variable independiente

Tipo de acondicionamiento de la carambola

- ✓ Pulpa (p)
- ✓ Pulpa + semilla (p + s)
- ✓ Pulpa + semilla + epidermis (p + s + e)

b. Variables dependientes

- **Propiedades fisicoquímicas.**

Indicadores

- Humedad [%]
- Actividad de agua
- Concentración de vitamina C [mg/100 ml]
- Solubilidad en agua [%]
- Capacidad de rehidratación [g agua/g m.h.]

- **Vida útil**

Indicadores

- Humedad [%]
- Actividad de agua
- Solubilidad [%]

Tabla 4: Factores y niveles de estudio planteado, para propiedades fisicoquímicas y vida útil de carambola.

Factores	Niveles
Empaque	E1: Alupol
	E2: Polietileno de alta densidad
Temperatura	20°C
	25°C
	30°C
Tratamientos	Pulpa (p)
	Pulpa+semilla (p+s)
	Pulpa+semilla+epidermis (p+s+e)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA CARAMBOLA

Los frutos de carambola, de la variedad aperada comprados en el mercado Nery García Zárate provenientes del VRAEM (Vale del Río Apurímac Ene y Mantaro) debidamente seleccionados de forma visual en base a tamaño, forma, color y grado de madurez; presentaron las siguientes características fisicoquímicas, las que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5: Composición fisicoquímica promedio de los componentes de la carambola

Característica fisicoquímica	Pulpa	Epidermis	Semillas
Sólidos solubles (°brix)	8,12	0,5	0,8
Acidez titulable (ácido cítrico) (%)	0,86	0,06	0,09
pH	2,45	4,21	4,93
Vitamina C (mg/ 100 g)	23,59	1,39	2,13

Se determinó que la concentración de vitamina C es similar a lo reportado por Tello *et al.*, (2002) quienes obtuvieron valores de 23 mg/ 100 g en la pulpa de carambola. El contenido de vitamina C de la pulpa de carambola le da propiedades a la fruta a utilizar en formulaciones que se requieren aumentar este micronutriente. Solís (2010) reportó valores de 10,20 °brix y acidez titulable de 0,23%. Tello *et al.*, (2002) reportó valores de pH de 2,16, 7,20°brix y acidez titulable de 0,72%. El contenido de pH y acidez titulable son similares a lo reportado por Tello *et al.*, (2002) y Solís (2010). Estas características de la carambola es un indicativo de una fruta ácida, lo cual representa su principal bondad para darle valor agregado.

4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA CARAMBOLA (*averrhoa carambola* L.) LIOFILIZADA.

4.2.1 Evaluación de la humedad de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada.

En la tabla 6 se muestra el contenido de humedad de la carambola fresca y del polvo liofilizado de los tratamientos en estudio.

Tabla 6: Valores de humedad de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Muestras	Humedad producto fresco (%)	Humedad producto liofilizado (%)
Pulpa (p)	88,73 a	4,68 b
Pulpa+semillas (p+s)	87,46 a	3,87 b
Pulpa+semillas+epidermis (p+s+e)	85,69 a	3,26 b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. (Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%)

De la tabla 6 los valores de humedad de los productos frescos de carambola estuvieron en el rango de 85,69% a 88,73%, valores similares encontraron Tello *et al.*, (2002) y Solís (2010). En los tratamientos de carambola liofilizada, el ANVA (Tabla 7) determinó que no existen diferencias estadísticas significativas entre los valores de humedad de la (p), (p+s) y (p+s+e) liofilizados ($p < 0,05$), en tanto los valores de humedad del liofilizado tuvo efectos estadísticos significativos comparados con los tratamientos frescos.

Tabla 7: ANVA para la humedad de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Muestras	4,980	2	2,490	7,146	0,123
Producto	10422,501	1	10422,501	29909,606	0,000
Error	0,697	2	0,348		
Total	22912,548	6			
Total corregida	10428,178	5			

4.2.2 Evaluación de la actividad de agua de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada.

En la tabla 8 se muestra los valores de actividad de agua de la carambola fresca y del polvo liofilizado de los tratamientos en estudio.

Tabla 8: Valores de actividad de agua de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Muestras	Producto fresco	Polvo liofilizado
Pulpa (p)	0,862 a	0,267 b
Pulpa+semillas (p+s)	0,859 a	0,223 b
Pulpa+semillas+epidermis (p+s+e)	0,855 a	0,241 b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
(Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%)

El liofilizado obtenido corresponden a productos deshidratados según su valor de actividad de agua, las que fueron inferiores a 0,267. La estabilidad de un producto se puede alcanzar cuando la A_w fluctúa entre 0,2 y 0,4, que corresponde a la humedad de capa monomolecular y con ella se logra la conservación en condiciones ambientales definidas, ya que limitan el crecimiento de microorganismos y las reacciones oxidativas, hidrolíticas y enzimáticas, alargando la vida útil del producto (Caicedo, 2010).

Tabla 9: ANVA para la actividad de agua (A_w) de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Muestras	0,001	2	0,000	1,383	0,420
Producto	0,567	1	0,567	2695,190	0,000
Error	0,000	2	0,000		
Total	2,391	6			
Total corregida	0,568	5			

Según el ANVA de la tabla 9 se observa que no hay diferencias significativas entre los

valores de A_w de los tratamientos liofilizados ($p < 0,05$) y si habiendo significancia estadística de la liofilización sobre la A_w de productos frescos.

Ayala *et al.*, (2010) refiere que la liofilización es un método adecuado para la conservación de alimentos, ya que se logra reducir la actividad de agua por debajo de 0,4.

4.2.3 Evaluación de la vitamina C de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada.

En la tabla 10 se muestra los valores de vitamina C de la carambola fresca y del polvo liofilizado de los tratamientos en estudio.

Tabla 10: Valores de vitamina C de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Muestras	Producto fresco (mg/100g)	Polvo liofilizado (mg/100g)
Pulpa (p)	23,59 a	22,16 b
Pulpa+semillas (p+s)	23,01 b	20,24 c
Pulpa+semillas+epidermis (p+s+e)	28,37 d	18,56 e

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
(Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%)

Los valores reportados de vitamina C en pulpa de carambola fue similar a lo reportado por Tello *et al.*, (2002) y Solís (2010), y valores muy altos encontró Oliveira (2014) cuyo valor ascendió a 62,22 mg/ 100 gramos de muestra. Como se observa la tabla 10 el mayor contenido de vitamina C de carambola fue en (p+s+e), esto se puede

deber que al preparar la muestra el tejido estuvo intacto, que fue en rodajas, lo que proporciona menor degradación de la vitamina C (Ayala, 2010). Además, el mismo autor refiere que la epidermis de las frutas tiene mayor capacidad antioxidante.

La acción antioxidante de los polifenoles presentes en las frutas íntegras es bastante conocida en relación con su capacidad para secuestrar especies reactivas de oxígeno (Pereira *et al*, 2012).

Oliveira (2014) precisa que la presencia de sustancias antioxidantes en el fruto de carambola le hacen relevante en la protección de la reacción del oxígeno en la degradación de vitamina C.

Los porcentajes de retención de vitamina C en el liofilizado de carambola fueron de 93,9% y 87,8% en (p) y (p+s) respectivamente. Para (p+s+e) la retención de este micronutriente fue la más baja (65,42%).

Esta disminución se debe por la degradación que sucede durante la preparación de soluciones, en las que se realizaron las mediciones, donde se observó coloración rojiza característica de la epidermis a coloración marrón, característica de la oxidación de la vitamina C (Turcios y Gordón, 2012).

Los porcentajes de degradación de vitamina C se encuentran dentro de los reportados por Marques *et al.*, (2006). Sin embargo, la epidermis en la muestra (p+s+e) generó una mayor pérdida de vitamina C esto es debido a su inestabilidad en soluciones acuosas aisladas (Marfil *et al.*, 2008), las cuales usamos en las diluciones para la determinación analítica. Por tanto, la muestra (p+s+e) debe ser utilizada como polvo liofilizado, para evitar la degradación de la vitamina C.

Tabla 11: ANVA para la vitamina C (mg/100 g) de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola fresca y de polvos liofilizados

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Muestras	3,531	2	1,765	0,174	0,852
Producto	32,713	1	32,713	3,229	0,214
Error	20,264	2	10,132		
Total	3136,002	6			
Total corregida	56,508	5			

Al observar el ANVA de la tabla 11 se comprueba que no hay diferencias significativas entre los valores de vitamina C de los tratamientos liofilizados y de la liofilización sobre la vitamina C ($p < 0,05$).

Shofian *et al.*, (2011) refieren que el secado por liofilización puede retener la concentración de vitamina C por el tratamiento que se realiza a bajas temperaturas, consecuentemente con la mínima degradación de esta vitamina hidrosoluble.

4.2.4 Evaluación de la solubilidad de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada.

En la tabla 12 se muestra los valores de solubilidad del polvo liofilizado de carambola de los tratamientos en estudio.

Tabla 12: Valores solubilidad de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola liofilizada

Muestras	Solubilidad (%)
Pulpa (p)	35,63 a
Pulpa+semillas (p+s)	32,54 b
Pulpa+semillas+epidermis (p+s+e)	32,09 b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.
(Intervalos de confianza simultáneos de Tukey del 95%)

Los valores de solubilidad de (p), (p+s) y (p+s+e) fue moderada, considerando que la literatura muestra solubilidad de cocona liofilizada de 84,33% (Natividad y Cáceres, 2013) y guanábana liofilizada que estuvo entre 81,5% y 85,8% (Ceballos, 2008). Estos valores obtenidos por los autores mencionados se debieron porque en la deshidratación se utilizó coadyuvantes de secado como maltodextrina, ya que esto ayuda a la formación de sólidos uniformes aumentado el grado de higroscopicidad del producto.

Los valores bajos de solubilidad obtenidos en este trabajo posiblemente se debieron a que en el momento de colocar las muestras liofilizadas en agua mostraron una elevada tensión superficial, lo que no dejó que los sólidos se mojen con facilidad. La baja solubilidad tiene que ver con la composición de la carambola, posee fibra (celulosa, hemicelulosa, ligninas y pectinas) que se presentó en las semilla y epidermis, y estas son insolubles en agua (Badui, 2013).

4.2.5 Evaluación de la rehidratación de pulpa, pulpa-semilla y pulpa-semilla-epidermis de carambola liofilizada.

En la tabla 13 se muestra los valores de rehidratación durante 90 minutos del polvo

líoilizado de carambola de los tratamientos en estudio.

Tabla 13: Valores solubilidad de pulpa, pulpa+semillas y pulpa+semillas+epidermis de carambola liofilizada

Muestras	Rehidratación (g agua/ g.m.h)				
	Tiempo (minutos)				
	10	30	50	70	90
Pulpa (p)	0,703	0,712	0,719	0,72	0,722
Pulpa+semillas (p+s)	0,662	0,691	0,706	0,710	0,723
Pulpa+semillas+epidermis (p+s+e)	0,774	0,778	0,779	0,779	0,780

Los valores de rehidratación alcanzaron humedades en carambola liofilizada 0,774 g agua/g.m.h. para (p+s+e), 0,662 g agua/g.m.h. para (p+s) y 0,703 g agua/g.m.h para (p), lo cual expresa alta rehidratabilidad comparando con los valores de humedad de carambola fresca que fueron: 85,69% para (p+s+e), 87,46% para (p+s) y 88,73% para (p) (Figura 11).

Tabla 14: ANVA para la rehidratación de pulpa, pulpa+semillas y Pulpa+semillas+epidermis de carambola liofilizada

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Tiempo de rehidratación	0,001	4	0,000	0,200	0,933
Error	0,019	10	0,002		
Total	8,025	15			
Total corregida	0,020	14			

Al observar el ANVA de la tabla 14, se desprende que no hubo diferencia estadística significativa ($p < 0,05$) en la capacidad de rehidratación de los tratamientos durante los 90 minutos. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de lo reportado por la literatura en la que indica que la rehidratación de productos liofilizados sucede rápidamente volviéndose constante en el tiempo (Caicedo, 2010).

La rehidratación de las muestras tratadas aumentó ligeramente donde llegó a 0,722 g agua/g.m.h; 0,723 g agua/g.m.h y 0,780 g agua/g.m.h. para (p), (p+s) y (p+s+e) respectivamente a los 90 minutos; esto comprueba que en la liofilización se emplea bajas temperaturas donde los daños térmicos son menores en tanto que los grupos hidrófilos que adsorben agua se ven poco afectados, por lo que pueden retener nuevamente el agua con facilidad (Badui, 2013).

Muchos autores coinciden que la liofilización es un método de secado que logra obtener mejores resultados en rehidratación al ser comparados con otros métodos como osmodeshidratado y secado convencional (Ayala *et al.*, 2010 y Solís, 2010).

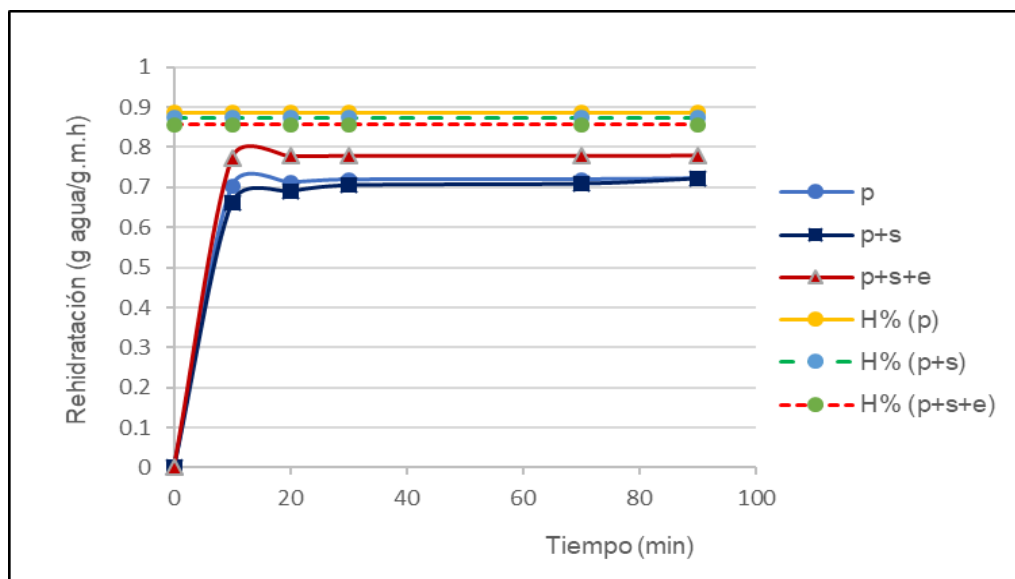


Figura 11: Cinética de rehidratación de pulpa (p), pulpa + semillas (p+s) y pulpa+semillas+epidermis (p+s+e) de carambola liofilizada

4.3 EVALUACIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE PULPA DE CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.), LIOFILIZADA EN ALMACENAMIENTO.

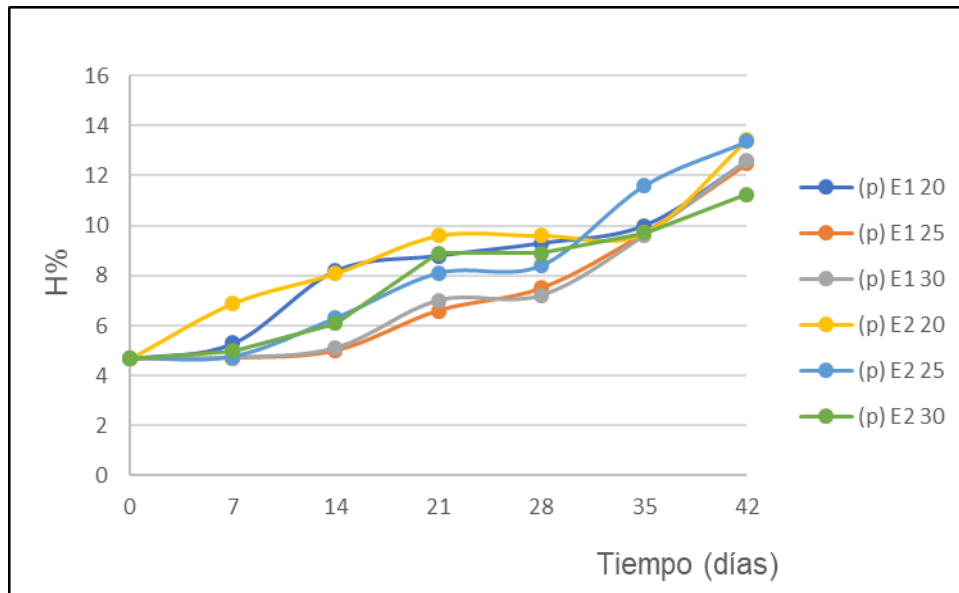
En la evaluación de la vida útil de carambola liofilizada durante el almacenamiento se consideró solamente a la pulpa (p) por presentar mejores características cuando se rehidrata y es más soluble en comparación a p + s y p+s+e (Ver acápites 4.2.4 y 4.2.5), y además por ser un producto más comercial ya que puede ser utilizado como ingrediente en diferentes procesos de la agroindustria alimentaria

4.3.1 Pulpa de carambola liofilizada

➤ Cinética de la humedad (H%)

En la figura 12 se observa que el valor de humedad (H%) de pulpa de carambola (p), envasada en E2 (polietileno de alta densidad) a 20°C ascendió notoriamente de 4,68% de humedad inicial hasta 13,42%(ver anexo 6). Pua *et al.*, (2008) obtuvieron comportamientos similares al evaluar la vida útil para la fruta yaca en polvo envasada en BOPP (polipropileno orientado biaxialmente) almacenada a 28°C y 38°C a 75% HR que presentó un aumento de la humedad. Jaya y Das (2005) al estudiar la vida útil del mango en polvo envasados en alupol y almacenadas a 38°C y 90% HR mostraron el mismo comportamiento del incremento de humedad.

Figura 12: Variación de la humedad (H%) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) durante el almacenaje a 20°C; 25°C y 30°C.



En la gráfica se observa una tendencia constante en el aumento de humedad en las muestras a medida que avanzan los días de almacenaje y aumenta la temperatura, y por medio del análisis de medias se notó diferencias significativas entre las muestras envasadas en E1 y E2, lo cual responde que la migración de vapor de E2 es mayor que de E1 y también influye la humedad relativa del medio (aproximadamente 72%). Se pudo observar que existe una relación entre la humedad y las reacciones de pardeamiento de las muestras.

En la tabla 15 se muestra el ANVA para la humedad en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje.

Tabla 15: ANVA para la humedad en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Empaques	3,824	1	3,824	7,194	0,011
Temperatura	10,497	2	5,248	9,874	0,000
Días	280,621	6	46,770	87,995	0,000
Error	17,008	32	0,532		
Total	2970,673	42			
Total corregida	311,715	41			

Según el ANVA de la tabla 15, se observa que existe diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) para la humedad en los empaques, temperatura y el tiempo de almacenaje. Esto implica que la humedad se vio afectada en el almacenaje por el tipo de empaque utilizado, la temperatura de almacenaje y los días almacenados de la pulpa liofilizada de carambola.

➤ **Cinética de actividad de agua (A_w)**

En la figura 13 se muestra la variación de actividad de agua (A_w) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 y E2 durante el almacenaje por 42 días a las temperaturas de 20°C; 25°C y 30°C.

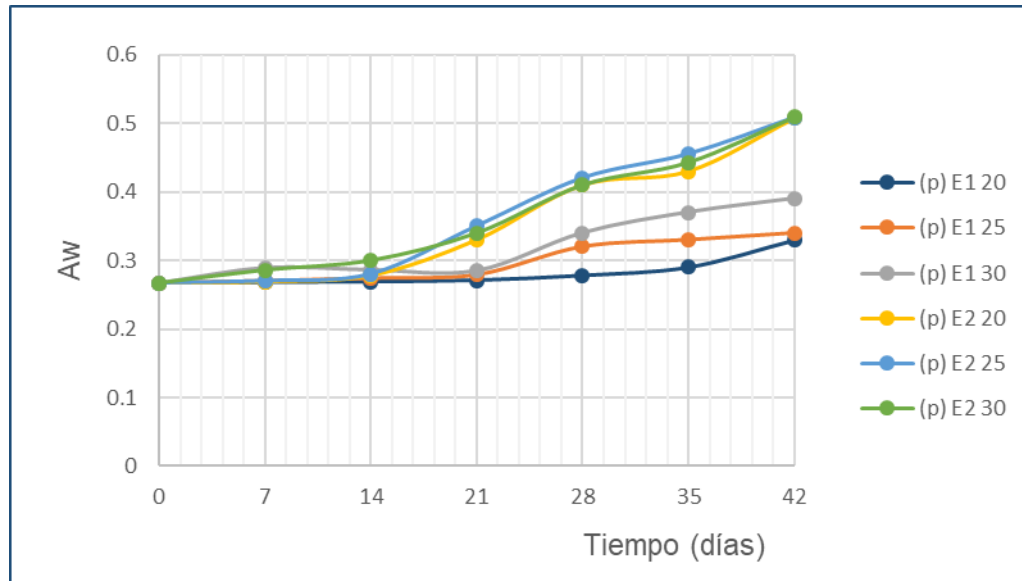


Figura 13: Variación de actividad de agua (A_w) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) durante el almacenaje a 20°C; 25°C y 30°C.

Se puede observar en la figura anterior, las muestras envasadas en E2 (polietileno de alta densidad) a partir del día 28 de almacenaje los valores de A_w fueron superiores a 0,4 (ver anexo 8), esto se debe a la alta migración que presenta este envase E2. Después de este valor de 0,4 de A_w las muestras pueden iniciar reacciones de deterioro como pardeamiento entre otros. Estas reacciones disminuyen la calidad sensorial del producto, y la baja aceptación del consumidor (Rodríguez, 2010). Además, se observa que al utilizar el envase E2 a las tres temperaturas empleadas de almacenaje en el día 42 muestran un resultado similar de A_w y desde el día 21 se observa un comportamiento diferente según el envase.

El aumento de la A_w para los tratamientos y tipos de envase tienen un comportamiento lineal, sin cambios muy pronunciados.

En la tabla 16 se muestra el ANVA para la actividad de agua (A_w) en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje.

Tabla 16: ANVA para la Aw en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Empaques	0,041	1	0,041	32,753	0,000
Temperatura	0,004	2	0,002	1,498	0,239
Días	0,145	6	0,024	19,262	0,000
Error	0,040	32	0,001		
Total	4,816	42			
Total corregida	0,230	41			

Según el ANVA de la tabla 16, se observa que hubo diferencia estadística significativa ($p < 0,05$) para la Aw en los empaques utilizados y el tiempo de almacenaje, en tanto la temperatura aplicada no mostró diferencias significativas. Esto implica que la Aw se vio afectada por el tipo de empaque utilizado y los días de almacenaje de la pulpa liofilizada de carambola.

➤ **Cinética de solubilidad**

En la figura 14 se muestra la variación de solubilidad de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 y E2 durante el almacenaje por 42 días a las temperaturas de 20°C; 25°C y 30°C.

Al observar la figura 14 la solubilidad de la pulpa (p) presentó más estabilidad en las muestras almacenadas a 20°C envasadas en E1 y E2, disminuyendo 4,01 y 4,86 de solubilidad respectivamente, que fueron las muestras que mostraron menor pérdida (ver anexo 6).

Según Pua *et al.*, (2008) la solubilidad es una propiedad intrínseca de los productos secos que se ve afectada por el aumento de humedad.

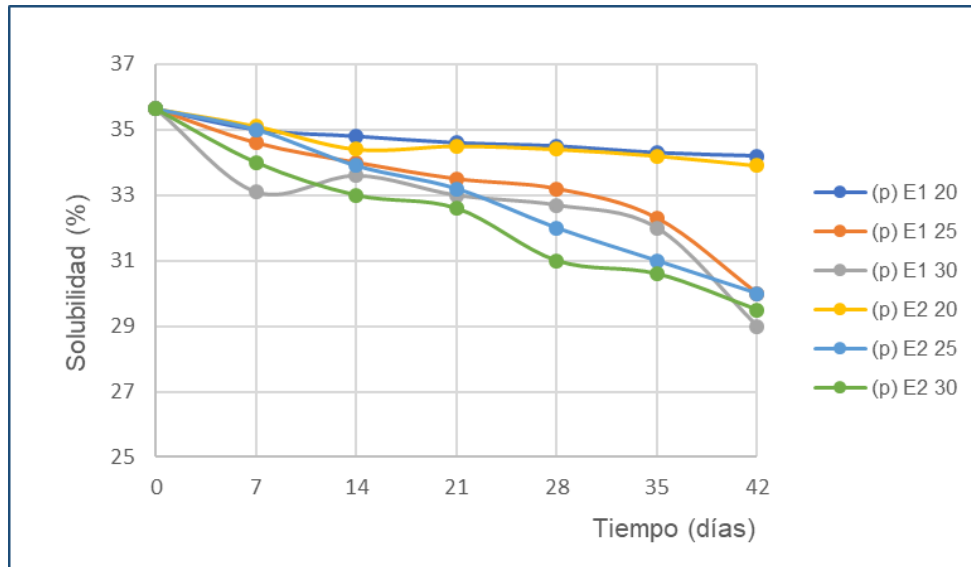


Figura 14: Variación de solubilidad de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) durante el almacenaje a 20°C; 25°C y 30°C.

Estos resultados de solubilidad de pulpa (p) de carambola fueron ligeramente mayores a lo reportado por De Souza *et al.*, (2008) que estudio la solubilidad en tomate en polvo cuyos valores fluctuaron entre 17,65% a 26,73%.

Costa *et al.*, (2013) al estudiar la vida útil de maracuyá deshidratado almacenado a 25°C, comprobaron que la solubilidad descendió durante los 360 días de almacenaje, debido al aumento de la humedad de las muestras la que no fue suficiente para cambiar la higroscopicidad sino promover la cristalización del azúcar.

En la tabla 17 se muestra el ANVA para la solubilidad en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje.

Tabla 17: ANVA para la solubilidad en la vida útil de la pulpa liofilizada de carambola durante el almacenaje

Fuente de variación	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Empaques	0,680	1	0,680	0,878	0,356
Temperatura	31,373	2	15,687	20,241	0,000
Días	74,909	6	12,485	16,110	0,000
Error	24,800	32	0,775		
Total	47100,011	42			
Total corregida	134,200	41			

Según el ANVA de la tabla 17, se observa que hubo diferencia estadística significativa ($p < 0,05$) para la solubilidad en la temperatura y el tiempo de almacenaje, en tanto los empaques utilizados no mostraron diferencias significativas. Esto implica que la solubilidad se vio influenciada por la temperatura y los días de almacenaje de la pulpa liofilizada de carambola.

➤ **Orden de reacción**

En las figuras 15 y 16 se presentan las gráficas correspondientes de A_w en función al tiempo de almacenaje, donde se obtienen las ecuaciones para la pulpa de carambola liofilizada envasada en E1 y E2 a las temperaturas utilizadas.

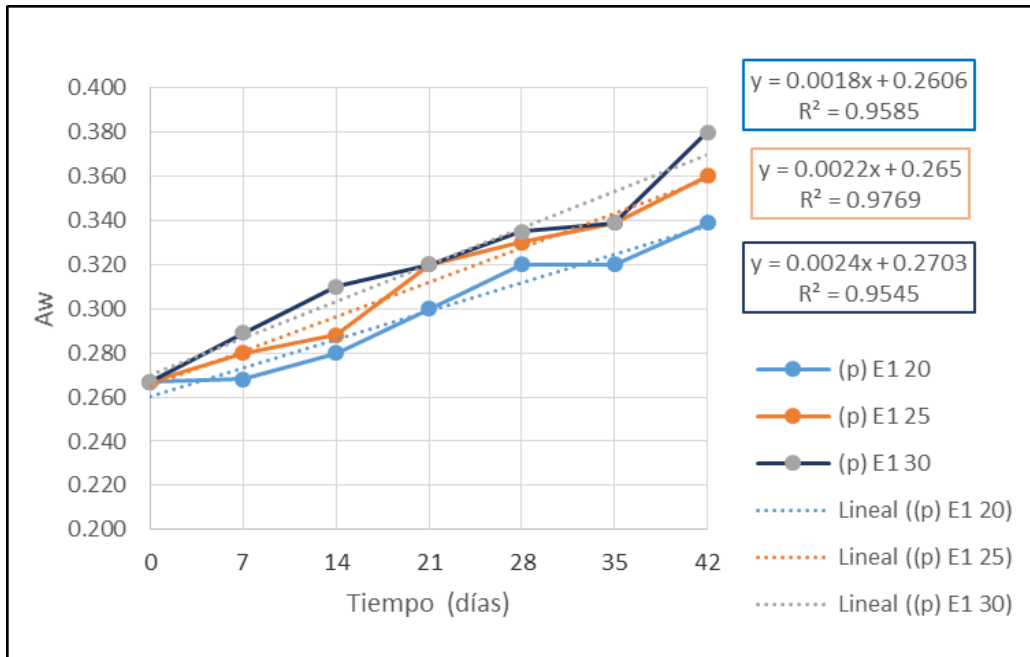


Figura 15: Variación de la Aw en función del tiempo de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) durante el almacenaje a 20°C; 25°C y 30°C.

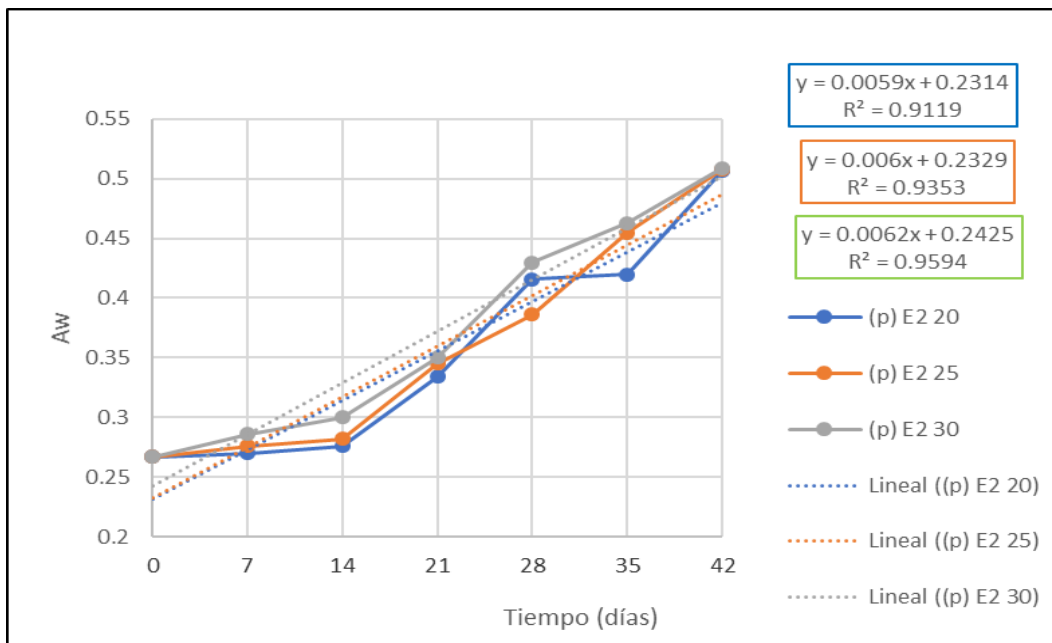


Figura 16: Variación de la Aw en función del tiempo de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E2 (polietileno de alta densidad) durante el almacenaje a 20°C; 25°C y 30°C.

De las figuras 15 y 16 se obtienen los parámetros que se muestran en la tabla 18, donde la cinética de actividad de agua presentó orden de reacción 0 (cero) (ver anexo 7). Se obtuvo reacción de orden cero, porque existe una relación muy próxima al comportamiento de una regresión lineal con orden de correlación (R^2) cercano a 1 (superiores a 0,90), donde los valores de A_w . Aumentan con respecto al tiempo y temperatura de almacenaje. Por ende la estabilidad del producto una vez superada el valor crítico de A_w . de 0,4 (para productos deshidratados), se ve afectada y se inicia el proceso de reacciones de deterioro así mismo, la calidad y aceptabilidad del alimento por el consumidor también se verá afectada de forma negativa.

Casp y Abril (1999), mencionan que el uso de la ecuación de velocidad de orden cero es útil para describir las reacciones como la degradación enzimática, pardeamiento no-enzimático y la oxidación de lípidos que desarrollan sabores rancios en los alimentos.

La pendiente de la gráfica de regresión lineal fue la constante específica de velocidad ("k" expresado en días^{-1}). La cinética de actividad de agua se utilizó para determinar la vida útil porque ésta se refiere a la predicción de la estabilidad de los alimentos, en consecuencia, se tiene en cuenta este parámetro y no la humedad del producto (Badui, 2013).

Tabla 18: Orden de reacción y constante específica de velocidad para las cinéticas de actividad de agua (A_w) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) y almacenada a 20°C; 25°C y 30°C.

Variable	Tipo de envase	T (°C)	Orden de reacción	Constante de velocidad (k) (días ⁻¹)	R ²
A_w	E1	20	n=0	0,0018	0,9585
		25		0,0022	0,9769
		30		0,0024	0,9545
	E2	20	n=0	0,0059	0,9119
		25		0,006	0,9353
		30		0,0062	0,9594

En la tabla 18 se observa que los valores de las constantes de velocidad (k) para la cinética de actividad de agua, envasadas en E1 y E2 mostraron ascenso a medida que aumenta la temperatura de almacenaje. Por tanto, el aumento de la temperatura conllevó un aumento mayor en la cinética de deterioro de la pulpa de carambola liofilizada.

➤ **Factores k y E_a para la actividad de agua (A_w)**

En la figura 17 se presenta la gráfica del comportamiento de la ecuación de Arrhenius para la A_w envasadas en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad).

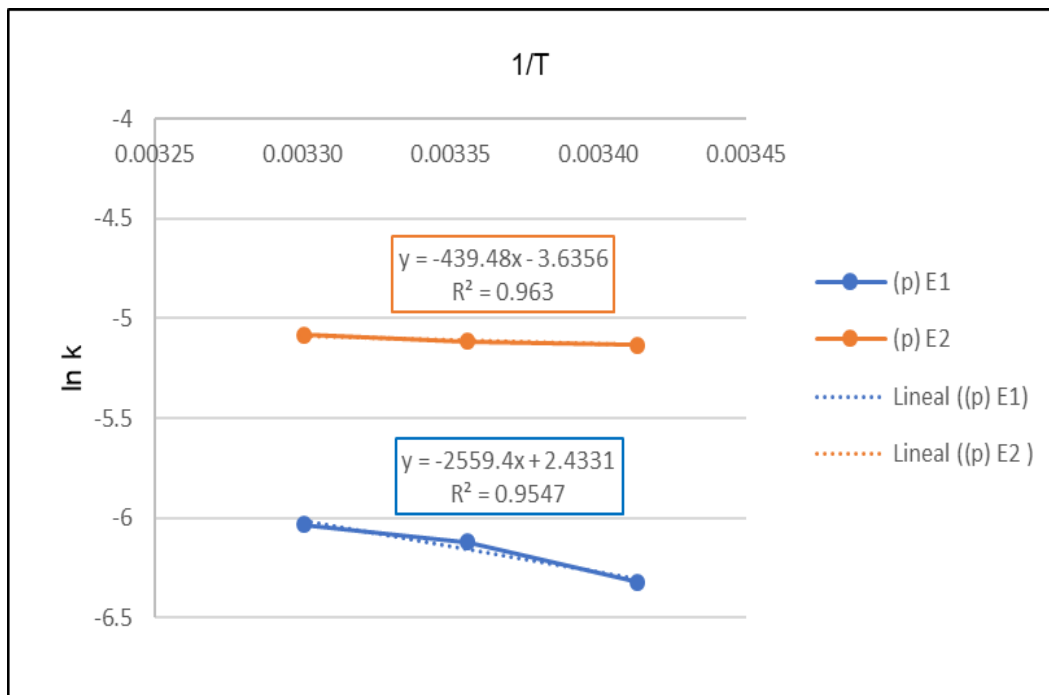


Figura 17: Comportamiento de la ecuación de Arrhenius para A_w de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad)

Para comprobar si la temperatura tuvo efecto sobre la reacción de deterioro, se empleó la ecuación de Arrhenius (ecuación 9 pag.35) a la variación en las constantes específicas de velocidad con la temperatura absoluta, de tal modo que se aplicó el logaritmo natural para linealizar la ecuación (ver anexo 10) y calcular la energía de activación. La cinética de la actividad de agua (A_w) en pulpa de carambola liofilizada (p) respondió al comportamiento de la ecuación de Arrhenius (ver figura 17) debido a que el R^2 fue cercano a 1. En dicha gráfica se observa que E2 mostró un comportamiento casi constante (existe un ligero cambio) en el almacenamiento cuando fue expuesto a las temperaturas de almacenaje empleadas.

Tabla 19: Energía de activación (Ea) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) y almacenada a 20°C; 25°C y 30°C.

Tipo de envase	Ea (Kcal/mol)	Ea (Kj/mol)	R ²
E1 (alupol)	5,08	21,28	0,9547
E2 (polietileno de alta densidad)	0,87	3,65	0,963

La energía de activación es un valor específico para cada producto y cambió con el tipo de envase E1 y E2(ver anexo 10), si la energía que se requiere para dar lugar a la reacción de deterioro sobrepasa la energía de activación de la pulpa liofilizada de carambola (p), entonces efectivamente se inicia el deterioro en el producto (Hal *et al.*, 2012), por consiguiente con (p) envasado en E2 se necesitó menor energía para el inicio del deterioro que (p) envasado en E1.

➤ **Tiempo de vida útil para pulpa de carambola liofilizada (p)**

En la tabla 20 se muestra los valores de tiempo de vida útil de pulpa de carambola liofilizada (p) envasadas en E1 y E2 a las temperaturas de almacenaje empleadas.

Para determinar la vida útil de la pulpa de carambola liofilizada se consideró el valor 0,4 como la actividad de agua crítica, valor que corresponde a los productos deshidratados (Badui, 2013).

La actividad de agua inicial de pulpa de carambola liofilizada (p) fue de 0,267. Se estimó el tiempo de vida útil mediante la ecuación (10) (ver anexo 11), considerando el valor de la constante específica de velocidad, k (días⁻¹).

Tabla 20: Tiempo de vida útil (días) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) en función a la actividad de agua (A_w) con orden de reacción cero.

Tipo de envase	Tiempo de vida útil (días)		
	20°C	25°C	30°C
E1 (alupol)	73,88	66,5	55,42
E2 (polietileno de alta densidad)	22,54	22,17	21,45

La pulpa de carambola liofilizada (p) que presentaron mayor vida útil fueron las envasadas en E1 (alupol), sin embargo, como se almacenaron a 20°C; 25°C y 30°C y conforme aumenta la temperatura de almacenamiento disminuye su estabilidad. Para la pulpa de carambola liofilizada (p) envasada en E2 (polietileno de alta densidad) la vida útil se acortó en más de 3 veces a 20°C que envasado en E1, sin embargo la vida útil se mantuvo casi constante a las temperaturas almacenadas (20°C; 25°C y 30°C).

V. CONCLUSIONES

1. Las características fisicoquímicas de la pulpa (p), semillas (s) y epidermis (e) de carambola variedad aperlada fueron: sólidos solubles (°Brix): (p) 8,12, (s) 0,8, (e) 0,5; acidez titulable (% ácido cítrico): (p) 0,86 (s) 0,09, (e) 0,06; pH: (p) 2,45, (s) 4,93 (e) 4,21 y vitamina C (mg/100g): (p) 23,59, (s) 2,13, (e) 1,39.
2. La liofilización como método de secado de pulpa (p), pulpa+semillas (p+s) y pulpa+semillas +epidermis (p+s+e) de carambola es un buen sistema de conservación debido a que conservan propiedades similares al de la fruta fresca, genera productos muy estables en almacenaje con Aw menores a 0,4, retiene entre 65% a 94% de vitamina C con respecto al producto fresco.
3. El liofilizado de carambola obtenido de (p), (p+s) y (p+s+e) no son adecuados para la formulación de productos que necesitan solubilizarse en agua, pues presentaron baja solubilidad (menores a 35%). Esta baja solubilidad se debió a la presencia de fibra insoluble en agua.
4. La rehidratación es un atributo de calidad relevante para que los productos sean aceptados o no por los consumidores, por lo que el liofilizado de carambola de

(p), (p+s) y (p+s+e) obtenida, son ideales para desarrollar productos que requieran fácil rehidratación, ya que en solo 10 minutos alcanzaron desde 0,703 g agua/g.m.h. hasta 0,774 g agua/g.m.h.

5. La orden de reacción determinado fue de orden cero (0), pues el atributo de calidad (A_w) con respecto al tiempo y temperatura de almacenaje generó una relación directa creciente (próximo a una regresión lineal) y esto influyó en el tiempo de vida útil del producto, ya que cuanto mayor es el tiempo y la temperatura de almacenaje la vida útil fue menor.
6. El envase E1 (alupol) utilizado para pulpa liofilizada de carambola generó el tiempo de vida útil de 73,88 días a 20°C, 66,5 días a 25°C y 55,42 días a 30°C, en cambio envasado en E2 (polietileno de alta densidad) la vida útil fue de 22,54 días a 20°C, 22,17 días a 25°C y 21,45 días a 30°C.

VI. RECOMENDACIONES

1. Realizar estudios de investigación similares con otros productos de la región con potencial agroindustrial.
2. Realizar estudios comparativos entre liofilización y secado convencional a fin de determinar sus propiedades fisicoquímicas y como varía al aplicar estos métodos de secado.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Arriola, E., García, T., Guatemala, G.M., Nungaray, J., González, O., Ruíz, J.C., 2006. Comportamiento del aguacate hass liofilizado durante la operación de rehidratación. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(Su1), pp.51-56.
2. Ayala, A., Serna, L., Mosquera, E., 2010. Liofilización de pitahaya amarilla (*Selenicereus megalanthus*) empleando soluciones de sacarosa. *Revista farmacéutica*, May; 17 (2): 121-127.
3. Badui S., 2013. *Química de los alimentos*. Quinta edición. México.
4. Barbosa, G., Vega, H., 2000. *Deshidratación de alimentos*. Zaragoza, España.: Editorial ACRIBIA, S.A.
5. Barreto, H., 1986. *Liofilización. Un método de secado para alimentos*. Lima, Perú: Instituto Interamericano de ciencias agrícolas de la OEA. Zona Andina.
6. Caicedo, L. 2010. *Determinación del tiempo de vida útil de pitahaya amarilla liofilizada y osmoliofilizada*. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería. Tesis, pp.1-76.
7. Calzada, J. (1980). 143. *Frutales Nativos*, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú.
8. Casp, A., y Abril, J., 1999. *Procesos de conservación de alimentos*. Ediciones Mundi - Prensa. Coedición. España. pp.493.
9. Ceballos, A., Giraldo, G., Orrego, C., 2012. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. *Journal of food engineering*, 111(2), pp. 360-365.

10. Coral H., 2015. Determinación de parámetros tecnológicos para. La conservación de inchicapi Liofilizado, Universidad Nacional de San Martín. Tarapoto. Perú.
11. Costa, J.N., Figueiredo, R.W., de Sousa, P.H., da Costa Gonzaga, M.L., Constant, P.B., Soares, D.J., 2013. Study of the stability of passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) powder from organic farming. *Semina: Ciências Agrárias*, 34(2), pp.705-16.
12. Cuq, B., Rondet, E., Abecassis, J., 2011. Food powders engineering, between knowhow and science: constraints, stakes and opportunities. *Powder technology*, 208(2), pp.244-51.
13. De Sousa, A.S., Borges, S.V., Magalhães, N.F., Ricardo, H.V., Azevedo, A.D, 2008. Spray-dried tomato powder: reconstitution properties and colour. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 1(4), pp.807-14.
14. Eastman, E., Moore, O., 1984. Cold water soluble granular starch for gelled food composition. U.S. (Patent 4465702).
15. Evranuz, E., Sinha, N., Hui, Y., 2011. Drying vegetables: new technology, equipment and examples. In *Handbook of vegetables and vegetable processing*. Jhon Wiley & Sons. pp.299-315.
16. Fennema, O. 2010. *Química de los alimentos*. Tercera edición. Editorial Acribia. Zaragoza. España.
17. García, C., Chacón, G., Molina, M., 2011. Evaluación de la vida útil de una pasta de tomate mediante pruebas aceleradas por temperatura. *Ingeniería*, 21(2): pp31-38.

18. González, D.V. 2000. Análisis del desarrollo de la fase reproductiva y determinación de parámetros de recolección de la carambola (*Averrhoa carambola* L.) variedad ácida, producida en el piedemonte amazónico colombiano. Tesis (pregrado). Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia. Instituto Amazónico de Investigaciones Científicas 'SINCHI'. Bogotá.
19. Grajales, L., Cardona, W., Orrego, C., 2005. Liofilización de carambola (*averrhoa carambola* L.) osmodeshidratada. *Ingeniería y competitividad*, 7(2), pp.19-26.
20. Guevara, A. 2008. Industrialización de la Carambola. Instituto Nacional de Investigación Agraria y Agroindustrial. Lima - Perú.
21. Hal, P., Bosschaart, C., Twisk, C.V., Verkerk, R., Dekker, M. 2012. Kinetics of thermal degradation of vitamin C in marula fruit (*Sclerocarya birrea subsp. caffra*) as compared to other selected tropical fruits. *LWT - Food Science and Technology*, 49, 188-191.
22. Helk, H. 2005 "Características físico química de la carambola". Edición: Zaragoza: Acribia.
23. Holman, R. 1998. Starfruit. Sheridan Fruit Company, Inc. Portland, OR. <http://www.sheridanfruit.com>.
24. Jaya, S., Das, H. 2005 Accelerated storage, shelf life and color of mango powder. *Journal of food processing and preservation*, 29(1), pp.45-62.
25. Kasper, J.C., Friess, W., 2011. The freezing step in lyophilization: physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 78(2), pp.248-63.

26. Labuza, T., Schmidl, M., 1999. Accelerated shelf-life testing of foods. *Food Technology*, 39, pp.57-64.
27. Marfil, P. H. M., Santos, E. M., Telis, V. R. N. 2008. Ascorbic acid degradation kinetics in tomatoes at different drying conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 1-6.
28. Marqués, L.G., Silveira, A.M., Freire, J.T., 2006. Freeze-drying characteristics of tropical fruits. *Drying technology*, 24(4), pp.457-463.
29. Marqués, L.G., Ferreira, M.C., Freire, J.T., 2007. Freeze-drying of acerola (*Malpighia glabra* L.). *Chemical engineering and processing*, 46(5), pp.451-57.
30. Morales, E. 2006. Apuntes del Ramo Ingeniería de Procesos III. (ITCL 234).
31. Nakasone, H.Y. y R.E. Paull. 2008. *Tropical Fruits*. CAB International.
32. Natividad, L., Cáceres, J., 2013. Some technical aspects related to freeze-drying of cocona (*Solanum sessiliflorum* Dunal) pulp. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 4(2), pp.207-18.
33. Oliveira, G. 2014. Capacidad antioxidante de *Averrhoa carambola* L. (carambola) frente a sistemas generadores de radicales libres. Tesis de Magister en Nutrición. UNMSM. Lima.
34. Orrego, C.E. 2008. Congelación y liofilización de alimentos. Primera ed. Manizales, Caldas, Colombia: Artes gráficas Tizan Ltda. Manizales, por solicitud de la Gobernación de Caldas, Secretaría de Educación, Programación de las Naciones Unidas para el Desarrollo, PNUD y la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales.

35. Orrego, C.E., Pamplona, F.D., Pérez, V.H., 2009. Low pressure water diffusivity measurements of freeze-dried tomato tree (*Cyphomandra Betacea* (Cav) Send) Juice. *International review of chemical engineering*, 1(5), pp.1-8.
36. Pereira, M., Steffens, R., Jablonski, A., Hertz, P., Ríos, A., Vizzotto, M., Flores, A. 2012. Characterization and Antioxidant Potential of Brazilian Fruits from the Myrtaceae Family. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 3061-3067.
37. Pinzón, M.; García, A. y Mejía, P. 2006. Efecto de los tratamientos osmóticos sobre el color y la Actividad enzimática en rodajas de carambolo (*Averrhoa carambola* L.). Laboratorio de Investigaciones en Postcosecha. Universidad del Quindío. A.A. 460. Armenia, Quindío. COLOMBIA.
38. Pua, C., Sheikh Abd Hamid, N., Tan, C., Mirhosseini, H., Abd Rahman, R., Rusul, G., 2008. Storage stability of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder packaged in aluminum laminated polyethylene and metallized co-extruded biaxially oriented polypropylene during storage. *Journal of food engineering*, 89(4), pp.419-28.
39. Ramírez, J., 2011. Liofilización de alimentos. Universidad del Valle. Cali, Colombia.: Edición ReCiTelA, V.6 n.2.
40. Rangel, M. 2004. Liofilización de guacamole. Puebla: Universidad de las Américas.
41. Rodriguez, M., 2010. Pruebas de vida útil y diseño de etiqueta para néctar de curuba (*Passiflora tripartita* var. *Mollissima*) y gulupa (*Passiflora edulis* var. *edulis*). Trabajo final. Especialista en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia, pp.1-39.

42. Shofian, N. M., Hamid, A. A., Osman, A., Saari, N., Anwar, F., Pak Dek, M. S., Hairuddin, M. R., 2011. Effect of Freeze-Drying on the Antioxidant Compounds and Antioxidant Activity of Selected Tropical Fruits. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(7), pp.4678-92.
43. Solís, C. 2010. Modelamiento matemático de la transferencia de sacarosa en la deshidratación osmótica del fruto de carambola. Tesis para obtener título de Ingeniero Agroindustrial. Universidad Nacional de Madre de Dios. Puerto Maldonado.
44. Tello, O., García, R. y Vásquez, O. 2002. Conservación de carambola por azúcar y calor. *Revista Amazónica de Investigación*. V. 2, No 1, p. 49-58. Iquitos. Perú.
45. The Packer, (2000). *Produce Services Sourcebook*, Vol CVI, N° 55, 2000.
46. Turcios, C., y Gordón, E., 2012. Desarrollo y evaluación de un puré concentrado de guayaba Taiwanesa (*Psidium guajava* L.) para bebidas. Tesis. Departamento de agroindustria alimentaria. Escuela Agrícola Panamericana, pp.1-36.
47. Welti, J., Vergara, F., Pérez, E., y Reyes, A., 2005. Fundamentals and new tendencies of freeze-drying of foods. Universidad de las Américas. Segundo Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos.

PÁGINAS WEB

1. FAO. 2006. Fichas técnicas – Carambola, disponible en:
http://www.ipcinfo.org/fileadmin/user_upload/inpho/InfoSheet_pdfs/CARAMBOLA.pdf (visitado el 03/04/2018).
2. M.V. Bermejo.1999. Liofilización, disponible en:
<https://www.uv.es/~mbermejo/Freeze-Drying.pdf> (visitado el 12/04/2018).
3. Ramírez, J. 2006. Liofilización de alimentos, disponible en:
https://www.researchgate.net/publication/259620189_Liofilizacion_de_alimentos (visitado el 12/04/2018).
4. FUNIBER 2005 - 2017. Base de Datos Internacional de Composición de Alimentos, disponible en:
<https://www.composicionnutricional.com/alimentos/CARAMBOLA-FRUTA-4> (visitado el 03-05-2018).
5. Giraldo, G. 1999. Métodos de estudio de vida de anaquel de los alimentos en:
<http://www.bdigital.unal.edu.co/51276/1/metodosdeestudiodevidadeanaqueldelosalimentos.pdf> (visitado el 12-05-2018).

ANEXOS

ANEXO 1

MÉTODO PARA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE VITAMINA C POR ESPECTROFOTOMETRÍA.

Descripción del método:

Preparar una solución de ácido oxálico al 0.4%. Pesar 8 g. de ácido oxálico, diluir y completar a 2000 ml. con agua destilada, preparar una solución estándar (madre) de ácido ascórbico al 0.1% en una solución de ácido oxálico al 0.4%.

Pesar 1 g. de ácido ascórbico, disolver y completar a 1000 ml con ácido oxálico al 0.4%.

Estándares de trabajo (E.T.). Tomar alícuotas de 1, 2, 3, 4, y 5 ml de ácido ascórbico al 0.1% y llevar a volumen de 100ml con una solución de ácido oxálico al 0.4%.

Estas soluciones enumeradas del 1 al 5 contendrán 1, 2, 3, 4, y 5 mg de ácido ascórbico por 100 ml respectivamente.

Solución coloreada (colorante), pesar 12 mg de 2,6 diclorofenolindofenol (DFLF), disolver y llevar a 1000 ml de volumen con agua destilada. Esta solución puede almacenarse por 15 días en frasco oscuro y en refrigeración.

Preparación de la curva estándar.

Tomar 4 tubos de prueba, enumeradas del I al IV y agregar lo siguiente:

- I 10 ml de agua destilada
- II 1 ml de ácido oxálico al 0.4% y 9 ml de solución coloreada
- III 1 ml de ácido oxálico al 0.4% y 9 ml de agua destilada
- IV 1 ml de E.T. N° 1 y 9 ml de solución coloreada.

Hacer las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 520 nm de la siguiente manera: Ajustar a cero la absorbancia usando el tubo I. Leer la absorbancia del tubo II (L_1).

Ajustar a cero la absorbancia con la solución del tubo III.

Leer la absorbancia del tubo IV (L_2).

NOTA:

Las lecturas L_1 y L_2 deben hacerse 15 segundos después de su preparación.

Registrar L_1 y L_2 para cada estándar de trabajo (E.T) y construir la curva estándar.

Determinar L_1 como se describió anteriormente. En el tubo III colocar 1 ml de filtrado (muestra) y 9 ml de agua destilada y con esta ajustar a cero la absorbancia.

En el tubo IV colocar un ml de filtrado (muestra) más 9 ml de solución coloreada y registrar la absorbancia L_2 , después de 15 minutos.

Calcular ($L_1 - L_2$) y obtener la concentración de ácido ascórbico de la curva estándar.

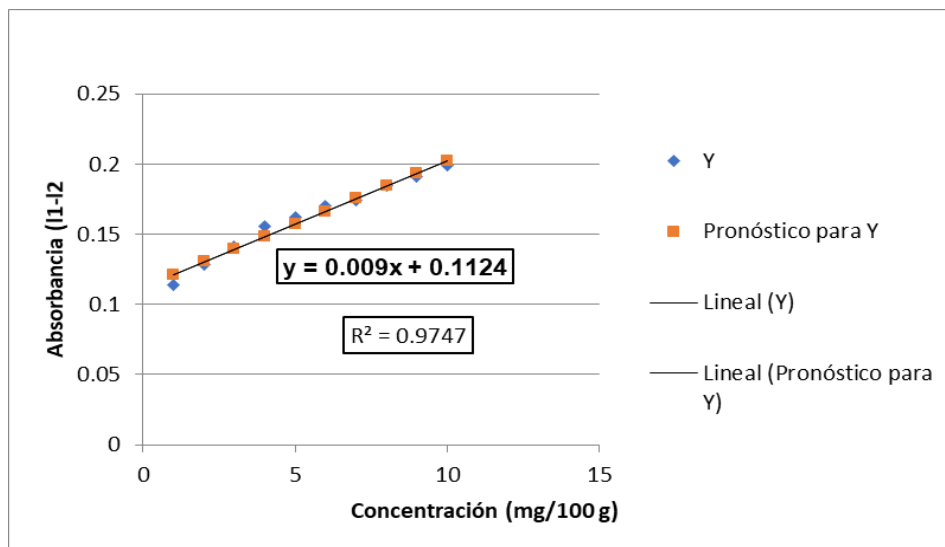
ANEXO 2

CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA ESTÁNDAR PARA DETERMINAR VITAMINA C POR ESPECTROFOTOMETRÍA

- Datos experimentales para obtener la curva estándar

E.T. (mg/100g)	Absorbancia (L1-L2)
1	0,139
2	0,146
3	0,157
4	0,162
5	0,168
6	0,173
7	0,178
8	0,181
9	0,186
10	0,192

- Construcción de la curva estándar



ANEXO 3

MÉTODO PARA DETERMINAR LA ACIDEZ TITULABLE (A.O.A.C. 1995)

Procedimiento:

- Se toma 10 ml de muestra.
- Se enrasa a 50 ml con agua destilada.
- Se titula con una solución de hidróxido de sodio 0,1 N y utilizando fenolftaleína como indicador, hasta que vire a rosa tenue.
- La acidez titulable se calcula utilizando la siguiente. fórmula:

$$\%AT = \frac{V \times N \times E}{A} \times 100$$

Donde:

V: ml de NaOH gastados en titulación.

N: Normalidad del NaOH.

E: Miliequivalente (factor), del ácido orgánico más predominante (ácido cítrico 0,064).

A: gramos o ml de muestra.

ANEXO 4

MÉTODO PARA DETERMINAR EL pH (A.O.A.C. 1995)

Procedimiento:

- Colocar en un vaso de precipitación la muestra.
- Cerciorarse que la temperatura este a 20 °C.
- Sumergir la membrana del potenciómetro en la muestra.

Tomar la lectura cuando se establezca la medida

ANEXO 5

MÉTODO PARA DETERMINAR LOS SÓLIDOS SOLUBLES (A.O.A.C. 1995)

Procedimiento:

- Colocar una o dos gotas de la muestra sobre el prisma del refractómetro.
- Cubrir el prisma con la tapa.
- Al cerrar, la muestra debe distribuirse sobre la superficie del prisma.
- Orientando el aparato hacia una fuente de luz, mirar a través del campo visual.
- En el campo visual, se verá una transición de un campo claro a uno oscuro.
Leer el número correspondiente en la escala. Este corresponde al porcentaje en sacarosa de la muestra.
- Luego abrir la tapa y limpiar la muestra del prisma con un pedazo de papel o algodón limpio y mojado.

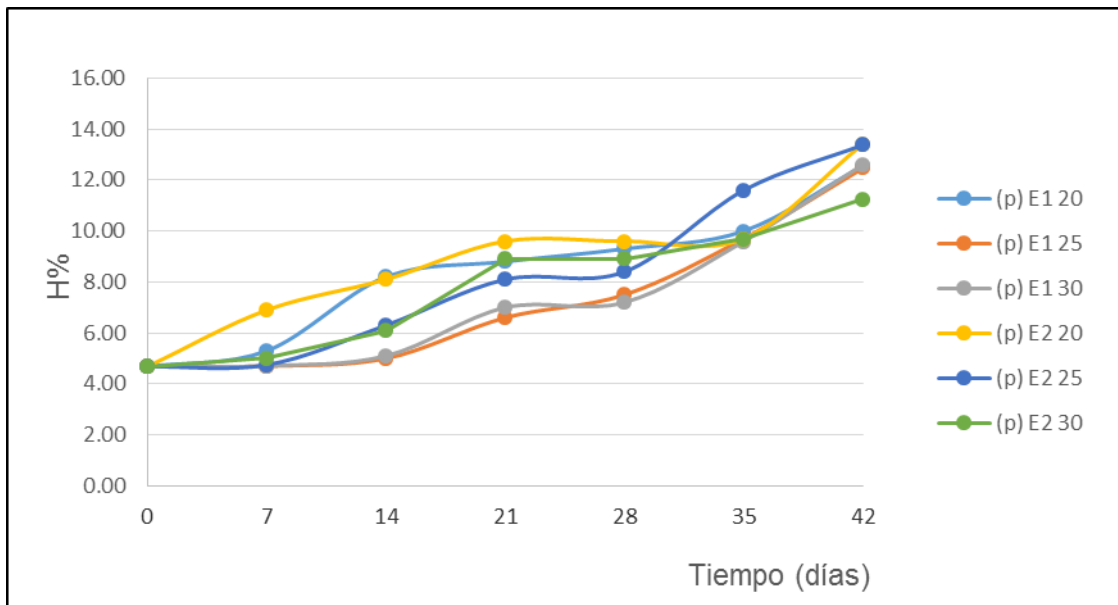
ANEXO 6

GRÁFICA DE LA CINÉTICA DE HUMEDAD Y SOLUBILIDAD CON RESPECTO AL TIPO DE ENVASE Y EL TIEMPO DE ALMACENAJE

- Datos experimentales de la Humedad con respecto al tipo de envase y el tiempo de almacenaje de pulpa de carambola liofilizada.

Tiempo (días)		0	7	14	21	28	35	42
E1	(p) E1 20	4,68	5,30	8,20	8,80	9,30	10,00	12,56
	(p) E1 25	4,68	4,70	5,00	6,60	7,50	9,70	12,47
	(p) E1 30	4,68	4,71	5,10	7,00	7,20	9,60	12,61
E2	(p) E2 20	4,68	6,90	8,10	9,60	9,60	9,70	13,42
	(p) E2 25	4,68	4,75	6,30	8,10	8,40	11,60	13,38
	(p) E2 30	4,68	5,00	6,10	8,90	8,90	9,70	11,25

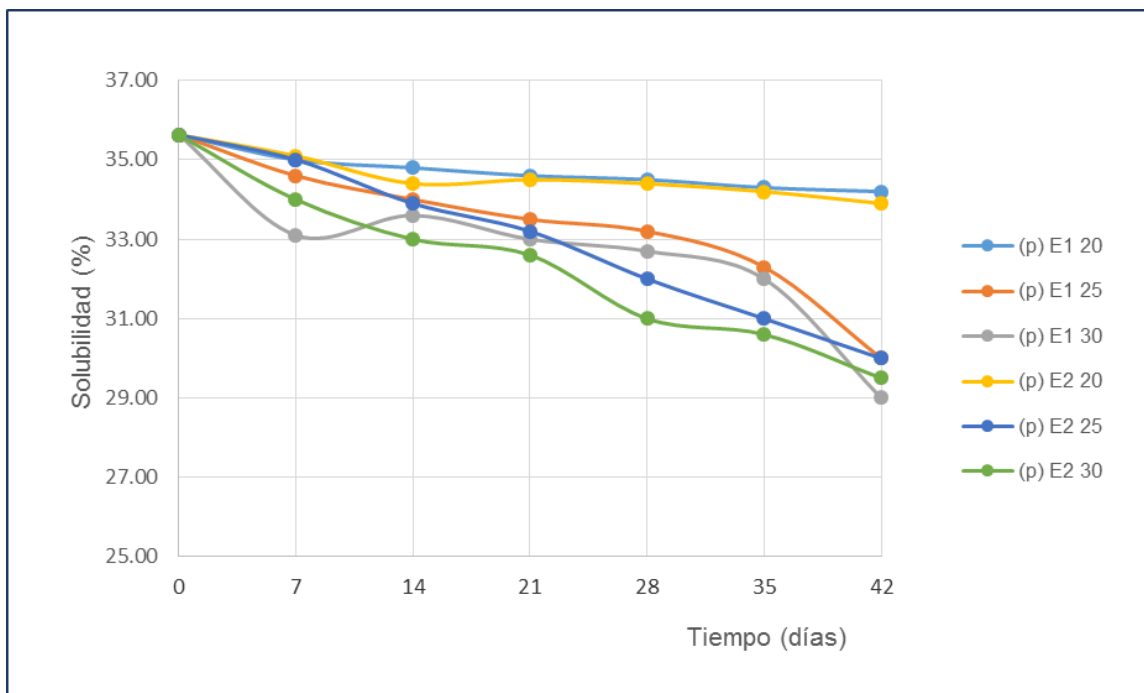
- Grafica de la cinética de Humedad (H%)



- Datos experimentales de la solubilidad con respecto al tipo de envase y el tiempo de almacenaje de pulpa de carambola liofilizada.

Tiempo (días)		0	7	14	21	28	35	42
E1	(p) E1 20	35,63	35,00	34,80	34,60	34,50	34,30	34,20
	(p) E1 25	35,63	34,60	34,00	33,50	33,20	32,30	30,00
	(p) E1 30	35,63	33,10	33,60	33,00	32,70	32,00	29,00
E2	(p) E2 20	35,63	35,10	34,40	34,50	34,40	34,20	33,90
	(p) E2 25	35,63	35,00	33,90	33,20	32,00	31,00	30,00
	(p) E2 30	35,63	34,00	33,00	32,60	31,00	30,60	29,50

- Gráfica de la cinética de la solubilidad



ANEXO 7

CRITERIO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN

Para determinar el orden de reacción se realizó la gráfica de regresión para cada orden de reacción (ver pag. 35) de tal modo que, se tomó en cuenta el coeficiente más cercano a 1, siendo ésta de orden cero (0).

Labuza (1999), establece la siguiente ecuación para determinar el orden de reacción de los alimentos:

$$\pm \frac{d[C]}{d[t]} = kC^n$$

Donde: C = características del alimento (parámetro químico, físico, microbiológico o sensorial); n = orden de la reacción para el componente C; k = constante específica de velocidad; \pm = aumento de una característica indeseable (+) (ejemplo, valor de peróxido) y (-) pérdida de una característica deseable (ejemplo, el sabor).

Entonces si la reacción determinada es de orden cero (n=0) en este caso:

Tendremos:

$$\pm \frac{d[C]}{d[t]} = k$$

Cuando la ecuación anterior se integra y se reacomoda se tiene la forma de una línea recta con pendiente k, que es la constante específica de velocidad, cuyo valor depende de la temperatura y “C”, es el atributo (Aw):

$$C_0 - C = kt \dots\dots\dots \text{(i)} \quad \text{ó} \quad C - C_0 = kt \dots\dots\dots \text{(ii)}$$

Entonces para nuestro caso tomaremos la ec. **(ii)**.

$C = kt + C_0$ (con pendiente positiva), es decir existe aumento de una característica indeseable (Aw) con respecto al tiempo.

Entonces finalmente tendremos que:

$$\begin{array}{ccccc} C & = & k t & + & C_0 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ y & = & a x & + & b \end{array}$$

La gráfica de regresión lineal para la cinética de Aw. Se detalla en el anexo 8 de tal modo que la pendiente de la ecuación obtenida representa la constante específica de velocidad “k” en días⁻¹.

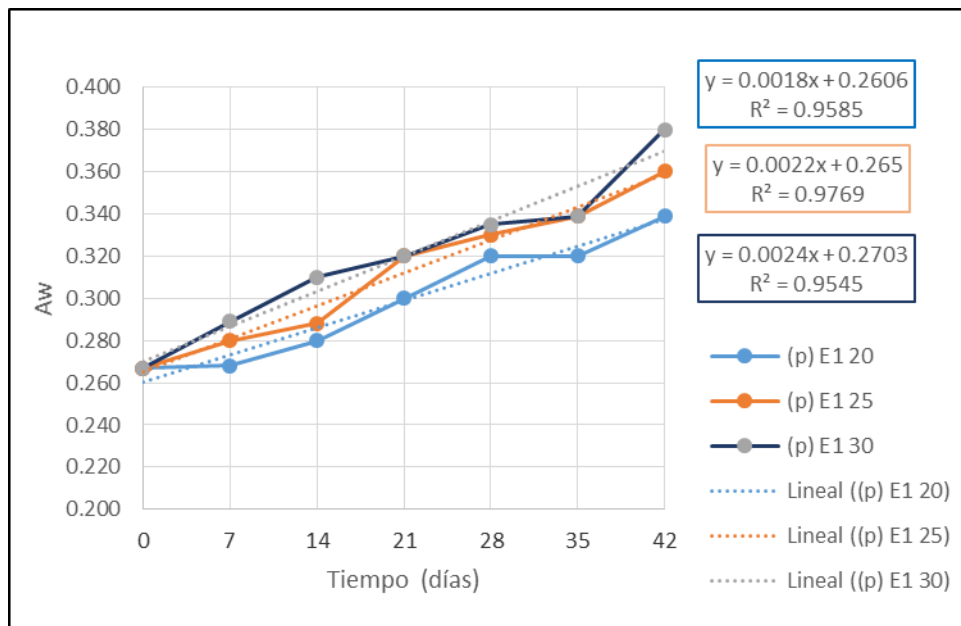
ANEXO 8

GRÁFICA DE CINÉTICA DE ACTIVIDAD DE AGUA Y DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE ESPECÍFICA DE VELOCIDAD

A partir de los datos experimentales de la cinética de A_w para cada tipo de envase y temperatura de almacenaje se realizó la gráfica de regresión lineal para determinar la constante específica de velocidad “k” (pendiente) expresado en días^{-1} .

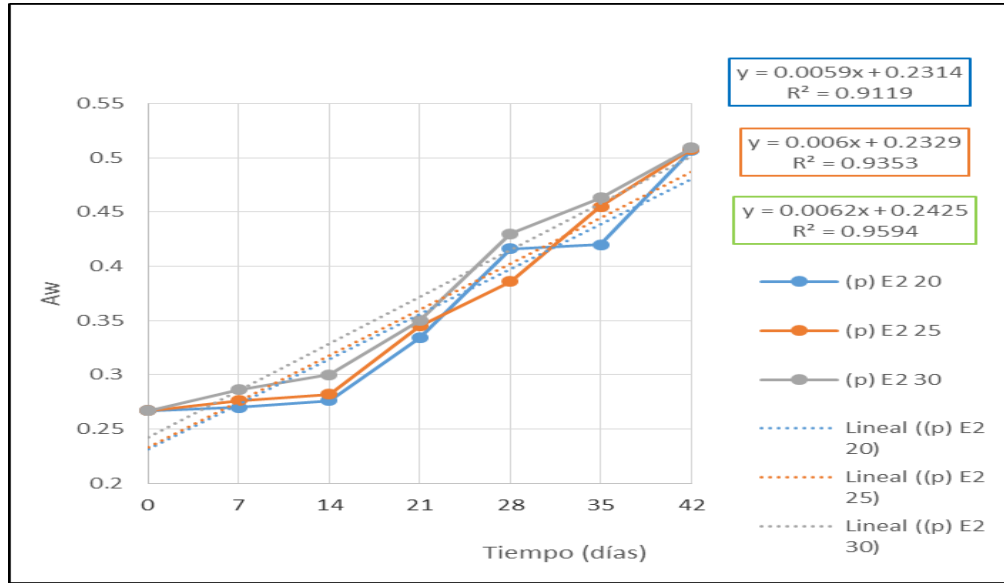
i. Para el Envase E1 (Alupol)

Tiempo (días)		0	7	14	21	28	35	42
Aw	(p) E1 20	0,267	0,268	0,280	0,300	0,320	0,320	0,339
	(p) E1 25	0,267	0,280	0,288	0,320	0,330	0,339	0,360
	(p) E1 30	0,267	0,289	0,310	0,320	0,335	0,339	0,380



ii). Para el Envase E2 (Polietileno de alta densidad)

Tiempo (días)		0	7	14	21	28	35	42
Aw	(p) E2 20	0,267	0,270	0,276	0,334	0,416	0,420	0,507
	(p) E2 25	0,267	0,276	0,282	0,345	0,386	0,455	0,508
	(p) E2 30	0,267	0,286	0,300	0,350	0,430	0,463	0,509



A partir de las ecuaciones, de las graficas anteriores tendremos el cuadro resumen siguiente.

Variable	Tipo de envase	T (°C)	Orden de reacción	Constante de velocidad (k) (días ⁻¹)	R ²
Aw	E1	20	n=0	0,0018	0,9585
		25		0,0022	0,9769
		30		0,0024	0,9545
	E2	20	n=0	0,0059	0,9119
		25		0,006	0,9353
		30		0,0062	0,9594

ANEXO 9

CÁLCULO DE COODENADAS EN EL EJE DE LAS ABSCISAS (X) Y EN EL EJE DE LAS ORDENADAS (Y) PARA DETERMINAR LA GRÁFICA DEL COMPORTAMIENTO DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS.

A partir de los valores obtenidos (ecuación de regresión lineal) en la gráfica de las cinéticas de actividad de agua (ver anexo 8) de pulpa (p) de carambola liofilizada envasada en E1 (alupol) y E2 (polietileno de alta densidad) y almacenadas a 20°C; 25°C y 30°C, que se muestra en la siguiente tabla, se calculó las coordenadas en el eje de las abscisas (x) y en el eje de las ordenadas (y) para determinar la gráfica del comportamiento de la ecuación de Arrhenius.

Variable	Tipo de envase	T (°C)	Orden de reacción	Constante de velocidad (k) (días ⁻¹)	R ²
Aw	E1	20	n=0	0,0018	0,9585
		25		0,0022	0,9769
		30		0,0024	0,9545
	E2	20	n=0	0,0059	0,9119
		25		0,006	0,9353
		30		0,0062	0,9594

i). para E1 (alupol)

Extrayendo los valores de temperatura (T) y la constante de velocidad (k) de la tabla anterior:

X (T °C)	Y (k)
20	0,0018
25	0,0022
30	0,0024

Cálculo de **T** en **°K** ($^{\circ}\text{C} + 273.15$) y la inversa de la misma (**1/T**) y el **ln** de la constante de velocidad (**ln k**).

X (1/T)	Y (ln k)
0,00341	-6,31997
0,00335	-6,11929
0,00329	-6,03228

ii. para E2 (polietileno de alta densidad)

Extrayendo los valores de temperatura (**T**) y la constante de velocidad (**k**) de la tabla anterior:

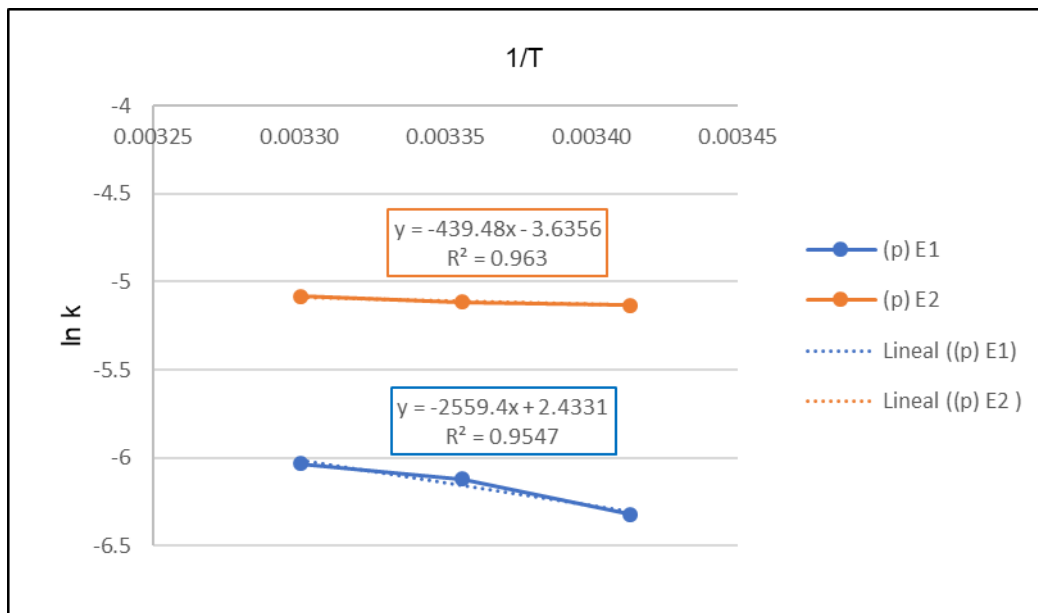
X (T °C)	Y (k)
20	0,0059
25	0,006
30	0,0062

Cálculo de **T** en **°K** ($^{\circ}\text{C} + 273.15$) y la inversa de la misma (**1/T**) y el **ln** de la constante de velocidad (**ln k**).

X (1/T)	Y (ln k)
0,00341	-5,13280
0,00335	-5,11599
0,00329	-5,08320

Con los valores obtenidos de los cálculos para **E1** y **E2** se procedió a realizar la gráfica de Arrhenius así.

TEMPERATURA	E1	E2
X (1/T)	Y (ln k)	Y (ln k)
0,00341	-6,31997	-5,1328
0,00335	-6,11929	-5,11599
0,00329	-6,03228	-5,0832



ANEXO 10

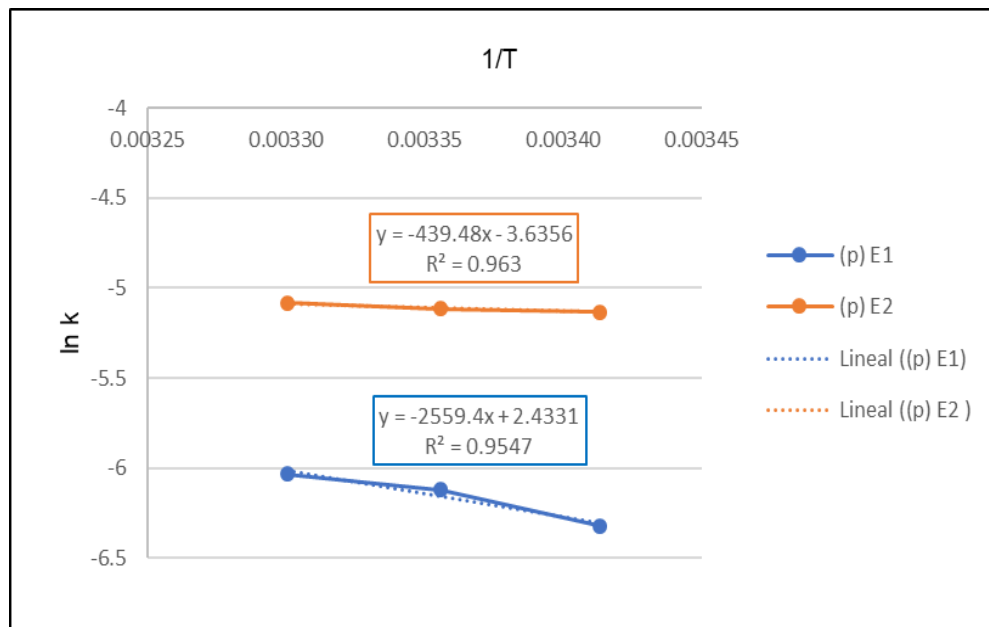
CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN A PARTIR DE LA ECUACIÓN DE ARRHENIUS

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$
$$\ln k = \frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

↓ ↓ ↓

$$y = m x + b$$

A partir del cuadro resumen que se determinó en el anexo 9 se realizó la gráfica del comportamiento de la ecuación de Arrhenius para obtener las ecuaciones correspondientes de la gráfica de regresión y determinar la energía de activación para cada tipo de envase.



i). Energía de activación para el E1(alupol)

Donde:

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}^\circ K$$

Del gráfico: $y = -2559,4 x + 2,4331$

$$\frac{-Ea}{R} = -2559,4$$

$$Ea = 2559,4 * (1,987 \text{ cal/mol}^\circ K)$$

$$Ea = 5084,73 \text{ cal/mol}^\circ K = 5,085 \text{ Kcal/mol}^\circ K = 21,279 \text{ Kj/mol}^\circ K$$

ii). Energía de activación para el E2 (polietileno de alta densidad)

Donde:

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}^\circ K$$

Del gráfico: $y = -439,48 x - 3,6356$

$$\frac{-Ea}{R} = -439,48$$

$$Ea = 439,48 * (1,987 \text{ cal/mol}^\circ K)$$

$$Ea = 873,25 \text{ cal/mol}^\circ K = 0,873 \text{ Kcal/mol}^\circ K = 3,654 \text{ Kj/mol}^\circ K$$

ANEXO 11

CÁLCULO DE LA VIDA ÚTIL DE PULPA DE CARAMBOLA PARA CADA TIPO DE ENVASE Y TEMPERATURA DE ALMACENAMIENTO.

Para realizar el cálculo de vida útil de almacenamiento para cada tipo de envase y temperaturas de almacenamiento se utilizó la ecuación (10) vista anteriormente (ver pag.35).

$$t = \frac{(C - C_0)}{k}$$

Entonces:

$C = 0.4$ (actividad de agua crítica para productos deshidratados).

$C_0 = 0.267$ (actividad de agua inicial de pulpa de carambola liofilizada).

$k =$ constante específica de velocidad (distinto para cada temperatura de almacenamiento expresado en días⁻¹)

i). para E1 (alupol)

Entonces para cada **T** y para cada **k** se reportan los datos de cinética de actividad de agua calculadas anteriormente.

(T °C)	(k)
20	0,0018
25	0,0022
30	0,0024

Luego, utilizando la ecuación 10 se tendrá.

Para T = 20°C

$$t = \frac{(0,4 - 0,267)}{0,0018 \text{ dias}^{-1}} = 73,88 \text{ dias}$$

La determinación del tiempo de vida útil se calculará de la misma manera utilizando la ecuación (10) para cada empaque a distintas temperaturas de almacenamiento.

ANEXO 12

RESÚMEN FOTOGRÁFICO DEL TRABAJO DE TESIS



Acondicionamiento de los frutos de carambola



Análisis fisicoquímicos de la materia prima



Determinación de la humedad de las muestras acondicionadas



Determinación de la actividad de agua de las muestras acondicionadas



Equipo liofilizador, marca LABCONCO (laboratorio de investigación de la FIQM)



Liofilizado de carambola



Carambola liofilizada (p)



Carambola liofilizada (p+s)



Carambola liofilizada (p+s+e)



Polvo de carambola liofilizada



Determinación de la vitamina C de carambola fresca y liofilizada