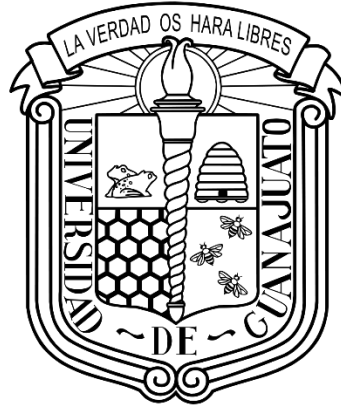


UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



Campus Celaya-Salvatierra
División de Ciencias de la Salud e Ingenierías

“ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LOS DIAGRAMAS DE ESTADO DE JUGOS DE FRUTAS CON Y SIN ADICIÓN DE MALTODEXTRINA”

Tesis
que para obtener el título de Ingeniero en biotecnología
presenta:

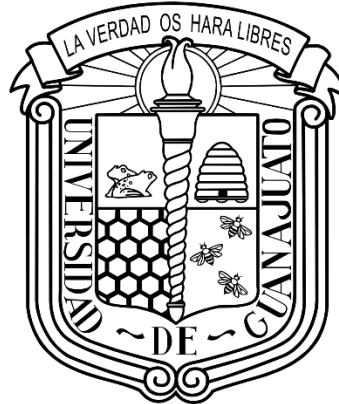
Erick Abraham Cervantes Flores

Director: Dr. Omar Surisadai Castillo Baltazar
Co-Director Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

Celaya, Guanajuato

junio, 2023

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



Campus Celaya-Salvatierra
División de Ciencias de la Salud e Ingenierías

“ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LOS DIAGRAMAS DE ESTADO DE JUGOS DE FRUTAS CON Y SIN ADICIÓN DE MALTODEXTRINA”

Tesis
que para obtener el título de Ingeniero en biotecnología
presenta:

Erick Abraham Cervantes Flores

Director: Dr. Omar Surisadai Castillo Baltazar
Co-Director Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

Celaya, Guanajuato junio, 2023



Campus Celaya-Salvatierra

División de Ciencias de la
Salud e Ingenierías
Departamento de
Ingeniería Agroindustrial
Programa de Ingeniero
Biotecnólogo

Celaya, Gto., junio, 2023

Nombre del director(a)
Director(a) de la División Ciencias de la Salud e Ingeniería
Campus Celaya-Salvatierra

Los suscritos integrantes del jurado que habremos de participar en el examen recepcional que para obtener el GRADO/TITULO de ing. en biotecnología presentará **Erick Abraham Cervantes Flores** con la tesis denominada: estudio experimental y modelado de los diagramas de estado de jugos de frutas con y sin adición de maltodextrina tenemos a bien informarle que hemos acordado la APROBACIÓN de dicho trabajo académico.

Consecuentemente, y con fundamento en lo dispuesto por el artículo 68 del Estatuto Académico de la Universidad de Guanajuato le solicitamos tenga a bien fijar la fecha para la celebración del examen recepcional correspondiente.

ATENTAMENTE,

Director de Tesis

Dr. Omar Surisadai Castillo Baltazar

Sinodal

Sinodal

A MIS PADRES Y HERMANOS

Como testimonio de su dedicación y del valor humano en el que me fundamentaron. Es un orgullo y gran satisfacción poder seguir dedicando a ustedes pequeños fragmentos de grandes experiencias desde un contexto profesional.

PARA CADA INTEGRANTE DE MI FAMILIA

Sigan creyendo en sí mismos y rebasen sus límites con responsabilidad y humildad. Siempre estoy tomando de ustedes los buenos ejemplos. Con la madurez aprendí que no me definen dogmas y debo seguir mis ideales; es gracias a ello que puedo ahora dedicarles otro proyecto de rectitud y provecho.

A MIS DOCENTES

Aquel tiempo dedicado a platicas repletas de comentarios constructivos sigue dando frutos.

A QUIENES ME ACOMPAÑARON DURANTE MI ESTANCIA EN SAN LUIS POTOSÍ

Siempre presentes: Nydia Murillo, Lizbeth y Karla, y muy especialmente al Ing. Miguel Cruz quien sigue acompañándome en mi crecimiento personal y profesional. A todos aquellos (as) que se quedan en mi mente como una gran experiencia de vida y autoconocimiento.

AGRADECIMIENTOS

Desarrollar este proyecto es posible gracias a la confianza, apoyo y transigencia del Dr. Miguel Ruiz; debo reconocer en este agradecimiento la alta capacidad de aprendizaje que es posible adquirir en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por sus instalaciones, docentes y alumnos, una sociedad altamente preparada que integra por aquellas persona que en particular me dieron apoyo durante esta estancia: Dra. Alicia Grajales, Verónica Hernández, Cecilia Rivera, y con especial afecto Alma Flores.

El presente trabajo de grado académico es en gran parte el resultado de la preparación académica recibida en la Universidad de Guanajuato, en él pongo en práctica los conocimientos fundamentales que me fueron transmitidos por sus docentes, aquellos que se distinguen por tener un alto grado de conocimiento, algunos de ellos: Dr. Vicente Peña, Dr. Juan Carlos Ramírez y con especial afecto Ing. Mercedes Murillo, a su vez en este agradecimiento hago destacar al Dr. Omar Catillo por su orientación como tutor académico y por dirigir el trabajo.

Agradezco el apoyo económico por el que fue posible la estancia en San Luis Potosí: Roberto Cervantes Vega y Paulo Carlos Cervantes; al cubrir la parte económica para poder viajar me han dado la gran oportunidad de crecimiento personal y profesional, con especial afecto a María Juárez, Ana María González y Alicia Flores por el valor humano que me brindan; gracias por cultivarme en los caminos de dios, tengo plena confianza en él y en ustedes. Finalmente, pero no menos importantes a Roberto Cervantes, Juan Paulo Cervantes y Miguel Cruz (constantes siempre en apoyarme de diversas maneras).

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y MODELADO DE LOS DIAGRAMAS DE ESTADO DE JUGOS DE FRUTAS CON Y SIN ADICIÓN DE MALTODEXTRINA

Por: Erick Abraham Cervantes Flores
Dirigida por: Dr. Omar Surisadai Castillo Baltazar
Co-Director Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

RESUMEN

En el presente trabajo se establecen diagramas de estado para jugos de tuna, generados a partir de datos experimentales y modelos matemáticos. La importancia de los diagramas reside en determinar y optimizar las condiciones de procesamiento y almacenamiento de las frutas mediante un análisis térmico. Esta investigación implicó evaluar dichos diagramas una vez que las temperaturas de transición características T_g , T_g' , T_m , T_m' para el jugo de tuna fueron determinadas y establecidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El desarrollo del trabajo consistió en la adaptación y aplicación de metodologías reportadas en la literatura para alimentos ricos en carbohidratos y culmina con resultados que demuestran un aumento en las temperaturas T_g , T_g' , T_m' y disminución de T_m , atribuido la adición de maltodextrina la cual se caracteriza como soluto de alto peso molecular. Con los resultados obtenidos se contribuirá al establecimiento de estrategias de formulación y protocolos adecuados para el almacenamiento congelado y otros procesos como la liofilización, además de generar conocimiento científico básico a través de conocimiento de frontera para el diseño de congeladores para una adecuada conservación y almacenamiento de alimentos congelados.

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF STATE DIAGRAMS OF FRUIT JUICES WITH AND WITHOUT THE ADDITION OF MALTODEXTRIN

Por: Erick Abraham Cervantes Flores
Dirigida por: Dr. Omar Surisadai Castillo Baltazar
Co-Director Dr. Miguel Ángel Ruiz Cabrera

ABSTRACT

In the present work, state diagrams for prickly pear juices are established and generated from experimental data and mathematical models. The importance of the diagrams lies in determining and optimizing the processing and storage conditions of the fruits through thermal analysis. This research involved evaluating these diagrams once the characteristic transition temperatures T_g , T_g' , T_m , T_m' for prickly pear juices were determined and established by differential scanning calorimetry (DSC). The development of the work consisted of the adaptation and application of methodologies reported in the literature for foods rich in carbohydrates and culminates with results that show an increase in the temperatures T_g , T_g' , T_m' and a decrease in T_m , attributed to the addition of maltodextrin the which is characterized as a high molecular weight solute. The results will contribute to establishing formulation strategies and adequate protocols for frozen storage and other processes such as lyophilization, in addition to generating basic scientific knowledge through frontier knowledge for the design of freezers for proper conservation and storage of frozen food.

ÍNDICE

Pág.

1 LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	vii
2 INTRODUCCIÓN	1
2.1 Justificación del tema	2
2.2 Objetivos de la investigación	3
2.2.1 Objetivo general	3
2.2.2 Objetivos específicos	3
2.3 Hipótesis	4
3 ANTECEDENTES	5
3.1 Análisis térmico de Jugos de frutas	5
3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	5
3.2 Transición vítrea	6
3.2.1 Temperatura de transición vítrea (T _g) en los alimentos	7
3.2.2 Curvas de transición vítrea (T _g vs X _s), estados de no equilibrio de una matriz alimentaria rica en azúcares	9
3.2.3 Temperatura de transición vítrea de una matriz máximamente crio-concentrada (T _g ')	11
3.3 Fusión de Hielo	13
3.3.1 Temperatura de fusión del hielo de una matriz alimentaria rica en azúcares (T _m)	13
3.3.2 Curvas de equilibrio de fusión de hielo (T _m vs X _s)	14
3.3.3 Temperatura de inicio de fusión del hielo de una matriz alimentaria rica en azúcares (T _m ')	16
3.4 Diagramas de estado de jugos de fruta	17
3.4.1 Diagramas de estado de matrices alimentarias ricas en azúcares	19
3.4.2 Efecto de aditivos de alto peso molecular en los diagramas de estado de jugos de frutas	22

4 METODOLOGÍA.....	25
4.1 Extracción de jugo de tuna	25
4.2 Formulación de sistemas con adición de maltodextrina.....	25
4.3 Elaboración de polvos a partir de jugo de fruta natural y con maltodextrina	25
4.4 Acondicionamiento de polvos a diferentes contenidos de humedad	27
4.5 Análisis térmico mediante DSC.....	29
4.5.1 Muestras en el dominio de baja humedad (0-30%, base húmeda)	30
4.5.2 Muestras en el dominio de alta humedad (40-90%, base húmeda).....	31
4.5.3 Muestras en el dominio de humedad intermedia (30-40%, base húmeda).	32
4.6 Determinación de las temperaturas de transiciones térmicas	32
4.7 Modelado de los diagramas de estado	32
5 RESULTADOS	34
5.1 Análisis térmico	34
5.2 Diagramas de estado de jugos.....	36
5.3 parámetros de los diagramas de estado generados	40
6 DISCUSIÓN	41
6.1 Transiciones térmicas	41
6.2 Diagramas de estado	43
6.2.1 Modelado de diagramas.....	43
6.2.2 Evaluación de diagramas	43
7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	45
8 REFERENCIAS.....	46
9 APÉNDICE Y/O ANEXOS.....	52

1 LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 3.1 Termograma DSC típico y las partes que lo conforman (TA Instruments, 2001).	6
Figura 3.2 Ejemplo de medición de Tg en un termograma DSC (TA Instruments, 2001).	9
Figura 3.3 Grafico de Gordon-Taylor de las temperaturas de transición vítrea obtenido a partir de medición	11
Figura 3.4 Diagrama de estado obtenido a partir de mediciones DSC (García,2019)	12
Figura 3.5 Medición típica para el valor de Tm en un termograma DSC (Thomas & Schmidt, 2017).....	14
Figura 3.6 Representación de un termograma DSC con impulso exotérmico marcado por la letra C (Shafiur Rahman, 2007)	17
Figura 3.7 Esquema de un diagrama de estado complementado típico (Roos & Drusch, 2016)	18
Figura 3.8 Diagrama de estado para maltodextrinas de diferentes equivalentes de dextrosa (Icoz & Kokini, 2008).....	23
Figura 4.1 jugo congelado, contenido en viales Eppendorf.....	26
Figura 4.2 Desecador con los polvos de frutas contenidos en frascos de vidrio	27
Figura 4.3 Vial en el que fue preparada la solución muestra-agua destilada.....	28
Figura 4.4 Sistema procesador-calorímetro diferencial de barrido Q2000	30
Figura 4.5 Esquema de dos rutas de enfriamiento diferentes para producir un sólido (Abiad <i>et al.</i> , 2009).....	31
Figura 5.1 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural	34
(8.6%, base húmeda), Tg=-23.65°C	34
Figura 5.3 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), Tg'=-58.06°C.....	35
Figura 5.2 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), Tm'=-34.69°C	35
Figura 5.4 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), Tm=-	

7.65°C.....	36
.....	37
Figura 5.5 Diagrama de estado para jugo de tuna natural sin adición de maltodextrina.	37

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1 Cambios comunes que ocurren en alimentos como un resultado de transición vítrea.....	8
Tabla 3.2 Parámetros de modelos matemáticos (ecuación de Gordon-Taylor y ecuación de Chen) y de la matriz con máxima crio-concentración para jugos naturales.....	21
Tabla 3.3 parámetros calculados para el modelo de Gordon-Taylor	24
Tabla 5.1 Parámetros de modelos matemáticos (ecuación de Gordon-Taylor y ecuación de Chen) y de la matriz con máxima crio-concentración para jugos de tuna.....	40

2 INTRODUCCIÓN

Este trabajo trata sobre la determinación experimental y el modelado de diagramas de estado correspondientes a jugo de tuna; los procesos de transformación física de alimentos, en particular la producción de jugos y derivados de frutas son una práctica común, y el resultado no siempre es el esperado (Bhandari & Roos, 2017) debido a la naturaleza de no-equilibrio de las estructuras amorfas generadas mediante diferentes procesos de transformación, las cuales pueden exhibir fenómenos indeseables en los alimentos durante su posterior manipulación y procesamiento, y deterioro fisicoquímico durante su almacenamiento. Ya que la transformación de los alimentos puede llevar a consecuencias negativas (Sadler *et al.*, 2021), aquí es establecida una estrategia que permite describir condiciones de equilibrio y de no-equilibrio para el jugo de tuna; condiciones que tienen lugar mediante cambios físicos inducidos, y que resulta altamente conveniente estudiar, porque, a partir de ello se tiene un panorama de los escenarios a alcanzar después del procesamiento y durante el almacenamiento del alimento. En un contexto amplio, se generan y establecen diagramas de estado; herramientas importantes para el procesamiento y/o almacenamiento de materiales biológicos (Bhandari & Roos, 2017).

El desarrollo del proyecto se realizó bajo el principio de que un alimento es un sistema físico denominado “matriz alimentaria” y constituido por componentes con capacidad de interactuar de manera compleja; destacando la interacción de agua, carbohidratos, proteínas y otras biomoléculas (Mahato, Zhu, & Sun, 2019). Con fines prácticos fue realizado un estudio de propiedades térmicas del jugo de tuna, considerándose aquellos componentes de mayor importancia que lo constituyen. Asumiendo que un jugo de fruta es un alimento procesado constituido por una matriz alimentaria de sólidos solubles en agua y que en su mayoría son carbohidratos, se realizó un análisis térmico en pro de mejorar condiciones de procesamiento para un posterior almacenamiento y/o procesamiento. Como técnica experimental fue

empleada la calorimetría diferencial de barrido (DSC), basándose en el desarrollo, adaptación y aplicación de metodologías reportadas en la literatura para alimentos ricos en carbohidratos.

2.1 Justificación del tema

Las frutas tienen como particularidad texturas y sabores únicos y atractivos de ahí que la vida postcosecha sea tradicionalmente definida en términos de la apariencia visual (color, y ausencia de descomposición o desordenes fisiológicos) y textura (firmeza, jugosidad y frescura); (Manganaris *et al.*, 2014; Ayala-Zavala *et al.*, 2004). Así mismo se señala que además de sus cualidades estéticas, las frutas forman una parte importante de nuestra dieta principalmente como fuente de energía, vitaminas, minerales y antioxidantes (Zavala *et al.*, 2004). En general las frutas son procesadas para obtener diversos productos finales como Jugos, té frutal, bebidas de frutas, purés, concentrados o conservas (Majerska *et al.*, 2019), lo que implica como riesgo la pérdida de propiedades nutrimentales y en particular la obtención de un producto en un estado de agregación no deseable.

En épocas recientes se realizan estudios experimentales y a partir de ello se generan y modelan diagramas de estados en respuesta a los fenómenos físicos indeseables ocurridos en frutas después de su procesamiento. Un diagrama de estado puede ser utilizado para prever los diferentes estados de un alimento y, además de predecir y optimizar procedimientos de procesamiento y/o almacenamiento de productos de frutas con contenido de agua congelable y no-congelable” (Grajales Lagunes *et al.*, 2018). Estos diagramas han sido de gran ayuda en el monitoreo del progreso y desarrollo de diversas operaciones unitarias empleadas, tales como congelación, almacenamiento congelado, liofilización, crio-concentración, deshidratación y secado por aspersión que se utilizan para extender la vida útil y generar una gama amplia de productos de frutas (García-Coronado *et al.*, 2020). En un panorama actual el estudio experimental en frutas procesadas es orientado a evaluar el efecto que tiene el agregar un aditivo de alto peso molecular sobre los parámetros que constituyen a su respectivo diagrama de estado. En la literatura han sido reportados trabajos relacionados al tema como los realizados por Chen, *et al.*, (2017); Fongin *et al.*, (2017); Fabra *et al.*, (2011); entre otros. De modo que, evaluar el efecto que tiene un polisacárido de alto peso molecular en las

temperaturas de transición de fase para frutas procesadas mediante la construcción de diagramas de estado generará conocimiento nuevo y se generarán valores de parámetros térmicos más cercanos a los rangos de temperatura utilizados en procesos de congelación y deshidratación (García-Coronado *et al.*, 2020).

2.2 Objetivos de la investigación

2.2.1 Objetivo general

Determinar y modelar los diagramas de estados de jugo de tuna acondicionados con diversas fracciones másicas de maltodextrina, a través de la medición de la curva Tg, la curva de congelación Tm y los parámetros “Tm’, Tg’ xs” (que corresponden a la solución concentrada en el punto de máxima congelación), esto es mediante calorimetría diferencial de barrido.

2.2.2 Objetivos específicos

- Preparar y liofilizar jugos de tuna con fracciones másica de maltodextrina (W_{MD}) de 0, 0.4 y 0.8.
- Determinar las transiciones de fase (fusión) de muestras de jugo con W_{MD} de 0, 0.4 y 0.8 en la zona de agua congelable y establecer las curvas de enfriamiento-congelación (Tm vs xs).
- Determinar la temperatura de transición vítrea de muestras de jugo con W_{MD} de 0, 0.4 y 0.8 en la zona de agua congelable y no congelable y establecer las curvas de Tg vs xs.
- Analizar el punto de máxima congelación-concentración de muestras de jugo con W_{MD} de 0, 0.4 y 0.8 y determinar los valores Tm’, Tg’ xs’
- Modelar y desarrollar modelos matemáticos que describan los diagramas de estado de muestras de jugo con W_{MD} de 0, 0.4 y 0.8.

2.3 Hipótesis

El comportamiento en los diagramas de estado generados, con base en modelos matemáticos desarrollados, serán similares a los experimentales reportados en la literatura. Los parámetros característicos T_g , T_g' , T_m , T_m' y x_s' para el jugo de tuna serán modificados y mejorados mediante la incorporación de maltodextrina en comparación al jugo en su estado natural.

3 ANTECEDENTES

3.1 Análisis térmico de Jugos de frutas

Según el Diario Oficial de la Federación (2021), un jugo de fruta es el producto líquido no fermentado obtenido al exprimir vegetales o frutas u hortalizas o verduras en buen estado, debidamente maduras y frescas o que se han mantenido en buen estado por procedimientos adecuados, inclusive por tratamientos de superficie aplicados después de la cosecha, clarificado o no, y sometido al tratamiento adecuado que asegura su conservación en el envase. La composición química de la mayoría de las frutas contiene fructosa, glucosa y sacarosa como principales componentes solubles en agua (Ruiz-Cabrera et al., 2016) de manera que para aplicaciones prácticas sus procesados pueden estudiarse como una matriz alimentaria constituida esencialmente por agua y carbohidratos interactuando entre sí.

El análisis térmico de los alimentos, ha sido muy estudiado y en los últimos años es posible estimar su influencia de manera efectiva mediante un análisis de los componentes de interacción más representativos, las técnicas que se emplean consisten en medir una propiedad física a nivel matriz alimentaria o sus productos de reacción en función de la temperatura. Por lo regular, la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada durante el análisis (Skoog et al., 2008), debido a su utilidad para la mejora de propiedades funcionales y condiciones de proceso las técnicas de mayor aplicación son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA).

3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica por excelencia para el análisis térmico en la ciencia de alimentos es la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), y entre las principales ventajas que ofrece, destacan: fácil preparación y manipulación de las muestras, aplicación de la técnica en un extenso rango de contenido de humedad y la posibilidad que brinda para

realizar un estudio amplio de una matriz alimentaria en relación con la temperatura de procesamiento (Mendoza Cuéllar, 2017).

Mediante DSC se generan gráficas de flujo de calor en función de la temperatura denominadas termogramas (Figura 3.1). El análisis de datos obtenidos de termogramas DSC, particularmente los que corresponden a temperaturas de transición (transición vítrea y fusión) son útiles para la industria de alimentos; la detección de cambios que alteran el flujo de calor con relación a una matriz alimentaria y su entorno tiene entre sus propósitos establecer una temperatura de almacenamiento, valorar el efecto de un aditivo y/o establecer una temperatura de procesamiento (PerkinElmer, Inc, 2013).

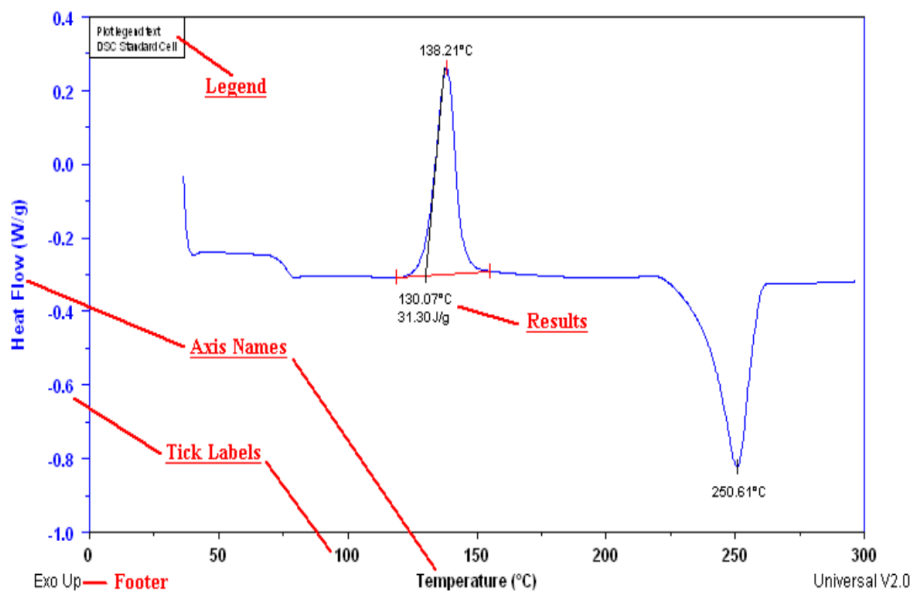


Figura 3.1 Termograma DSC típico y las partes que lo conforman (TA Instruments, 2001).

3.2 Transición vítrea

La materia puede encontrarse de manera ordinaria como un sólido, un líquido o un gas y en cualquiera de esos tres casos se dice que existe en estado de equilibrio; no obstante, la transformación física de esas estructuras puede inducir a estados de agregación complejos, pongamos en concreto a tal efecto la situación en la que un cristal fundido forma un sólido vítreo. La condición de mínima energía para un sólido (también llamada condición de equilibrio

termodinámico) corresponde a la estructura de celdas que se repiten en el espacio de manera organizada y que se denomina cristal (García, 2003). Así pues, cuando un cristal es fundido y después de ello se genera un sólido amorfo se dice que ocurre un proceso en el que la materia pasa de su estado de equilibrio a un estado complejo (de no-equilibrio). El fenómeno se conoce como transición vítrea y es en esencia la transición de un estado desordenado con movilidad molecular a un estado inmovilizado de la misma o similar estructura mediante la disminución de temperatura, incremento de presión (densificación), o extracción de un solvente (Donth, 2001). Para fines prácticos y en su comprensión más simple el vidrio es resultado de una transición vítrea, por lo tanto, es un sólido de estructura molecular desordenada, y en relación conviene subrayar que se trata de un estado de la materia que carece de equilibrio termodinámico.

De la transición vítrea es importante señalar que la temperatura a la que un sistema amorfo pasa de ser fluido a tener un estado inmovilizado se precisa como temperatura de transición vítrea (T_g) (Khalloufi *et al.*, 2000). T_g corresponde a un estado de la materia donde la viscosidad alcanza un valor de 10^{12} Pa·s (Micoulaut, 2002), en otras palabras, es un parámetro coexistente con un fenómeno físico en el que una masa líquida o fundida cambia hasta un estado en donde la medida de su resistencia a fluir llega a tal punto que puede considerarse un sólido, empero, sus propiedades no corresponden a las de condición de mínima energía como las existentes en un cristal.

3.2.1 Temperatura de transición vítrea (T_g) en los alimentos

T_g es un parámetro físico importante en el procesamiento de alimentos (Gallegos Infante *et al.*, 2005). En particular el proceso de transición vítrea ocurrido es comúnmente estudiado en matrices alimentarias, ya que de esa manera se puede evaluar posibles efectos en la estabilidad estructural de un alimento, su reactividad química y textura. En la Tabla 3.1, reportada por Bhandari & Roos (2017) se exponen algunos cambios indeseables que son comunes en los alimentos debido al resultado de una transición vítrea.

Tabla 3.1 Cambios comunes que ocurren en alimentos como un resultado de transición vítrea.

Cambios fisicoquímicos	Ejemplos de alimentos
Adherencia, aglomeración, apelmazamiento	Polvos con alto contenido de azúcar/ácido
Perdida de funcionalidad	Polvos de proteína
Cristalización	Polvos ricos en azúcar
Colapso estructural	Manifestado durante liofilización
Oxidación de lípidos encapsulados	Alimentos sólidos que contienen lípidos
Perdida de volátiles encapsulados	Alimentos sólidos y polvos con contenido de volátiles
Actividad enzimática	Alimentos secos y congelados
Reacción de pardeamiento de Maillard	Alimentos secos con contenido de azúcares reductores y proteínas
Pegajosidad	Manifestada durante el secado por pulverización y por tambor
Perdida de frescura	Bizcochos, galletas y snacks extruidos
Pérdida de bioactividad de proteínas, péptidos o enzimas	Cualquier producto sólido o en polvo con esos componentes

Referencia. (Bhandari & Roos, 2017)

El valor de T_g se mide mediante DSC en un termograma que es generado para la matriz alimentaria como un cambio escalón en la línea base (Figura 3.2), evento térmico con características típicas de una transición de fase de segundo orden (Saavedra Leos *et al.* 2012). En la literatura se encuentra que la temperatura de transición vítrea algunas veces es reportada como la temperatura de inicio donde los primeros cambios en las propiedades

monitoreadas son observados, o como el punto de inflexión, es decir, el punto medio de la pendiente mas inclinada que conecta las horizontales de inicio y finalización del evento (Abiad *et al.*, 2009). Para casos practicos, el valor de Tg es tomado convencionalmente como el punto de inflexión, con lo que es posible evitar grandes errores al establecer una cantidad numerica y las complicaciones que conlleva el dar instrucciones claras para su medición (Höhne *et al.*, 1996).

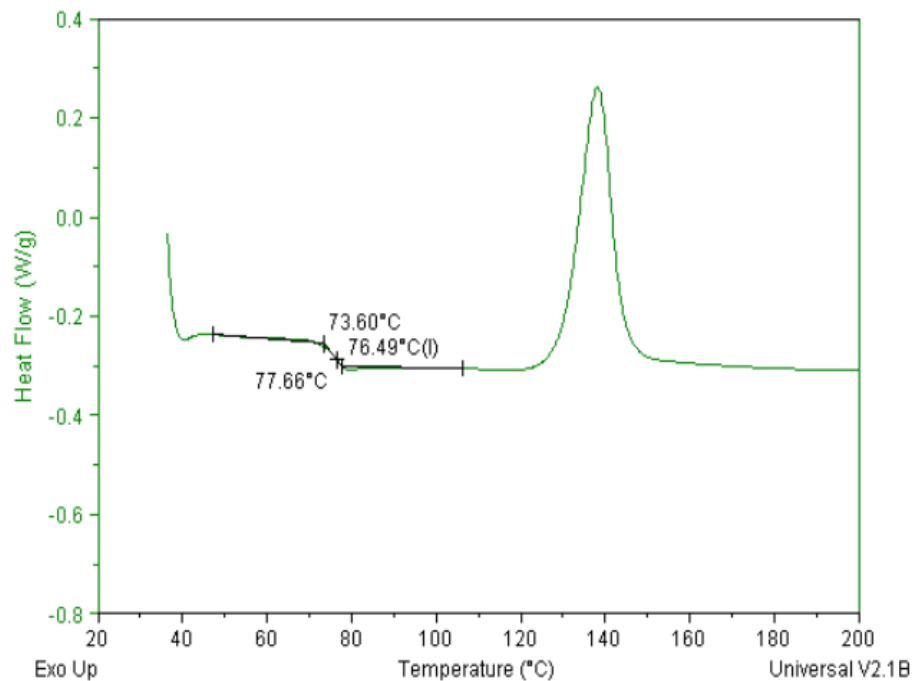


Figura 3.2 Ejemplo de medición de Tg en un termograma DSC (TA Instruments, 2001).

3.2.2 Curvas de transición vítrea (Tg vs Xs), estados de no equilibrio de una matriz alimentaria rica en azúcares

Considerando el papel que desempeña el agua en los alimentos, graficar el valor que toman las temperaturas de transición vítrea en función de la fracción de contenido de humedad (1-Xs) resulta altamente conveniente. El contenido de agua de los alimentos influye en aspectos como el comportamiento durante su procesamiento e inducción de cambios químicos y estructurales durante su almacenamiento (Grajales-Lagunes *et al.*, 2018). La

importancia del agua es debido a su presencia en casi todos los alimentos, el dominio que tiene como componente, y las propiedades y sus peculiaridades en comparación con otros componentes alimenticios (Roos & Drusch, 2016).

Foster, Bronlund & Paterson (2006) reportan la atribución de problemas de pegajosidad y apelmazamiento vinculados al fenómeno de transición vítrea cuando estos son expuestos a temperaturas superiores a T_g . Así pues, cuando se adiciona agua en un sistema rico en azúcar esto provoca un aumento del espacio intermolecular o del volumen libre, disminuyendo la viscosidad e incrementando la movilidad molecular (Ramírez González, 2014). El fenómeno anterior se conoce como efecto plastificante del agua y es común en alimentos que presentan estructuras amorfas. En particular para jugos de frutas es recomendable el estudio de su procesamiento, distribución y almacenamiento a partir de una función que describa el comportamiento de T_g a causa del efecto plastificante del agua, y al respecto, diversos autores como Mahato *et al.*, (2019) refieren que T_g de una matriz alimentaria formada por carbohidratos, en particular monosacáridos y disacáridos con potencial para adoptar un estado vítreo se rige por la ecuación empírica de Gordon-Taylor (ecuación 2.1).

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (2.1)$$

Donde T_g es la temperatura de transición vítrea del sistema, w es la fracción másica de los componentes, generalmente agua y sólidos y k es una constante que depende del sistema; los subíndices 1 y 2 significan componentes 1 y 2 para una mezcla binaria.

Para ilustrar la tendencia que tiene la ecuación de Gordon-Taylor se dispone en la bibliografía de gráficas de temperatura de transición vítrea en función del contenido de humedad; entre los trabajos estudiados destaca el de Jansson *et al.*, (2005) reportado para glucosa, fructosa y sacarosa, ya que muestra en esencia el comportamiento esperado de la función debido al efecto plastificante del agua sobre los carbohidratos más comúnmente

encontrados en jugos de frutas. En la Figura 3.3 es posible observar cómo los valores de Tg disminuyen con el aumento del contenido de agua en los azúcares y cómo es que la función se ajusta a dichos valores.

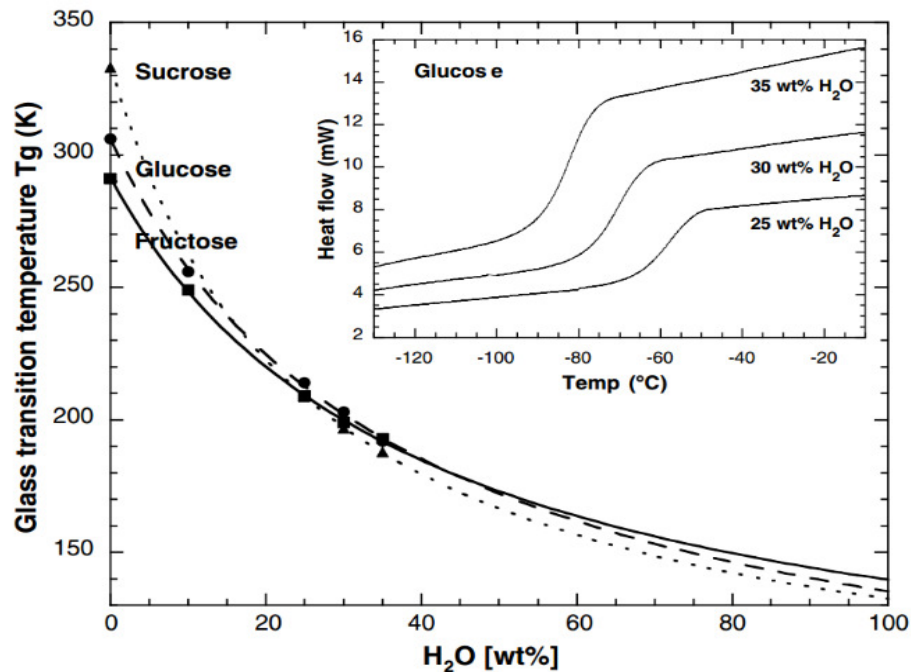


Figura 3.3 Grafico de Gordon-Taylor de las temperaturas de transición vítrea obtenido a partir de medición

3.2.3 Temperatura de transición vítrea de una matriz máximamente crio-concentrada (Tg')

La concentración por congelación (crio-concentración) es comúnmente utilizada en la industria alimentaria para concentrar jugos de frutas. Se trata de un proceso que permite la eliminación de agua de una solución mediante la formación y separación de cristales de hielo de alta pureza (Sánchez *et al.*, 2009). En lo que respecta al estado vítreo, en un estudio experimental realizado por Franks *et al.*, (1977), observaron que cuando se tiene un alto contenido de humedad en una muestra ocurre un fenómeno de vitrificación mediante una congelación lenta, después de que toda el agua “congelable” en la muestra es en efecto

congelada, refirieron a la transición vítrea de solutos máximamente concretados por congelación con el símbolo T_g' (Roos & Drusch, 2016).

La importancia práctica del valor de T_g' se encuentra bien establecida y reconocida por diversos autores (Goff & Sahagian, 1996). T_g' es identificada como el determinante más importante de una liofilización satisfactoria (Shalaev & Franks (1995). Por otro lado, las conclusiones más recientes del proceso aplicado a una matriz alimentaria rica en azúcares indican que T_g' puede ser usada para predecir la pérdida de calidad, incluidos cambios en la textura, el aroma, apelmazamiento y pegajosidad (Sablani *et al.*, 2010).

García-Coronado (2019) encontró que los valores de T_g' , exhiben una ligera variación sin un patrón específico a lo largo de la región de agua congelable. Por lo anterior, para su representación en un diagrama de estado un promedio de los valores experimentales obtenidos en los termogramas DSC es suficiente para establecer su tendencia, y se representa como una horizontal en el diagrama de estado (Figura 3.4).

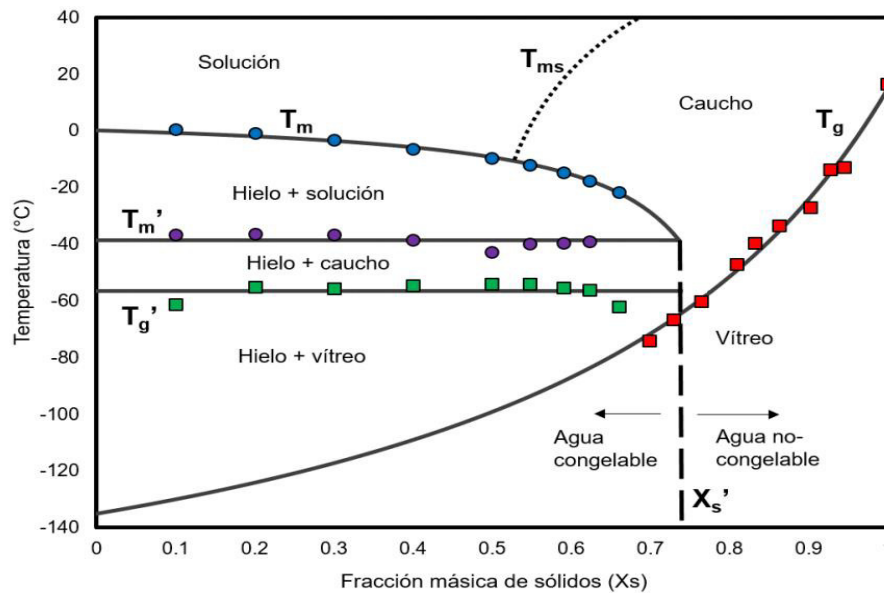


Figura 3.4 Diagrama de estado obtenido a partir de mediciones DSC (García,2019)

Ha sido establecido que la máxima formación de hielo en el alimento se alcanza entre los valores de T_m' y T_g' y por debajo de los valores de T_g' se establece el estado vítreo en el

cual el movimiento molecular se vuelve extremadamente lento, cualquier cristalización futura de agua a hielo se vuelve prácticamente imposible y se espera estabilidad a largo plazo (Grajales-Lagunes *et al.*, 2018).

3.3 Fusión de Hielo

La congelación de materiales biológicos conduce a la separación de cristales de hielo puros, concentración simultánea de sustancias disueltas, y la depresión resultante del punto de fusión (Roos & Karel, 1991). La cristalización de agua en hielo es un proceso utilizado en gran medida para extender la vida útil de los alimentos, y en el caso particular de jugos puede ser utilizado para su concentración por congelación (Nesvadba, 2008). En alimentos con alto contenido de agua, el comportamiento de fase del agua es bastante similar, pero a su vez diferente del agua pura; la formación de hielo y separación del agua de los sólidos ocurre por debajo de 0°C (Roos & Drusch, 2016). Los alimentos no tienen temperaturas de congelación exactas. Sin embargo, las temperaturas de inicio de congelación y fusión de hielo pueden ser definidas como la temperatura donde el potencial químico del hielo supera al del agua de alimentos no congelados y esa temperatura puede ser definida con precisión (Roos & Drusch, 2016).

3.3.1 Temperatura de fusión del hielo de una matriz alimentaria rica en azúcares (T_m)

Para productos tales como jugos concentrados congelados conviene que la temperatura de fusión de hielo (T_m) sea suficientemente alta para que durante el almacenamiento en congeladores convencionales y minoristas sea mantenida una producción adecuada de cristales de hielo (Sviech *et al.*, 2021). Esta técnica implica la eliminación de agua en forma de cristales de hielo al enfriar el fluido para que se concentre a temperaturas por debajo del punto de congelación. La concentración de jugos usando esta técnica ha demostrado ser altamente eficiente en el mantenimiento de las propiedades organolépticas y vitamina C (Auleda *et al.*, 2011)

Mediante DSC el valor de T_m se mide en el termograma generado a partir del pico endotérmico observado, tal como se muestra en la Figura 3.5. En general, la fusión de la materia en estado cristalino se produce a una temperatura más alta que la transición vítrea, lo que hace que un material cristalino sea más estable y mucho más rígido. Debido a que una estructura cristalina es más estable, las propiedades físicas cambian menos con el tiempo (Thomas & Schmidt, 2017). Expresado de otra manera, es muy razonable considerar el valor máximo del pico endotérmico en un termogramas DSC como el punto de congelamiento inicial o equilibrio (Rahman, 2007).

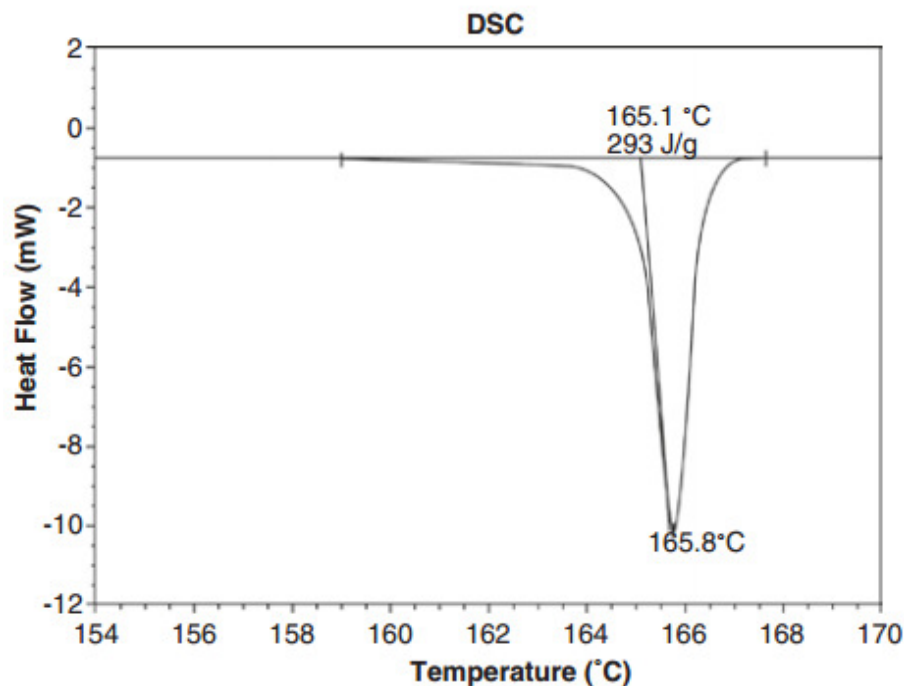


Figura 3.5 Medición típica para el valor de T_m en un termograma DSC (Thomas & Schmidt, 2017)

3.3.2 Curvas de equilibrio de fusión de hielo (T_m vs X_s)

Las curvas de fusión de hielo, es decir, la representación de la dependencia de T_m respecto a la concentración, son empleadas para determinar las temperaturas adecuadas para el procesamiento y almacenamiento de alimentos (Sviech *et al.*, 2021); En general, el modelo

de Chen (1986), ecuación 2.2; ha sido utilizada para la generación de funciones T_m vs X_s y describir el comportamiento no ideal del punto de congelación presentadas por soluciones a altas concentraciones (Auleda, Raventós, Sánchez, & Hernández, 2011).

$$M_s = \frac{KX_s}{(1 - X_s - bX_s) \cdot \Delta t} \quad (2.2)$$

En la ecuación anterior, M_s es el peso molecular del soluto, X_s es la fracción másica del soluto [Kg/Kg de solución], K es igual a $1000 K_f$ y K_f es la depresión del punto de congelación molal que para el agua es un valor constante ($K_f=1.86 \text{ kg}^\circ\text{C/mol}$), Δt es la depresión del punto de congelación y b es un parámetro relacionado al comportamiento no ideal del punto de congelación.

En el caso particular de jugos de frutas, Raventós *et al.* (2011), reportan diferencias en sus respectivos puntos de congelación y que son atribuidas a los siguientes aspectos: (1) diferencias en las concentraciones relativas de los azúcares principales que lo componen (fructosa, glucosa y sacarosa), (2) diferencias en las concentraciones de sólidos totales, (3) otras características no consideradas explícitamente. Por lo anterior, es razonable que las investigaciones más recientes relacionadas con el estudio térmico en matrices alimentarias ricas en azúcares propongan la adaptación del modelo de Chen en función del contenido de sólidos, con términos característicos que pueden ser determinados experimentalmente para cada sistema (Sviech *et al.*, 2021). La ecuación 2.3 que se presenta a continuación, es un modelo adaptado de la ecuación 2.2, propuesta para los fines indicados anteriormente.

$$T_m = T_w + \left(\frac{K}{L_m}\right) \ln\left(\frac{1 - X_s - bX_s}{1 - X_s - bX_s + EX_s}\right) \quad (2.3)$$

donde T_m y T_w son temperaturas de congelación del alimento y del agua pura, respectivamente, ambos en $^\circ\text{C}$; L_m es el peso molecular del agua pura (18.0 kg/kmol); E es la relación de masa molecular de agua y sólidos (L_m/M_w) y b es un parámetro usado para

cuantificar la desviación de la idealidad del sistema ($b = 0$ para soluciones ideales), y define la cantidad de agua que está unida a los componentes sólidos o cinéticamente impedida de congelarse.

3.3.3 Temperatura de inicio de fusión del hielo de una matriz alimentaria rica en azúcares (T_m')

En matrices alimentarias tiene lugar una formación máxima de hielo cuando su temperatura se encuentra entre T_m y T_g' , a dicha temperatura se le conoce como el inicio de fusión del hielo (T_m'). Por lo tanto, conocer el valor de T_m' es importante ya que por encima de ese valor se tiene una condición concentrada de congelación parcial que resulta no adecuada para el almacenamiento de matrices alimentarias a un largo plazo, en particular para frutas y sus procesados crioconcentrados ocurre una plastificación resultante de la fusión del hielo a temperaturas por encima de T_m' (Syamaladevi *et al.*, 2011). En este contexto, T_m' se utiliza para identificar el punto y temperatura a la cual la formación de hielo cesa (Buera *et al.*, 2011); En otras palabras, por debajo del valor de T_m' , la muestra se enfría sin capacidad de formar hielo (Rahman *et al.*, 2005).

En un termograma DSC, el punto final de congelación se toma como el punto inicial de fusión del hielo representado por un pico endotérmico (Wang *et al.*, 2008). Según, Rahman (2007), para la determinación de T_m' en matrices con bajo contenido de humedad, es necesario de forma adicional un *annealing* (recocido) para lograr la condición de máxima crioconcentración (T_m' real) y eliminar la presencia de pico exotérmico que puede presentarse en el termograma DSC. El *annealing* es aplicado a una temperatura convencional, normalmente con el valor correspondiente de $T_m' - 1$ °C (Rahman, 2004; Zao *et al.*, 2015). Por otro lado, se recomienda optimizar el tiempo de *annealing* correspondiente del producto que puede ser desde pocos minutos, horas y hasta días, fijando un valor constante de temperatura entre T_g' y T_m' (Ramírez González, 2014).

Acerca del pico exotérmico presentado por la muestra y señalado con la letra C en la Figura 3.6 podría deberse a la relajación entálpica por las diferencias en el volumen libre de

vítreo/hielo durante la congelación o la congelación del agua atrapada o el soluto atrapado en la matriz, y en particular existe cuando no es aplicado *annealing* durante la metodología para determinar T_m' en muestras que se encuentran en el dominio de alta humedad, alterando los valores reales (Rahman, 2007).

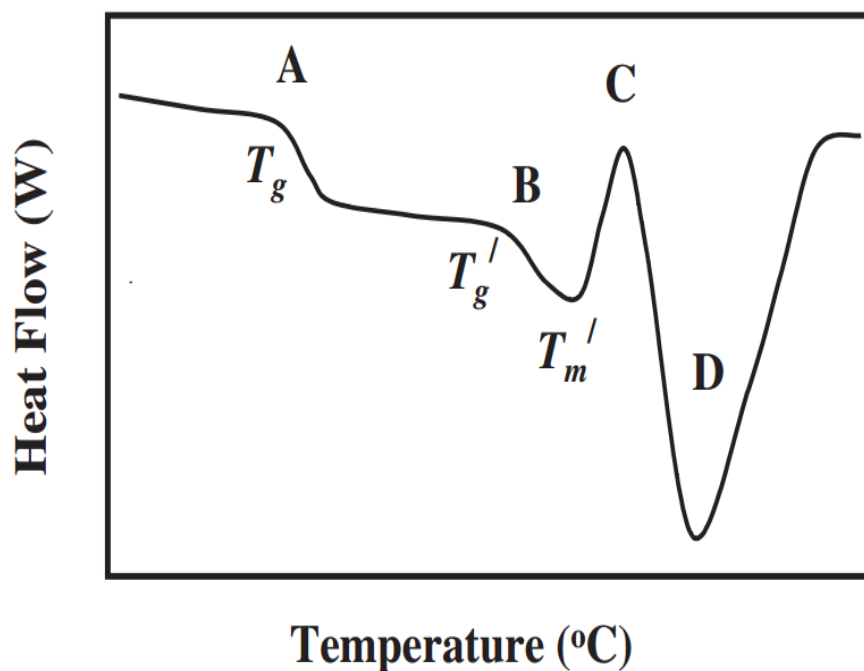


Figura 3.6 Representación de un termograma DSC con impulso exotérmico marcado por la letra C (Shafiur Rahman, 2007)

En cuanto a la representación en un diagrama de estado, típicamente ha sido encontrado que T_m' depende muy poco de la concentración de sólidos o contenido de agua, por lo que su valor es constante al ser evaluado a lo largo de la región de agua congelable; y su tendencia puede ser establecida entonces por analogía al caso de T_g' como una horizontal en los diagramas de estado como se muestra en la Figura 3.4 (García-Coronado, 2019).

3.4 Diagramas de estado de jugos de fruta

Un diagrama de estado es el equivalente a un mapa que se construye mediante la representación de datos de temperaturas de transición de fase en función del contenido de sólidos, en donde se pueden delimitar diferentes regiones del estado físico de los alimentos

como se muestra en la Figura 3.7. En específico se conoce como diagrama de estado complementado a aquel que se construye en todo el rango o escala de la fracción másica de sólidos (X_s); incluye la curva de transición vítrea (T_g vs X_s), la curva de fusión de hielo (T_m vs X_s), dos horizontales correspondientes al valor de temperatura de transición vítrea y la temperatura de inicio de fusión de hielo a la condición máximamente crio-concentrada (T_g' y T_m' respectivamente), además de la línea vertical divisoria de la zona de agua congelable y no congelable determinada por el valor de la fracción sólida en la condición de máxima crio-concentración (X_s').

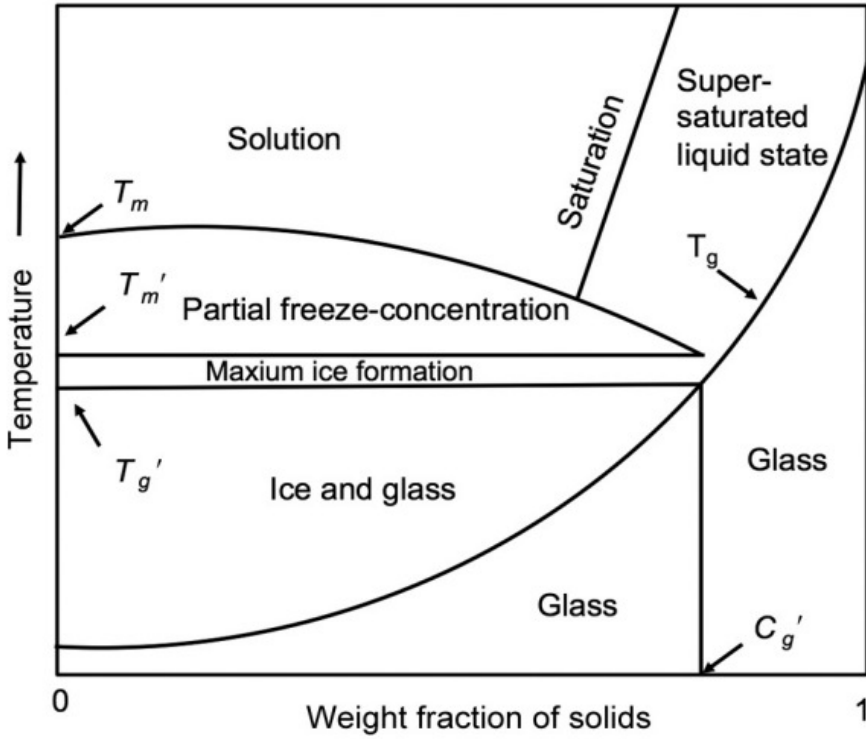


Figura 3.7 Esquema de un diagrama de estado complementado típico (Roos & Drusch, 2016)

En el caso de frutas, debido a la dificultad que conlleva estandarizar las condiciones de transición de fase y estado, disponer de un modelo predictivo con base en la composición específicamente azúcares y ácidos orgánicos, es de gran utilidad para predecir las propiedades coligativas y estados físicos provocados por cambios de temperatura y humedad del sistema

(Sviech *et al.*, 2021). En general, el diagrama de estado de un alimento es la herramienta correcta a utilizar para identificar la estabilidad de alimentos durante el almacenamiento y seleccionar las condiciones adecuadas de temperatura y contenido de agua para la congelación, crioconcentración y deshidratación (Zhao *et al.*, 2015).

3.4.1 Diagramas de estado de matrices alimentarias ricas en azúcares

Recientemente, el estudio del fenómeno de transición vítrea y de fusión de hielo en matrices alimentarias en función del contenido de sólidos ha recibido un interés considerable para la construcción de diagramas de estado complementados, incluyendo alimentos ricos en azúcares como frutas frescas, frutas deshidratadas, o frutas en polvo (Ramírez-González, 2014). Con este propósito, el estado físico y las transiciones de fase de varias soluciones de carbohidratos a bajas temperaturas han sido extensamente estudiados por su importancia en la liofilización de alimentos y materiales farmacéuticos, crioprotección de materiales biológicos, y crioestabilización (Roos & Karel, 1991).

En cuanto a las técnicas utilizadas para generar diagramas de estado de matrices alimentarias ricas en azúcares la calorimetría diferencial de barrido (DSC) demuestra ser apropiada para la determinación de transiciones de fase. Así también, los modelos de Chen y de Gordon-Taylor se ajustan de manera conveniente a los puntos experimentales en todo el rango de humedad (Silva *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2015; Rahman, 2007; Guizani *et al.*, 2010; Goff *et al.*, 2003, Ruiz Cabrera & Schmidt, 2015; Bai *et al.*, 2001).

En la construcción de diagramas de estado complementados los modelos matemáticos son pieza clave ya que al obtener el valor de los términos característicos es posible cumplir de manera precisa con el objetivo de investigación en función del tipo y fracción másica de los principales solutos que conforman a la matriz alimentaria. Los parámetros de la ecuación de Gordon-Taylor (T_{gs}, k) obtenidos de la curva de transición vítrea (T_g vs X_s), los parámetros de la ecuación de Chen (E, B) obtenidos de la curva de fusión de hielo (T_m vs X_s) y los parámetros de la fase máximamente crio-concentrada (T_m', T_g', X_s') han recibido considerable atención como datos necesarios para la construcción de diagramas de estado de alimentos ricos en azúcares (Grajales-Lagunes *et al.*, 2018). La Tabla 3.2 muestra para propósito de esta

investigación, valores de T_{gs} , k , E , B , T_m' , T_g' , y X_s' para jugos de frutas sin aditivos reportados por Mendoza-Cuéllar (2017). A lo anterior cabe mencionar que los valores de T_{gs} que van de 13.5 a 29.9°C, con un valor para la constante k desde 3.27 a 3.67, denotan ser valores demasiado bajos con respecto a la temperatura utilizada en procesos como secado por aspersion la cual varía entre 100 y 200°C. Respecto a los parámetros obtenidos para T_m , estos variaron de 0.061 a 0.103 para "E", y de 0.100 a 0.279 para "B". En el caso de los parámetros de máxima crio-concentración, se encontró que variaron de -50.5 a -55.1 °C para T_g' , y de -32.5 a -41.8 °C para T_m' , estableciendo así que ambos valores se encuentran muy por debajo de la temperatura estándar utilizada industrialmente para el almacenamiento congelado (-18°C). Por último, se tiene que X_s' , el cual representa la fracción de sólidos en la condición de máxima crio-concentración varió de 0.691 a 0.773.

Tabla 3.2 Parámetros de modelos matemáticos (ecuación de Gordon-Taylor y ecuación de Chen) y de la matriz con máxima crio-concentración para jugos naturales.

Jugo	Parámetros de la ecuación de Chen			Parámetros de la ecuación de Gordon-Taylor			Solución con máxima Crio-concentración		
	E	B	R ²	k	T _{gs}	R ²	Xs'	Tg'	Tm'
Tuna	0.103	0.100	0.985	3.27	13.5	0.998	0.765	-55.1	-41.8
Naranja	0.074	0.114	0.912	3.57	28.3	0.995	0.773	-52.4	-35.3
Mango	0.061	0.279	0.955	3.47	16.6	0.982	0.702	-50.5	-35.9
Fresa	0.072	0.253	0.983	3.43	29.9	0.997	0.691	-53.2	-32.5
Piña	0.101	0.228	0.973	3.67	23.9	0.996	0.692	-54.2	-39.9

Referencia. (Mendoza Cuéllar, 2017)

3.4.2 Efecto de aditivos de alto peso molecular en los diagramas de estado de jugos de frutas

Los estudios acerca del efecto de la adición de carbohidratos de alto peso molecular en la construcción de diagramas de estado relativos a frutas y sus derivados son escasos, y solo se encontraron el correspondiente a *camu-camu* (Silva *et al.*, 2006), *jujube* (Chen *et al.*, 2017) y pulpa de *noni* (Fabra *et al.*, 2011) y matrices modelo a base de carbohidratos (García Coronado, 2019). Por otro lado, se encontró que hay muchos estudios acerca del efecto de la adición de maltodextrina en las temperaturas de transición vítrea de frutas deshidratadas pero muy pocos sobre el efecto sistemático de la concentración del aditivo utilizado (Fongin *et al.*, 2016).

El efecto del agua y del peso molecular sobre la transición vítrea es un hecho demostrado, ya que las temperaturas de transición vítrea de los alimentos dependen principalmente de la cantidad de agua, y de la composición y peso molecular de los solutos presentes en los alimentos (Zhao *et al.*, 2015). El diagrama de estado elaborado para maltodextrinas de diferentes equivalentes de dextrosa y reportado por Icoz & Kokini (2008) fue utilizado en este trabajo como referencia para percibir la tendencia de la maltodextrina en los diagramas de estado y con ello contrastar su aplicación en jugos de frutas a diferentes concentraciones (Figura 3.8).

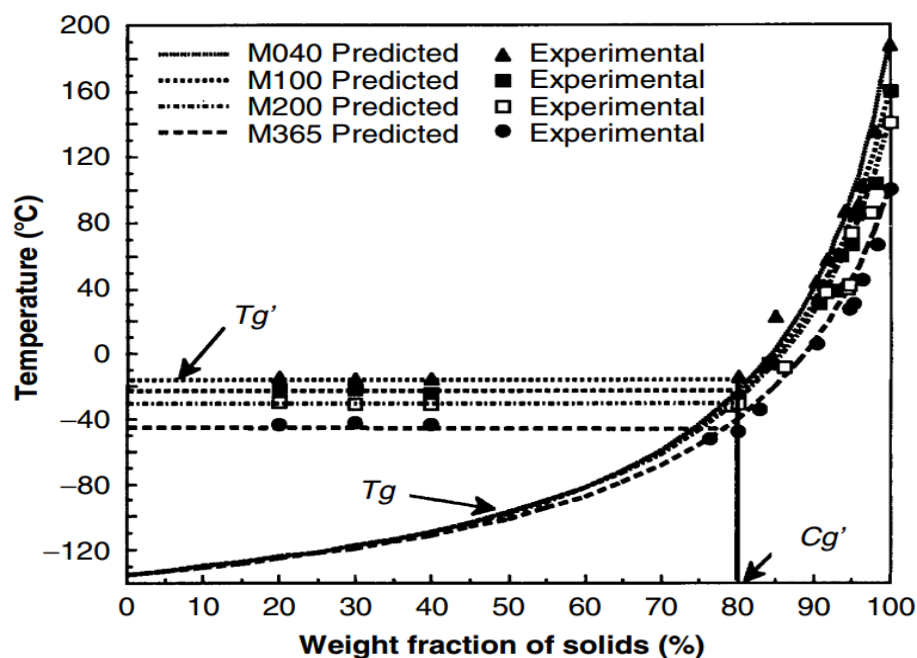


Figura 3.8 Diagrama de estado para maltodextrinas de diferentes equivalentes de dextrosa (Icoz & Kokini, 2008)

En particular en la evaluación de diagramas de estado de jugos de frutas con maltodextrina añadida resulta conveniente tener la referencia de trabajos de investigación basados en sistemas modelo; ya que los sistemas modelo pueden ser representativos de diversos productos alimenticios ricos en azúcares como la miel, caramelos y frutas, en donde la proporción de fructosa, glucosa y sacarosa pueden variar de un producto a otro. Con esto, se pretende que las curvas T_m y T_g obtenidas a partir de estos sistemas expresados en diagramas de estado, contribuirán a la formulación, diseño de procesos, almacenamiento, estabilidad de sistemas con alto contenido de azúcares como jugos naturales, congelados, deshidratados” (Ramírez González, 2014).

A propósito de los sistemas modelo y aplicación de aditivos se tienen referencias que indican la tendencia de las temperaturas de transición en alimentos como se muestra en el anexo B. La presencia de azúcares tales como glucosa, fructosa y sacarosa pueden reducir el valor de T_g y T_m' favoreciendo el efecto plastificante del agua; entonces el fenómeno de colapso puede ocurrir y afectar el producto liofilizado.

Silva *et al.*, (2006) reportaron valores de Tg de pulpa de camu-camu con y sin adición de maltodextrina encontrando que las muestras con maltodextrinas exhibieron valores de Tg más altos en comparación con las pulpas procesadas en su estado natural (Tabla 3.3), y en acuerdo con Mahato *et al.*, (2019) en el procesado de frutas es sugerido la adición de azúcares de alto peso molecular, como maltodextrina, para aumentar su valor de Tg.

Tabla 3.3 parámetros calculados para el modelo de Gordon-Taylor

Pulpa de <i>Camu-Camu</i> liofilizada	Parámetros de Gordon-Taylor		
	Tgs [°C]	K	R ²
Natural	74.59	3.92	0.995
Con 30% de maltodextrina DE 20	125.45	5.52	0.997

Referencia (Silva *et al.*, 2006).

Respecto a las demás temperaturas de transición de fase no se encontraron investigaciones utilizando maltodextrina como aditivo. A este respecto, Guizani *et al.*, (2010), reportaron para un estudio realizado en frutos de palmera datilera que Tm' es exclusivo del producto y está influenciado por el peso molecular de los sólidos totales presentes en alimentos. Encontraron que Tm' disminuye al aumentar el contenido de sólidos, aunque, a un contenido de sólidos superiores al 60% el cambio en el valor de Tm' resulta pequeño e insignificante. En cuanto al valor de Tg' fue encontrado que depende en gran parte de los soluto presentes. Los solutos que tienen un alto peso molecular como carbohidratos complejos aumentan el valor de Tg' mientras que solutos con un bajo peso molecular como carbohidratos simples como fructosa, glucosa y sacarosa disminuyen su valor (Goff & Sahagian, 1996).

4 METODOLOGÍA

4.1 Extracción de jugo de tuna

Para generar jugos naturales de fruta de tuna fue procesada únicamente la parte comestible de las frutas previamente adquiridas por la percepción de un buen estado físico y madurez adecuada. Las tunas seleccionadas se trituraron, y con la finalidad de separar compuestos no solubles como pulpa, semillas y fibras fueron después filtradas mediante una malla. La cantidad de sólidos solubles presentes en cada jugo generado fue medida y expresada en grados brix utilizando un refractómetro digital. El valor de sólidos solubles para el jugo fue de 11.9 °Brix, equivalente a 11.9 g de sólidos por cada 100 g de jugo. Este valor fue después utilizado para fijar la fracción de sólidos del jugo natural ($X_{sj}=0.119$).

4.2 Formulación de sistemas con adición de maltodextrina

Con el jugo natural se prepararon dos sistemas diferentes, utilizando como aditivo maltodextrina DE 4-7 (peso molecular de 3600 g/mol) grado analítico de sigma-Aldrich Co. Tomando en cuenta el contenido inicial de sólidos solubles se prepararon 900 g de dos soluciones de maltodextrina para adicionarle a cada una 100 g de jugo a partir de ello generar sistemas con una fracción másica de sólidos aproximada de 0.4 y 0.8. La fracción másica de sólidos para las soluciones de maltodextrina agregadas al jugo de tuna fue $X_{sm1}=0.4312$ y $X_{sm2}=0.8756$, respectivamente.

4.3 Elaboración de polvos a partir de jugo de fruta natural y con maltodextrina

El jugo natural y jugo con maltodextrina agregada fueron contenidos en viales Eppendorf y almacenados en un ultracongelador (DW-86L578J) operando a una temperatura

de - 80°C (Figura 4.1) para asegurar su conservación y a su vez favorecer el proceso de transformación a polvos de baja humedad.



Figura 4.1 jugo congelado, contenido en viales Eppendorf.

Pasadas 24 horas de almacenamiento los jugos se llevaron a liofilizar bajo condiciones de -60°C y 5 mTorr en un liofilizador (TFD8501). Los viales se retiraban del equipo en intervalos de tiempo regulares y se pesaban, una vez que se registraban valores de medición de peso constante se detenía el proceso de liofilización y utilizando un mortero con pistilo la materia seca obtenida fue triturada hasta observar una consistencia homogénea. Los polvos finos generados por la trituración fueron almacenados en frascos de vidrio ámbar dentro de un desecador conteniendo sulfato de calcio anhidro (actividad de agua de 0) (Figura 4.2) a condiciones ambientales y después de 4-5 semanas (tiempo estimado para que se alcanzara el equilibrio) fue determinado su porcentaje de humedad en una termobalanza (MB45) para proseguir con un acondicionamiento de dicha humedad y generar muestras en un rango de estudio extenso (0-90%, base húmeda).



Figura 4.2 Desecador con los polvos de frutas contenidos en frascos de vidrio

4.4 Acondicionamiento de polvos a diferentes contenidos de humedad

Con los polvos en condición de equilibrio se generaron muestras en dominios de baja humedad (0-30% base húmeda), de humedad intermedia (30-40% base húmeda) y alta humedad (40-90% base húmeda); siguiendo la metodología descrita por Ruiz-Cabrera, *et al.*, (2016). En celdillas de aluminio (Tzero Hermetic pan) se pesaron 3 a 10 mg de polvo utilizando una Balanza analítica (XS205) y se llevaron a un sistema cerrado que se encontraba establecido a condiciones ambientales, y con agua destilada en su interior. Después de un tiempo de exposición de las muestras a un 100% de humedad relativa dentro del sistema, las celdas fueron retiradas cada una a intervalos regulares de tiempo e inmediatamente selladas. Las muestras se pesaron nuevamente para determinar el contenido de agua a partir de la ganancia de peso y con ello fue posible calcular la humedad alcanzada usando la ecuación 3.1. El procedimiento anterior tiene excepción de aplicación para generar muestras en estado anhidro (0% base húmeda) en donde 5 a 10 mg de polvo se pesaron de manera directa en celdillas de aluminio (Tzero pan) y después analizadas térmicamente mediante DSC.

$$W (\%) = \frac{X}{X + 1} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Donde X es la relación entre el contenido final de agua y la masa seca de la muestra, definida por las ecuaciones 3.2 y 3.3:

$$X = \frac{w_o - DM}{DM} \quad (3.2)$$

Donde w_o es peso final de la muestra y DM es la masa seca de la muestra definida a su vez por la ecuación 3.3.

$$DM = w_i \left(1 - \frac{\bar{m}}{100} \right) \quad (3.3)$$

Donde w_i es peso inicial de la muestra y \bar{m} es el porcentaje promedio de humedad medida de la muestra.

Para las muestras en un dominio de alta humedad (40-90% base húmeda), éstas se prepararon en viales de vidrio 200 μ L como se muestra en la Figura 4.3, por adición directa de la cantidad de agua necesaria calculada con las ecuaciones 3.4 y 3.5. Después de tener soluciones homogéneas mediante un agitador tipo vórtex los viales fueron almacenados en un refrigerador convencional a $\sim 4^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 12-24 horas para conseguir el equilibrio de humedad en la muestra.



Figura 4.3 Vial en el que fue preparada la solución muestra-agua destilada.

De cada solución se tomaron alícuotas en un rango de 5 a 10 mg que fueron colocadas en celdillas de aluminio (Tzero Hermetic pan) para el análisis térmico DSC. Las celdillas se sellaron inmediatamente y se pesaron, se almacenaron reiteradamente en un refrigerador convencional a 4°C durante un tiempo de 12-24 horas y pasado ese tiempo se llevaron a la balanza analítica para verificar que no se tuviera pérdida de peso, asegurando de esa manera el sellado hermético.

$$W_n = W_T - (w - S) \quad (3.4)$$

donde W_T es el agua total contenida en la solución w es la cantidad de muestra requerida para preparar la solución, definida por la ecuación 3.5, y S es la cantidad de sólidos requeridos para preparar la solución, definida por la ecuación 3.6 que a su vez se define por la ecuación 3.7

$$w = 100 \cdot \frac{S}{100 - m_o} \quad (3.5)$$

donde m_o es la humedad inicial de la muestra.

$$S = (100 - m_e) \frac{W_T}{m_e} \quad (3.6)$$

$$W_T = \rho \left(\frac{X}{100} m_e \right) \quad (3.7)$$

donde ρ es la densidad del agua en $\left[\frac{mg}{\mu L} \right]$ y X son los microlitros $[\mu L]$ de solución a preparar (para este caso 200).

4.5 Análisis térmico mediante DSC

Las transiciones térmicas de las muestras previamente acondicionadas se determinaron mediante un análisis térmico utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC Q2000) equipado con sistema de refrigeración RS90 y adaptado a un ordenador para el procesamiento de la señal de salida (Figura 4.4).

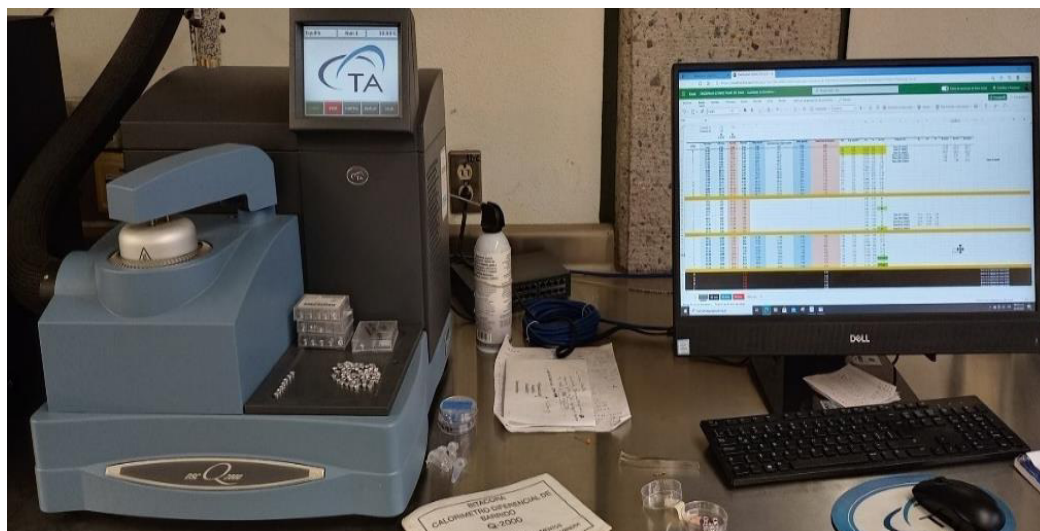


Figura 4.4 Sistema procesador-calorímetro diferencial de barrido Q2000

Para cada dominio de humedad se adaptaron diferentes metodologías de procesamiento, ejecutadas y reportadas en la literatura para el análisis de productos ricos en azúcares, tal y como se describe a continuación.

4.5.1 Muestras en el dominio de baja humedad (0-30%, base húmeda)

Para estas muestras se siguió el “protocolo calorimétrico para la fabricación de estructuras amorfas a partir de azúcares cristalinos y determinación de T_g ” reportado por Saavedra Leos *et al.* (2012), y adaptado por Ruiz Cabrera & Schmidt (2015). De manera generalizada dicho protocolo se utiliza en muestras que tienen contenido de agua no congelable. Las muestras se enfrían desde una temperatura ambiental a una temperatura muy por debajo de cero ($\approx -90^\circ\text{C}$) y después son calentadas a una temperatura de fusión previamente seleccionada según su composición y contenido de agua. La tabla reportada por Ruiz-Cabrera *et al.*, (2016) en el Anexo A, fue utilizada en este trabajo para establecer la máxima temperatura de calentamiento.

El procedimiento detallado para este caso de estudio consiste en calentar la muestra a una velocidad de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (calentamiento rápido) hasta una temperatura previamente seleccionada, se mantiene esa temperatura durante un tiempo de retención (t_m) de dos minutos (Jiang *et al.*, 2008, Saavedra Leos *et al.*, 2012), pasado el tiempo la muestra se enfría

4.5.3 Muestras en el dominio de humedad intermedia (30-40%, base húmeda).

Para estas muestras se seleccionó previamente una temperatura *annealing* ($T_m' - 1^\circ\text{C}$); según Ruiz Cabrera *et al.*, 2016 en acuerdo a lo recomendado por Rahman (2004) y Zhao et al. (2015) para maximizar la formación de hielo y eliminar el pico exotérmico observado antes de la endoterma de fusión. Los parámetros de procesamiento se mantuvieron igual que para muestras en el dominio de alta humedad, y el *annealing* aplicado antes del calentamiento de la muestra fue de un tiempo de 30 minutos con intención de lograr una adecuada visualización de T_g' y T_m' .

4.6 Determinación de las temperaturas de transiciones térmicas

Los termogramas DSC que consisten en una representación del flujo de calor versus temperatura fueron analizados mediante el uso del software TA Universal Analysis 2000 (Versión 4.5A) Los valores de T_g en el caso de muestras en el dominio de baja humedad, se determinaron como un cambio escalón en la línea base, y de la misma manera fueron evaluados T_m' , y T_g' para el caso de muestras en los dominios de alta humedad y humedad intermedia. Además, se evaluó T_m en los termogramas generados para muestras con humedad alta e intermedia como el valor pico de endoterma de fusión.

4.7 Modelado de los diagramas de estado

Los valores experimentales obtenidos durante el análisis térmico para T_g , T_g' , T_m y T_m' de los sistemas fueron graficados como función del contenido de sólidos (X_s). Con la ecuación de Gordon-Taylor (ecuación 3.7) y el modelo de Chen (ecuación 3.8) se construyeron la curva de transición vítrea en no equilibrio (T_g vs X_s) y la curva de equilibrio de fusión del hielo (T_m vs X_s) respectivamente. Para el ajuste de regresión no lineal se utilizó como herramienta el complemento solver de Microsoft Excel 365 y con el cual se determinaron los valores de los parámetros T_{gs} , B , E , k . El grado de ajuste fue medido con el coeficiente de determinación R^2 que específicamente se define como el porcentaje de la variación total descrita por la variación en la fracción másica del sólido, X_s .

$$T_{gm} = \frac{X_s T_{gs} + k(1 - X_s) T_{gw}}{X_s + k(1 - X_s)} \quad (3.7)$$

En la ecuación anterior, T_{gm} representa la temperatura de transición vítrea del jugo, T_{gs} es la temperatura de transición vítrea de sólidos solubles en estado anhidro, T_{gw} es la temperatura de transición vítrea del agua y tiene un valor de -135°C , k es un parámetro constante proporcional al efecto de plastificación de sólidos debido al agua y X_s es la fracción másica de sólidos.

$$T_m = T_w + \left(\frac{\beta}{\lambda_w}\right) \ln\left(\frac{1 - X_s - BX_s}{1 - X_s - BX_s + EX_s}\right) \quad (3.8)$$

T_m es la temperatura de congelación del jugo, T_w es la temperatura de congelación del agua pura y tiene un valor de 0°C , β es la constante de temperatura de congelación para el agua y tiene un valor de $1860 \text{ Kg}^\circ\text{C/mol}$, λ_w es el peso molecular del agua pura y tienen un valor de 0.0180 kg/mol , E es la relación de la masa molecular de agua y sólidos, B es la relación de agua no disponible para congelación con la cantidad de sólidos totales.

Los valores de T_g' y T_m' fueron calculados como valores promedios a partir de los datos experimentales, debido a que existe una pequeña variación en los valores experimentales de ambos parámetros con respecto a la concentración de sólidos (Grajales Lagunes et al., 2018). A su vez, la región de agua congelable y no congelable fueron delimitadas en el diagrama por el valor de la fracción sólida en la condición de máxima crio-concentración (X_s'). Estos valores fueron calculados a partir de la intersección de la curva T_m con la horizontal correspondiente a T_m utilizando como herramienta Excel 365 y como técnica "buscar objetivo" que resulta útil para solucionar ecuaciones con una incógnita.

5 RESULTADOS

5.1 Análisis térmico

Para ilustrar el análisis térmico a partir del que fueron determinadas las temperaturas de transición de fase (T_g , T_g' , T_m , T_m') para los jugos procesados, se muestran a continuación termogramas típicos, obtenidos durante el desarrollo del proyecto, mediante calorimetría diferencial de barrido. En primer lugar, para el dominio de baja humedad (0-30%, base húmeda) los termogramas presentan un evento térmico que corresponde a una transición vítrea, se trata de un cambio escalón en la línea base. En la Figura 5.1 se puede visualizar el valor de T_g tomado convencionalmente como el punto de inflexión presente en la línea, de manera análoga se tienen resultados para el resto de las muestras.

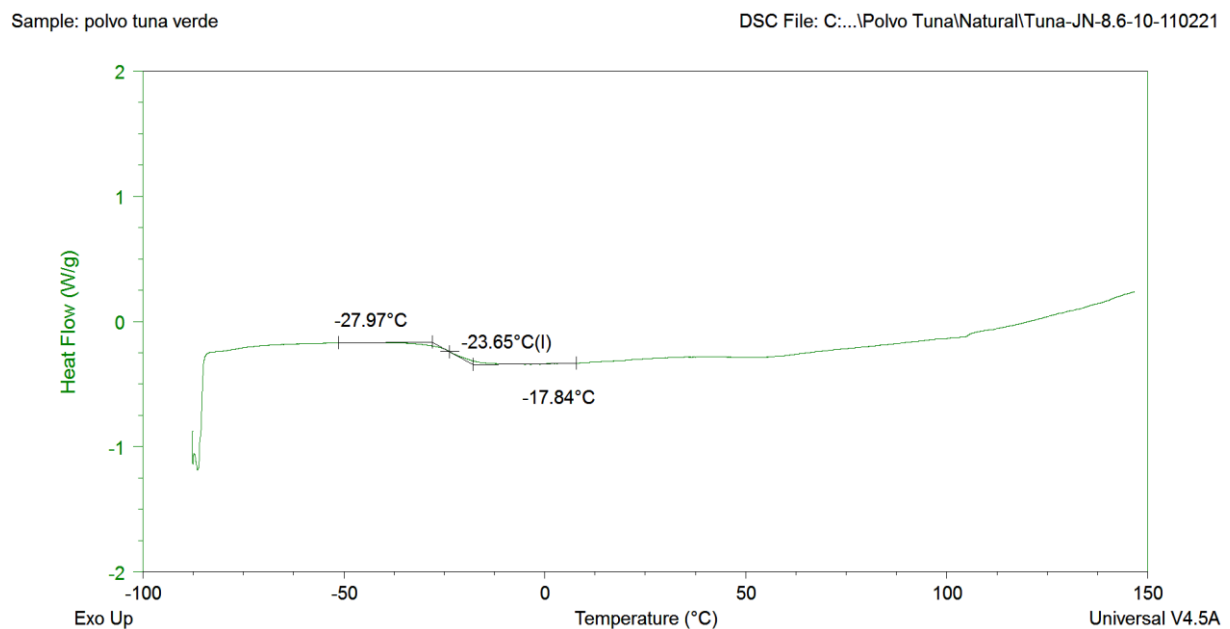


Figura 5.1 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural

(8.6%, base húmeda), $T_g = -23.65^\circ\text{C}$

En cuanto a muestras preparadas en el dominio de alta humedad (40-90%, base húmeda), los termogramas exhibieron tres eventos térmicos; dos de los eventos presentan la característica típica de una transición de fase de segundo orden, que corresponde a un cambio escalón en la línea base. Las figuras 5.2 y 5.3 muestran a manera de ejemplos de los termogramas DSC analizados para obtener los datos experimentales correspondientes a las temperaturas de transición T_m' y T_g' de las muestras de jugos.

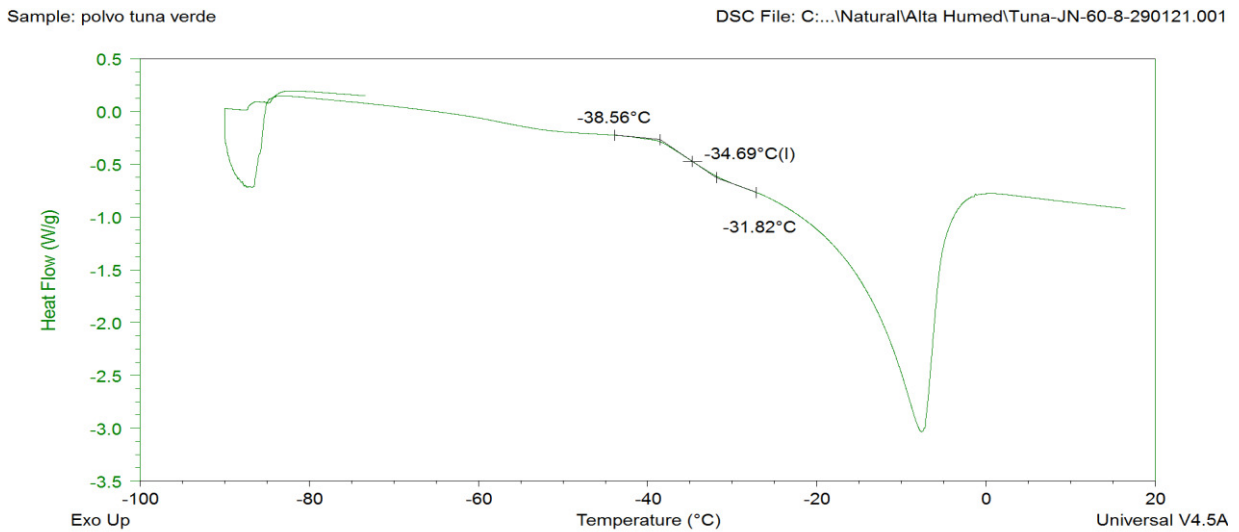


Figura 5.2 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), $T_m' = -34.69^\circ\text{C}$

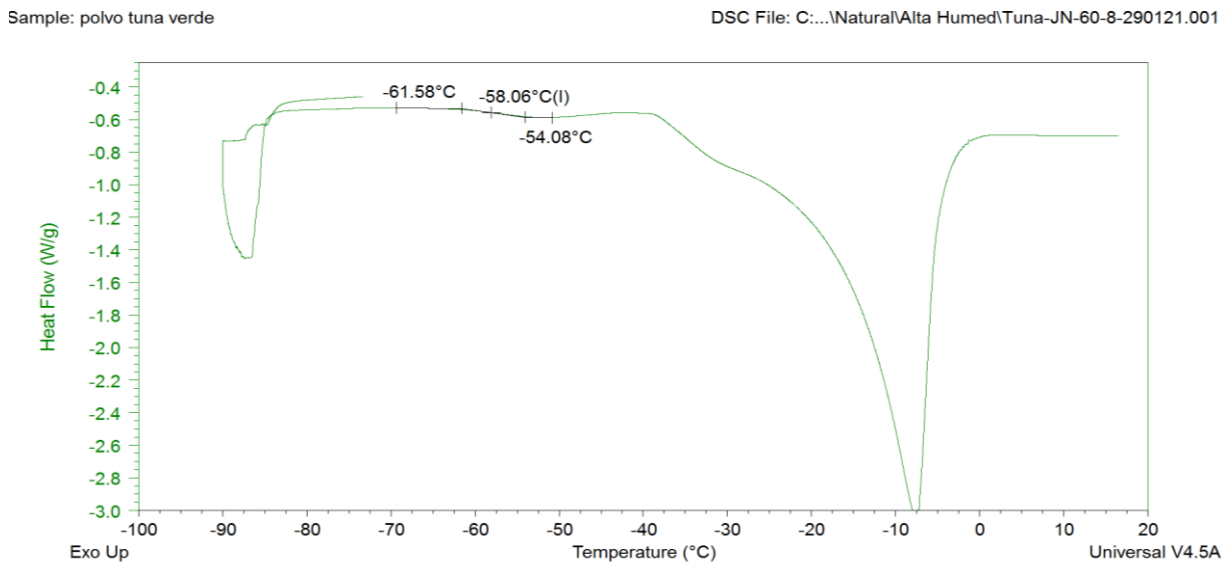


Figura 5.3 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), $T_g' = -58.06^\circ\text{C}$

Por otra parte, en el caso de estudio sobre la temperatura del punto de congelación (T_m) el valor se calcula en el pico endotérmico presente en el termograma DSC, la Figura 5.4 ejemplifica el análisis térmico realizado, incluyendo el procedimiento de *annealing* recomendado ($T_m' - 1^\circ\text{C}$).

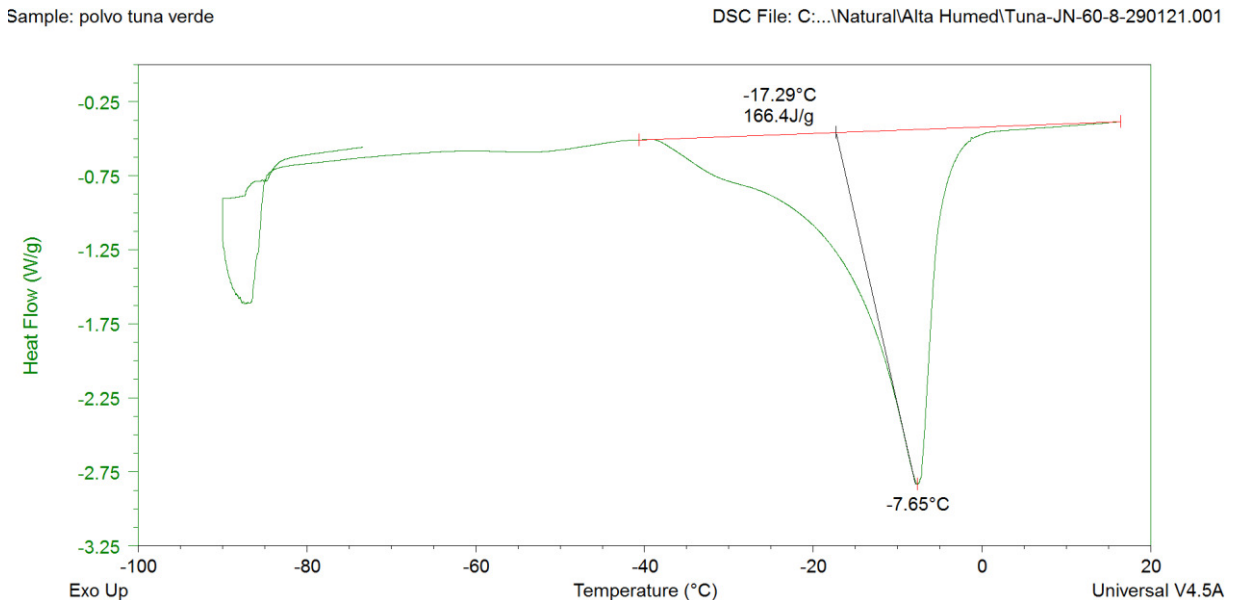


Figura 5.4 Termograma DSC para muestra de jugo de tuna natural (60%, base húmeda), $T_m = -7.65^\circ\text{C}$

5.2 Diagramas de estado de jugos

Las herramientas generadas para el progreso y desarrollo de diversas operaciones unitarias empleadas en el procedimiento de procesamiento y/o almacenamiento de productos de frutas resultan en conocimiento nuevo que se presenta a continuación a partir de los valores experimentales para las temperaturas de transición medidas por DSC.

En los diagramas de estado de las muestras de jugos de tuna la dependencia de la temperatura de transición vítrea de los solutos al contenido de agua debido a la plastificación es evidente por la curva generada a partir del modelo de Gordon-Taylor. Así mismo, la relación entre la formación de hielo y la concentración de solutos es evidente por la curva generada a partir del modelo de Chen. Por otra parte, se observa que las temperaturas de inicio y de fusión

de hielo son valores constantes que se encuentran representados por una línea horizontal. En la Figura 5.5 se presentan los valores de las mediciones experimentales y el ajuste de los modelos generados para el caso de jugo de tuna en estado natural, es decir, sin adición de maltodextrina.

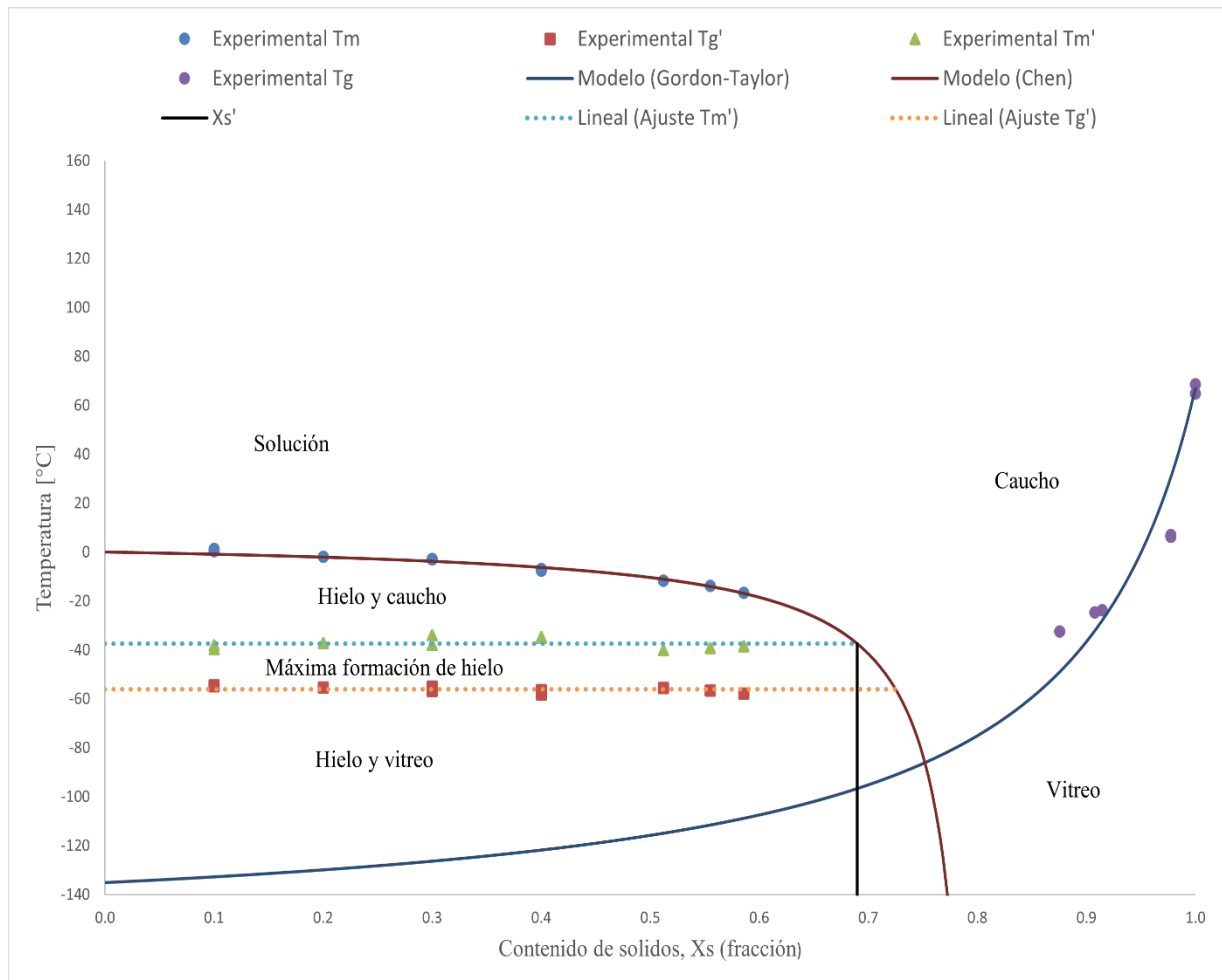


Figura 5.5 Diagrama de estado para jugo de tuna natural sin adición de maltodextrina.

Para el caso de jugo de tuna con maltodextrina añadida ($X_s=0.4$) se genera el diagrama de estado representado por la Figura 5.6; con un comportamiento similar respecto a la temperatura de transición vítrea, la relación entre la formación de hielo y la concentración de solutos, las temperaturas de inicio y de fusión de hielo. El ajuste de los modelos generados

describe de manera adecuada las curvas en función del contenido de sólidos (X_s) para este caso.

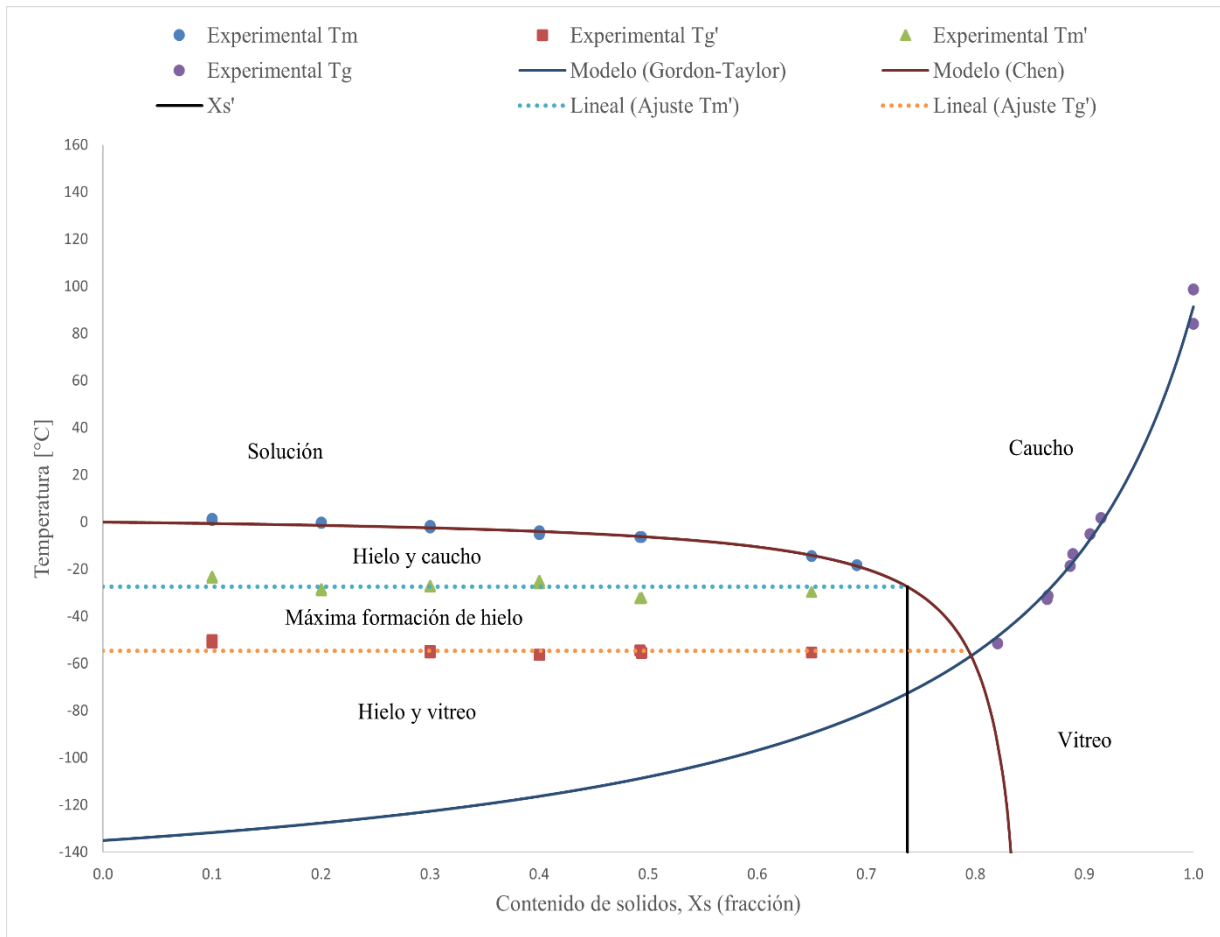


Figura 5.6 Diagrama de estado para jugo de tuna con maltodextrina agregada a una fracción másica de 0.4.

Finalmente, para el caso de jugo con maltodextrina a una concentración más alta ($X_s=0.8$) se tiene que los parámetros se ajustan también a los modelos generados para describir el comportamiento de los datos experimentales como la muestra la Figura 5.7.

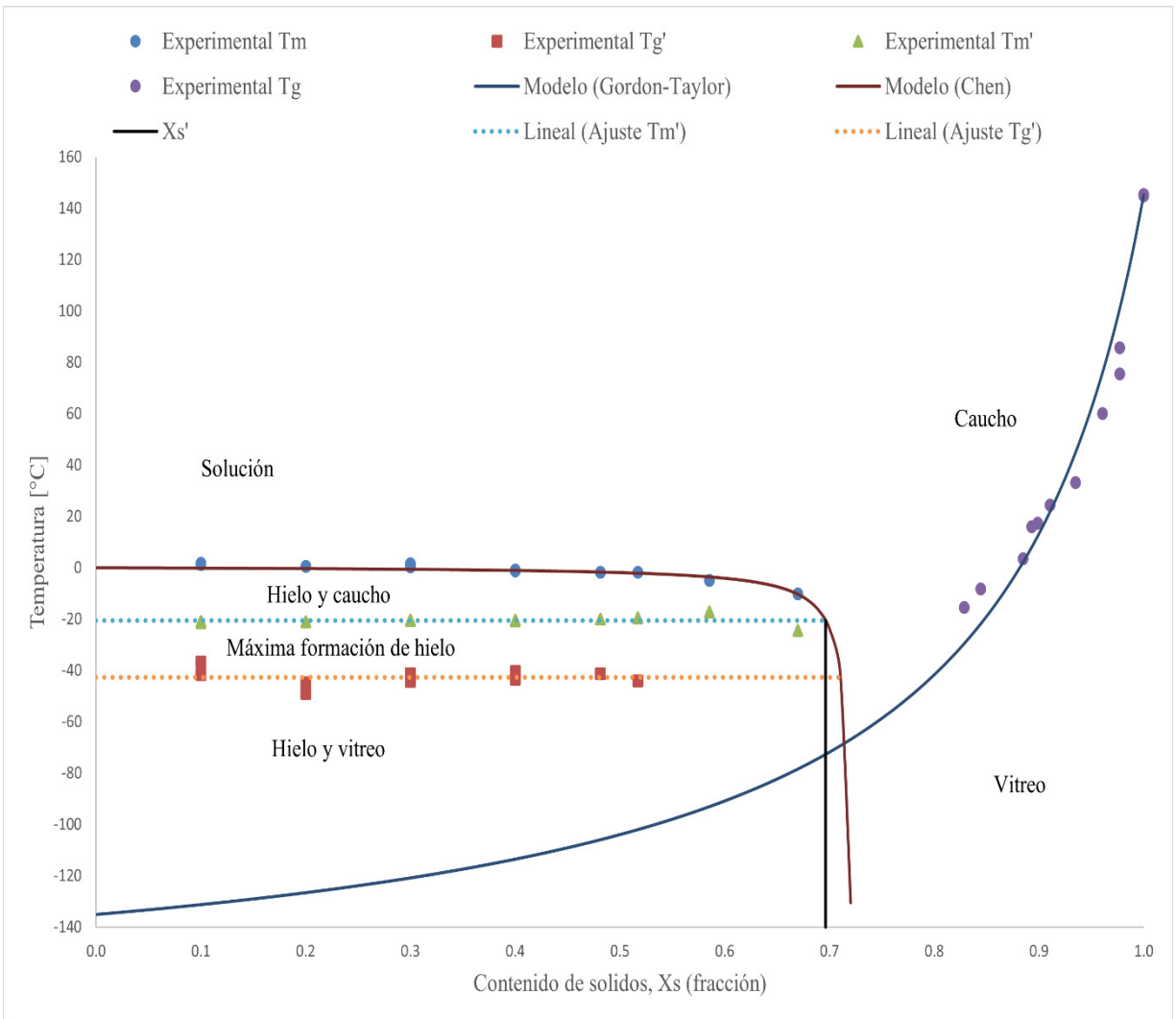


Figura 5.7 Diagrama de estado para jugo de tuna con maltodextrina agregada a una fracción másica de 0.8.

5.3 parámetros de los diagramas de estado generados

Tabla 5.1 Parámetros de modelos matemáticos (ecuación de Gordon-Taylor y ecuación de Chen) y de la matriz con máxima crio-concentración para jugos de tuna.

Jugo de tuna	Parámetros de la ecuación de Chen			Parámetros de la ecuación de Gordon-Taylor			Solución con máxima Crio-concentración		
	E	B	R ²	k	T _{gs}	R ²	Xs'	Tg'	Tm'
Natural	7.68 X10 ⁻⁰⁵	0.238	0.967	9.458	66.81	0.857	0.689	-56.069	-37.457
W_{MD} = 0.4	5.12 X10 ⁻⁰⁵	0.163	0.973	7.383	91.41	0.993	0.737	-54.542	-27.451
W_{MD} = 0.8	1.13 X10 ⁻⁰⁵	0.379	0.887	8.010	145.18	0.948	0.696	-42.662	-20.630

6 DISCUSIÓN

6.1 Transiciones térmicas

El procesamiento de alimentos juega un papel esencial para la conservación y disposición de estos. Sin embargo, conviene subrayar que se trata de un tema extenso para abordar en su totalidad, dado que la finalidad de transformación puede ser tan diversa como la cantidad de procesos disponibles para hacer pasar a un alimento de un estado de la materia a otro.

De manera general para este estudio, y al igual que en la bibliografía consultada, durante las etapas de análisis DSC se tienen diferentes eventos que ocurren a determinadas temperaturas. En el caso de muestras con contenido de agua congelable se obtuvieron termogramas, para analizar en ellos el flujo de calor en función de la temperatura y a su vez caracterizar las transiciones ocurridas. Como ejemplo en la Figura 6.1 se muestra un termograma DSC con el proceso completo. Durante el enfriamiento se puede observar la cristalización del agua contenida en la muestra, caracterizada a una temperatura de $-45.30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se visualiza en el termograma como un pico exotérmico, en caso del segundo evento (calentamiento) se presentan dos cambios en la línea base del termograma el primero en aparecer que corresponde al evento de transición vítrea (T_g') y el segundo que es identificado por la temperatura inicial de fusión de los cristales de hielo (T_m').

En cuanto a muestras con contenido de agua no congelable el proceso completo de un termograma DSC se muestra en la Figura 6.2. Durante el calentamiento se visualiza un cambio en la línea base que corresponde a una transición vítrea y en el recalentamiento paulatino de azúcares, el cual asegura una fusión completa se observa nuevamente el cambio en la línea base lo que posibilita una medición de T_g acertada.

Sample: polvo tuna verde

DSC File: C:\...\Natural\Alta Humed\Tuna-JN-48.8-8-080221

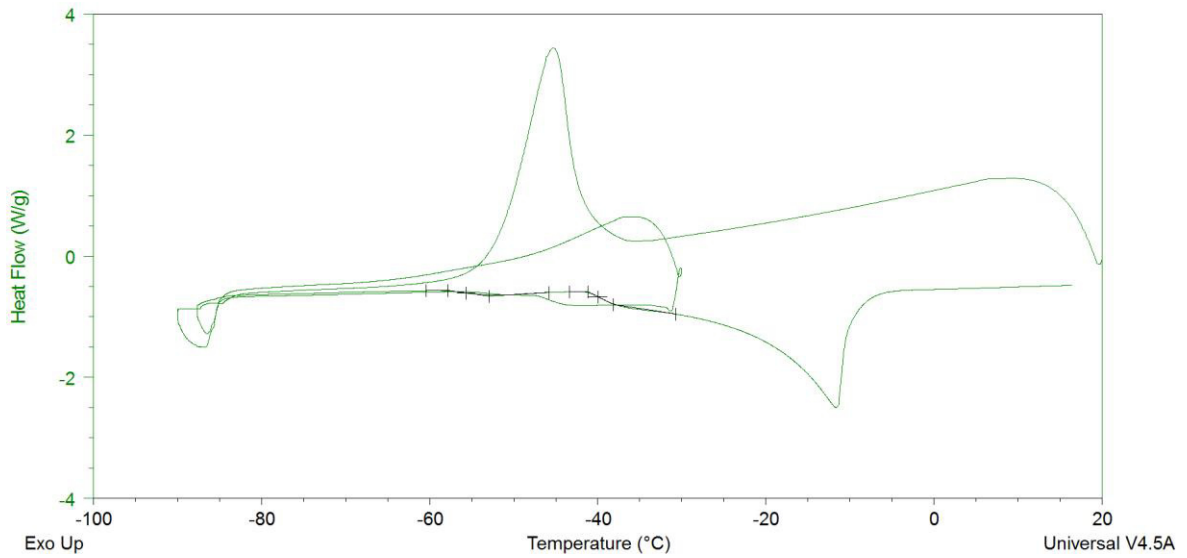


Figura 6.1 Termograma típico analizado para determinar T_g' , T_m' y T_m .

Sample: polvo tuna verde

DSC File: C:\...\Natural\Baja Humed\Tuna-JN-12.5-14-120221

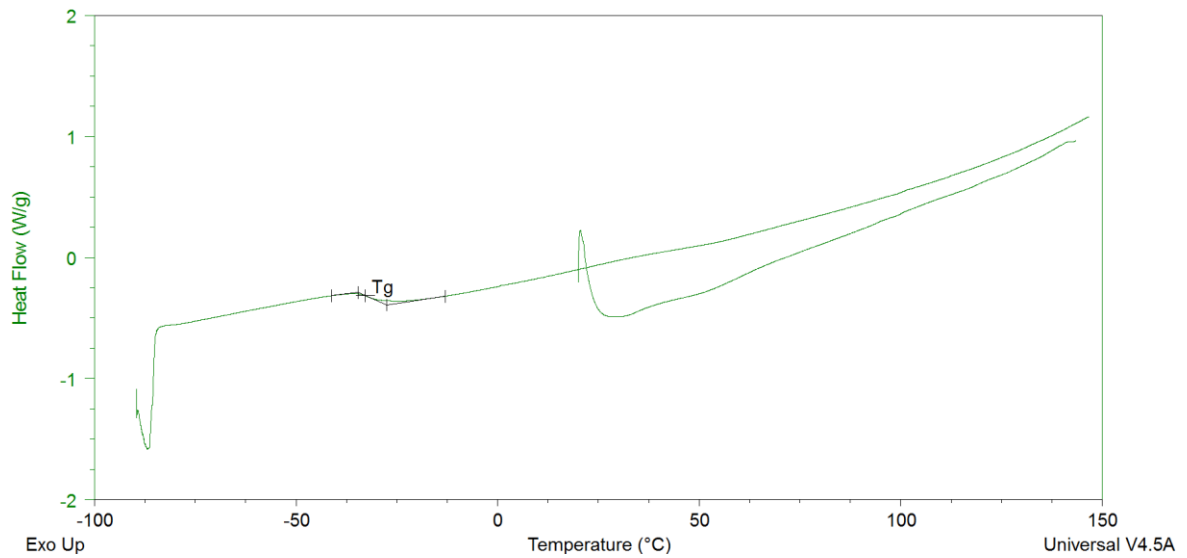


Figura 6.2 Termograma típico analizado para determinar T_g

A lo anterior debe entenderse que los diagramas de estado generados establecen las funciones adecuadas para describir condiciones de equilibrio y de no-equilibrio con aplicación

práctica durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos con alto contenido de azúcares.

6.2 Diagramas de estado

Las temperaturas de transición son utilizadas en la construcción de diagramas de estado para jugo natural y procesados con maltodextrina agregada a 0.4 y 0.8, diagramas en los que resulta evidente las temperaturas de fusión de hielo, así como el efecto plastificante del agua a partir de las funciones T_m (modelo de Chen) y T_g (Ecuación de Gordon-Taylor) respectivamente.

6.2.1 Modelado de diagramas

Un R^2 con valores entre 0.887 a 0.967 para el modelo de Chen y de 0.857 a 0.993 para la ecuación de Gordon-Taylor hacen referencia a los ajustes observados en las curvas a cada uno de los datos experimentales. Para la ecuación de Gordon-Taylor el rango de valores T_{gs} determinado se encuentra por encima de lo reportado por Mendoza-Cuéllar, (2017) para diferentes jugos naturales. En cuanto al valor del parámetro k se tiene de igual manera valores por encima. Resulta evidente que la presencia de maltodextrina en los jugos tiende a aumentar los valores de T_{gs} que van de 66.81 a 145.18, según la literatura consultada esto es debido a los cambios en la viscosidad y a la depresión del punto de congelación representada por el parámetro k , que es proporcional al efecto de plastificación de sólidos debido al agua que hace presencia en el comportamiento cóncavo resultante en cada una de las funciones generadas y los valores van de 0.163 a 0.379. Por otra parte, para el modelo de Chen los valores encontrados para los parámetros E y B van de 1.13×10^{-05} a 7.68×10^{-05} y 0.163 a 0.238, respectivamente. A lo anterior cabe retomar que B define la cantidad de agua que está unida a los componentes sólidos o cinéticamente impedida de congelarse y que E es la relación de masa molecular de agua y sólidos.

6.2.2 Evaluación de diagramas

En sistemas en donde predomina un elevado peso molecular tal y como lo es el caso de adición de maltodextrina, las transiciones de fase T_g' y t_m' dependen de la alta viscosidad de la matriz, la cantidad de agua no congelable y las interacciones agua-maltodextrina. En acuerdo

con los diagramas generados los valores de T_g' y T_m' se encuentran en aumento en un rango que va de -56.069 a -42.662 y -37.457 a -20.630 respectivamente, tal como es esperado por la adición de maltodextrina, al igual que para los valores de T_g s que van desde 66.81°C para jugo natural a 145.18°C para jugo con $W_{MD} = 0.8$.

En general se tiene que los diagramas de estado propuestos en esta investigación confiablemente pueden utilizarse para la predicción de condiciones adecuadas de procesamiento, congelación y/o almacenamiento de matrices alimentarias con una composición química similar a los jugos estudiados.

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir del análisis en las temperaturas de transición de fase (T_g' , T_m' , T_g y T_m) a diferentes condiciones de procesamiento y mediante los diagramas de estado modelados se demuestra, en primer lugar, que el análisis térmico desarrollado es adecuado para las muestras a diferentes contenidos de humedad; valores de T_g determinados en muestras con contenido de agua no congelable y T_g' , T_m' así como T_m en muestras con contenido de agua congelable.

Por otra parte, en cuanto a los modelos generados a partir de las ecuaciones adaptadas de Gordon-Taylor y de Chen: con base al coeficiente de correlación de Pearson (R^2) se determina que describen de manera adecuada las curvas generadas (temperatura de transición de fase vs X_s).

Respecto a la aplicación de maltodextrina en los jugos de fruta se determina para T_g' y T_m' por los valores experimentales obtenidos en los termogramas DSC que se trata de transiciones de fase que no dependen de la concentración de sólidos por lo que su tendencia se mantiene como una constante, no obstante, se logró que dicho valor constante aumente en las muestras desde -56.069°C para jugo natural a -42.662°C para jugo con 0.8 (fracción total de sólidos) y -37.457°C para jugo natural a -20.630°C para jugo con 0.8 (fracción total de sólidos) respectivamente. Lo anterior resulta altamente práctico ya que para productos tales como jugos concentrados congelados conviene que dichas temperaturas sean suficientemente altas para sustentar una producción adecuada de cristales de hielo con aplicación en congeladores convencionales y minoristas.

8 REFERENCIAS

Abiad, M. G., Campanella, O., & Carvajal, M. (2009). A review on methods and theories to describe the glass transition phenomenon: applications in food and pharmaceutical products.

Auleda, J. M., Raventós, M., Sánchez, J., & Hernández, E. (2011). Estimation of the freezing point of concentrated fruit juices for application in freeze concentration. *Journal of food engineering*.

Ayala Zavala, J. F., Wang, S. Y., Wang, C. Y., & González Aguilar, G. A. (2004). Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*

Bai, Y., Shafiur, R. M., Perera, C. O., Smith, B., & Melton, L. D. (2001). State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. *food research international*.

Bhandari, B., & Roos, Y. H. (2017). Introduction to Non-Equilibrium States and Glass Transitions - The Fundamentals Applied to Foods Systems. En *Non-Equilibrium States and Glass Transitions in foods* (págs. 31-47).

Buera, P., Levine, H., Roos, Y. H., & Corti, H. R. (2011). State diagrams for improving processing and storage of foods, biological materials, and pharmaceuticals (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*.

DOF. (11 de Febrero de 2021). *Secretaría de Gobernación*. Obtenido de Diario Oficial de la Federación:
http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5611285&fecha=11/02/2021

Donth, E. (2001). *The glass transition*. New York: Springer.

Fongin, S., Kawai, K., Harnkarnsujarit, N., & Hagura, Y. (2016). Effects of water and maltodextrin on the glass transition temperature of freeze-dried mango pulp and an empirical model to predict plasticizing effect of water on dried fruits. *Journal of food engineering*.

Foster, K. D., Bronlund, J. E., & Paterson, A. T. (2006). Glass transition related cohesion of amorphous sugar powders. *Journal of food engineering*.

Franks, F., Asquith, M. H., Hammond, C. C., Skaer, H. B., & Echlin, P. (1977). Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure. I. Low temperatures states of aqueous solutions of hydrophilic polymers. *Journal of microscopy*, 223-238.

Gallegos Infante, J. A., Ochoa Martínez, L. A., & Ortiz Corral, A. (2005). Glass transition temperature behavior of a model blend of carbohydrates. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*.

García Coronado, P. (01 de Agosto de 2019). *Efecto de la maltodextrina sobre los diagramas de estado de sistemas modelo y naturales ricos en carbohidratos*. Obtenido de <https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/handle/i/5810>

García Coronado, P., Flores Ramírez, A., Grajales Lagunes, A., Godínez Hernández, C., Abud Archila, M., González García, R., & Ruiz Cabrera, M. A. (2020). The influence of Maltodextrin on the thermal transitions and state diagrams of fruit juice model systems. *Polymers*.

García, N. G. (2003). Nuevas tecnologías que surgen del desorden: los materiales amorfos. *Ciencia*, 4-6.

Goff, H. D., & Sahagian, M. E. (1996). Glass transitions in aqueous carbohydrate solutions and their relevance to frozen food stability. *Thermochimica acta*.

Goff, H. D., Verespej, E., & Jermann, D. (2003). Glass transitions in frozen sucrose solutions are influenced by solute inclusions within ice crystals. *thermochimica acta*.

Grajales Lagunes, A., Flores Ramírez, A. J., González García, R., Abud Archila, M., & Ruiz Cabrera, M. A. (2018). The role of the glass transition temperature of the maximally-freeze-concentrated phase in the storage stability of frozen escamoles (*Liometopum apiculatum* M.). *Revista mexicana de ingeniería química*.

Grajales Lagunes, A., Rivera Bautista, C., Loredó García, I. O., González Chávez, M. M., González García, R., Schmidt, S. J., & Ruiz Cabrera, M. A. (2018). Using model food systems to develop mathematical models for construction of state diagrams of fruit products. *Journal of food engineering*.

Grajales Lagunes, A., Rivera Bautista, C., Loredó García, I. O., González García, R., González Chávez, M. M., Schmidt, S. J., & Ruiz Cabrera, M. A. (2018). Using model food systems to develop mathematical models for construction of state diagrams of fruit products. *Journal of food engineering*.

Guizani, N., Al-Saidi, G. S., Rahman, M. S., Bornaz, S., & Al-Alawi, A. A. (2010). State diagram of dates: Glass transition, freezing curve and maximal-freeze-concentration condition. *Journal of food engineering*.

Höhne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. J. (1996). *Differential Scanning Calorimetry an introduction for practitioners*. Springer.

Icoz, D. Z., & Kokini, J. L. (2008). State diagrams of food materials. En *Food materials science*. New York, NY: Springer.

Jansson, H., Bergman, R., & Swenson, J. (2005). Dynamics of sugar solutions as studied by dielectric spectroscopy. *Journal of non-crystalline solids*.

Khalloufi, S., El-Maslouhi, Y., & Ratti, C. (2000). Mathematical model for prediction of glass transition temperature of fruit powders. *Journal of food science*.

Mahato, S., Zhu, Z., & Sun, D.-W. (2019). Glass transitions as affected by food compositions and by conventional and novel freezing technologies: A review. *Trends in Food Science & Technology*.

Mahato, S., Zhu, Z., & Sun, D.-W. (2019). Glass transitions as affected by food compositions and by conventional and novel freezing technologies: A review. *Trends in food science & technology*.

Majerska, J., Michalska, A., & Figiel, A. (2019). A review of new directions in managing fruit and vegetable processing by-products. *Trends in Food Science & Technology*.

Mendoza Cuéllar, J. T. (2017). *Estudio calorimétrico de las transiciones de fase y de estado en función del contenido de humedad en sistemas modelo y jugos naturales*. San Luis Potosí.

Micoulaut, M. (2002). Network entropy and connectivity: the underlying factors determining compositional trends in the glass-transition temperature. *C. R. Chimie*.

Nesvadba, P. (2008). Thermal properties and ice crystal development in frozen foods. En *Frozen food science and technology* (págs. 1-25). Blackwell.

PerkinElmer, Inc. (2013). *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*.

Rahman, M. S., Sablani, S. S., Al-Habsi, N., Al-Maskri, S., & Al-Belushi, R. (2005). State diagram of freeze-dried garlic powder by differential scanning calorimetry. *Journal of food science*.

Ramírez González, A. (2014). *Contribución al estudio de la transición vítrea y diagramas de estado en biomateriales agua-carbohidratos*.

Ramírez González, A. (2014). *Contribución al estudio de la transición vítrea y diagramas de estado en biomateriales agua-carbohidratos*. San Luis Potosí.

Roos, Y. H., & Drusch, S. (2016). *Phase transitions in foods*. Berlin, Germany: Elsevier Inc.

Roos, Y., & Karel, M. (1991). Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. *International journal of food science and technology*.

Roos, Y., & Karel, M. (1991). Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. *International journal of food science and technology*.

Ruiz Cabrera, M. A., & Schmidt, S. J. (2015). Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures. *Journal of Food Engineering*. Obtenido de <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap6.html>

Ruiz Cabrera, M. A., Rivera Bautista, C., Grajales Lagunes, A., González García, R., & Schmidt, S. (2016). State diagrams for mixtures of low molecular weight carbohydrates. *Journal of Food Engineering*.

Saavedra Leos, M., Alvarez Salas, C., Esneider Alcalá, M. A., Toxqui Terán, A., Pérez García, S. A., & Ruiz Cabrera, M. A. (2012). Towards an improved calorimetric methodology for glass transition temperature determination in amorphous sugars. *CyTA - Journal of Food*.

Sablani, S. S., Syamaladevi, R. M., & Swanson, B. G. (2010). A review of methods, data and applications of state diagrams of food systems. *Food Eng Rev*.

Sadler, C. R., Grassby, T., Hart, K., Raats, M., Sokolovic', M., & Timotijevic, L. (2021). Processed food classification: Conceptualisation and challenges. *Trends in food science & technology*.

Sánchez, J., Ruiz, Y., Auleda, J. M., Hernández, E., & Raventós, M. (2009). Review. Freeze concentration in the fruit juices industry. *Food science and technology international*.

Shafiur Rahman, M. (2007). State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC). *International Journal of food properties*.

Shafiur Rahman, M. (2007). State diagram of date flesh using differential scanning calorimetry (DSC). *International Journal of food properties*.

Shalaev, E. Y., & Franks, F. (1995). Structural Glass transitions and Thermophysical Processes in amorphous carbohydrates and their supersaturated solutions. *J. Chem. Faraday trans*.

Silva, M. A., Sobral, P. J., & Kieckbusch, T. G. (2006). State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. *Journal of food engineering*.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores.

Sviech, F., Ubbink, J., & Prata, A. S. (2021). Analysis of the effect of sugars and organic acids on the ice melting behavior of pitanga and araza pulp by differential scanning calorimetry (DSC). *Thermochimica Acta*.

Syamaladevi, R. M., Sablani, S. S., Tang, J., Powers, J., & Swanson, B. G. (2011). Stability of anthocyanins in frozen and freeze-dried raspberries during long-term storage: in relation to glass transition. *Journal of food science*.

TA Instruments. (September de 2001). *Universal analysis 2000 operator's manual*.

Thomas, L. C., & Schmidt, S. J. (2017). Thermal analysis. En *Food Science Text Series* (págs. 529-544).

Vicente, A. R., Manganaris, G. A., Ortiz, C. M., Sozzi, G. O., & Crisosto, C. H. (2014). Nutritional Quality of fruits and vegetables. En *Postharvest handling a systems approach* (págs. 69-122).

Wang, H., Zhang, S., & Chen, G. (2008). Glass transition and state diagram for fresh and freeze-dried chinese gooseberry. *Journal of food engineering*.

Zhao, J.-H., Liu, F., Wen, X., Xiao, H.-W., & Ni, Y.-Y. (2015). State diagram for freeze-dried mango: freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition. *Journal of food engineering*.

9 APÉNDICE Y/O ANEXOS

A. Tabla reportada por Ruiz-Cabrera *et al.*, (2016)

Experimental design for mixtures of fructose, glucose, sucrose and variables responses.

No	Ro	X _F	X _G	X _S	HTR (°C)	Parameters of Eq. (1)			Parameters of Eq. (2)			Maximal freeze-concentration condition			
						T _{gs} (°C)	k	R ²	E	B	R ²	T _{g'} (°C)	T _{m'} (°C)	x _{s'}	x _{s''}
2	1	0	1	0	115–170	31.8 ± 0.23	3.79 ± 0.02	0.994	0.1181 ± 0.010	0.0353 ± 0.049	0.968	-55.7 ± 1.8	-41.8 ± 2.5	0.774	0.786
8	2	1/3	2/3	0	95–180	21.3 ± 0.37	3.33 ± 0.03	0.989	0.1179 ± 0.037	0.0106 ± 0.166	0.967	-54.8 ± 2.7	-42.4 ± 2.1	0.778	0.804
13	3	2/3	1/6	1/6	100–180	13.7 ± 0.45	2.84 ± 0.03	0.986	0.1145 ± 0.014	0.0052 ± 0.065	0.969	-54.1 ± 1.5	-41.9 ± 1.4	0.772	0.810
10	4	1/3	0	2/3	90–194	23.9 ± 0.53	3.08 ± 0.03	0.992	0.0867 ± 0.185	0.0197 ± 0.094	0.961	-47.0 ± 1.3	-36.1 ± 1.8	0.792	0.815
9	5	2/3	0	1/3	110–190	14.8 ± 0.39	3.31 ± 0.03	0.960	0.0698 ± 0.035	0.1021 ± 0.034	0.959	-51.9 ± 1.1	-39.6 ± 1.9	0.805	0.842
7	6	2/3	1/3	0	90–180	14.5 ± 0.34	2.99 ± 0.03	0.987	0.0822 ± 0.022	0.0217 ± 0.017	0.975	-54.2 ± 0.9	-42.7 ± 2.2	0.779	0.787
6	7	0	1/2	1/2	100–194	40.5 ± 0.42	3.92 ± 0.03	0.986	0.0858 ± 0.016	0.0841 ± 0.110	0.975	-52.0 ± 6.1	-38.8 ± 1.6	0.777	0.786
14	8	1/6	2/3	1/6	90–190	25.6 ± 0.66	3.49 ± 0.05	0.984	0.1541 ± 0.017	0.3427 ± 0.013	0.899	-54.0 ± 0.7	-42.0 ± 1.6	0.780	0.802
15	9	1/6	1/6	2/3	95–190	33.3 ± 0.46	3.69 ± 0.04	0.989	0.0990 ± 0.015	0.0733 ± 0.016	0.963	-48.7 ± 1.5	-36.6 ± 1.3	0.795	0.808
4	10	1/2	1/2	0	100–170	19.1 ± 0.37	3.52 ± 0.03	0.976	0.1045 ± 0.014	0.0659 ± 0.068	0.980	-54.6 ± 1.2	-42.6 ± 1.7	0.793	0.800
5	11	1/2	0	1/2	100–190	24.7 ± 0.39	3.53 ± 0.03	0.981	0.0977 ± 0.013	0.0246 ± 0.079	0.979	-50.2 ± 2.0	-38.4 ± 1.6	0.800	0.805
16	12	1/3	1/3	1/3	95–190	28.9 ± 0.38	3.58 ± 0.04	0.985	0.0936 ± 0.059	0.0841 ± 0.018	0.980	-53.0 ± 2.1	-39.9 ± 1.8	0.782	0.780
3	13	0	0	1	100–194	64.8 ± 0.28	4.72 ± 0.03	0.979	0.0652 ± 0.008	0.0518 ± 0.060	0.972	-43.1 ± 1.5	-32.4 ± 1.4	0.799	0.814
11	14	0	2/3	1/3	95–190	34.3 ± 0.44	3.74 ± 0.04	0.994	0.1048 ± 0.199	0.0320 ± 0.099	0.962	-51.4 ± 1.6	-40.2 ± 1.0	0.785	0.799
12	15	0	1/3	2/3	100–192	38.2 ± 0.48	3.62 ± 0.03	0.990	0.0748 ± 0.050	0.1036 ± 0.026	0.972	-47.6 ± 2.6	-36.2 ± 1.7	0.787	0.780
1	16	1	0	0	95–135	10.4 ± 0.30	2.90 ± 0.02	0.986	0.1263 ± 0.013	0.0048 ± 0.065	0.958	-55.9 ± 1.2	-42.8 ± 1.5	0.776	0.799

Note: Ro = Run order.

HTR = Heating temperature range used for melt-quenching DSC experiments with sugar at moisture content lower than 30%.

B. Parámetros de diagrama de estado estimado para sistemas modelo, reportado por García-Coronado, (2019).

Exp		Parámetros de la Ec. (1)			Parámetros de la Ec. (4)			Condición de máxima crio-concentración		
Std	Corr	T _{gs} (°C)	k	r ²	E	B	r ²	T _g ' (°C)	T _m ' (°C)	X _s '
1	15	10.41	2.90	0.986	0.0954	0.1668	0.991	-55.85	-42.81	0.739
2	6	31.84	3.79	0.994	0.1103	0.0557	0.968	-55.66	-41.75	0.783
3	8	65.16	4.68	0.975	0.0584	0.0980	0.964	-43.11	-32.45	0.796
4	4	157.29	10.32	0.808	0.0085	0.1595	0.929	-9.47	-9.47	0.801
5	1	25.58	3.33	0.990	0.0781	0.2178	0.991	-56.42	-38.69	0.716
6	7	60.33	5.59	0.983	0.0371	0.1280	0.971	-46.55	-29.61	0.807
7	21	61.62	5.75	0.964	0.0535	0.0741	0.974	-54.80	-30.22	0.812
8	2	107.00	4.09	0.970	0.0256	0.2442	0.975	-44.64	-22.33	0.741
9	23	24.74	3.53	0.981	0.0877	0.0697	0.950	-50.16	-38.39	0.791
10	22	41.00	3.85	0.984	0.0786	0.1076	0.971	-52.01	-38.83	0.781
11	18	19.14	3.52	0.976	0.0956	0.0936	0.972	-54.58	-42.59	0.781
12	24	63.97	6.12	0.876	0.0517	0.1399	0.969	-52.00	-32.02	0.780
13	20	16.38	3.73	0.954	0.0734	0.1958	0.987	-56.91	-39.26	0.738
14	5	34.42	4.04	0.987	0.0806	0.1805	0.987	-57.10	-39.02	0.737
15	11	46.62	4.16	0.951	0.0673	0.1340	0.974	-50.40	-34.73	0.768
16	25	37.74	4.18	0.899	0.0706	0.1770	0.983	-55.89	-36.94	0.746
17	19	65.95	5.44	0.904	0.0552	0.1953	0.966	-51.62	-34.83	0.750
18	12	73.50	6.41	0.890	0.0553	0.2107	0.988	-52.34	-34.37	0.740
19	3	47.57	5.06	0.884	0.0385	0.0770	0.967	-47.43	-25.53	0.824
20	9	52.41	4.43	0.963	0.0529	0.2970	0.986	-55.48	-36.06	0.702
21	13	67.12	6.09	0.886	0.0700	0.1644	0.985	-55.42	-36.46	0.752
22	14	92.40	6.90	0.971	0.0408	0.2569	0.981	-48.91	-31.60	0.730
23	10	18.77	3.75	0.949	0.0841	0.1467	0.985	-56.37	-38.60	0.751
24	17	36.60	3.43	0.976	0.0583	0.2462	0.984	-53.53	-35.14	0.719
25	16	54.17	4.78	0.965	0.0801	0.0865	0.977	-55.84	-35.33	0.780