



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Cinéticas de secado y características de oleogel de aceite de oliva  
y quitosano**

**POR**

**Mario Nicolás Sebastián Lama Cerda**

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción  
para optar al título profesional de Ingeniero(a) Civil Químico

**Profesor Guía**

**José Matías Garrido Acuña**

**Profesor Comisión**

**Luis Humberto Pino Soto**

**Abril 2024**

**Concepción (Chile)**



## Agradecimientos

Primero que todo, agradecer a mi familia por el apoyo desde el primer minuto con esta oportunidad que significa el venir a concluir mis estudios universitarios a España y por estar siempre que lo he necesitado, en especial a mi madre, hermano y tío. Además de mi padre, quien sé que, desde donde se encuentre, me estará amparando y cuidando para que todo esto vaya bien.

A Moncho, primero por la oportunidad de hacer el trabajo bajo su supervisión, siendo mi tutor principal, otorgándome conocimientos e ideas que ayudaron enormemente a la realización del trabajo, junto con una constante preocupación en el desarrollo de este, además de aportar siempre risas para hacer más ameno el trabajo. De igual forma, agradecer a Amaya que estuvo pendiente de los resultados, ayudando sobre todo en la redacción del documento, lo que agradezco enormemente.

A Dani por su apoyo adicional, sintiéndolo como un tutor más, aconsejando, preocupándose y ayudando con la estadística.

A Leti, quien desde que llegue al laboratorio siempre estuvo dispuesta a ayudar en todo lo que podía, desde una pregunta simple hasta ayudarme con procedimientos, además de generar siempre momentos agradables en el laboratorio, risas y conversaciones sobre cine.

A David, quien fue el que me enseñó como hacer las emulsiones correctamente y con quien se conversó un montón de tiempo de cosas de distinta índole, relacionadas o no al trabajo, siendo prácticamente la compañía diaria durante el tiempo en el laboratorio, agradeciendo siempre las risas y la ayuda.

A Claudia, con quién compartí una vez más en laboratorio aportando siempre ideas sobre el tema, además de risas y compañía. Se te extrañó este último mes en el laboratorio.

Al profesor José Matías por su ayuda y orientación en el tramo final de la memoria, en donde tuve que rediseñar gran parte del escrito.

Y por último y no menos importante, agradecer a cada amigo y amiga que estuvo para mí durante todo este proceso. Amigos desde Chile y amigos acá en España, cada uno de ellos saben a quienes me refiero y si los nombró individualmente seguramente se alargaría esto. Gracias por todas las palabras de apoyo cuando se necesitaba y la preocupación de cómo iban las cosas con el trabajo, además de la preocupación constante de mi bienestar en España.

Gracias a todos...

## Resumen

En la actualidad, la sustitución de grasas saturadas perjudiciales para la salud por otras opciones más saludables es uno de los principales objetivos de la industria alimentaria. Una alternativa es utilizar aceites vegetales con buenas propiedades nutricionales estabilizados en forma de oleogel para el reemplazo de grasas saturadas y trans. En este trabajo se estudian oleogeles de aceite de oliva empleando como agentes estructurantes quitosano y vainillina. El aceite de oliva se atrapa en una red tridimensional construida mediante una base de Schiff formada entre los grupos funcionales del quitosano y de la vainillina, aplicando un método indirecto (*emulsion-template*). Se generaron dos tipos de emulsiones con distintas concentraciones de quitosano (0,7 y 0,8% en peso) manteniendo la relación vainillina/quitosano constante (4/3) y una relación másica de fase dispersa (aceite)/fase continua (agua) de 50:50 en peso, que fueron deshidratadas mediante secado convectivo a cuatro temperaturas (50, 60, 70 y 80°C)

Los resultados experimentales obtenidos permitieron determinar las cinéticas de secado de las emulsiones a distintas temperaturas, y su posterior modelización, a través de modelos empíricos y difusionales. Se analizaron las propiedades de textura del producto (dureza, adhesividad, cohesividad, elasticidad), y de calidad (retención de aceite, color y oxidación). Las condiciones óptimas del proceso de secado correspondieron a una temperatura de 70°C, ya que a temperaturas de aire superiores no se aceleró la cinética de secado. Se concluyó que el tiempo de secado y la concentración del gelificante son fundamentales para los parámetros de calidad y textura. La dureza aumentó con la concentración de gelificante y disminuyó con la temperatura, mientras que las demás propiedades lo hacen a la inversa. La retención de aceite es significativamente mejor a medida que aumenta la concentración de quitosano. Por otro lado, se obtuvieron altos valores de oxidación debido a la presencia de aldehídos en el sistema, provenientes de la vainillina, los que interfieren en las metodologías adoptadas.

En futuros trabajos se recomienda buscar alguna otra metodología para poder determinar la oxidación en el sistema. Asimismo, se recomienda llevar a cabo un análisis reológico de los oleogeles para relacionar ese comportamiento con las propiedades analizadas en el presente trabajo, además de un análisis de estabilidad para comprobar que el oleogel producido sea viable en el tiempo.

## **Abstract**

The replacement of unhealthy saturated fats with healthier options is currently one of the main objectives of the food industry. One alternative is to use vegetable oils with good nutritional properties stabilized in the form of oleogels for the replacement of saturated and trans fats. In this work, olive oil oleogels are studied using chitosan and vanillin as structuring agents. Olive oil is trapped in a three-dimensional network built by means of a Schiff base formed between the functional groups of chitosan and vanillin, applying an indirect method (emulsion-template). Two types of emulsions were generated with different concentrations of chitosan (0.7 and 0.8% by weight) maintaining a constant vanillin/chitosan ratio (4/3) and a dispersed phase (oil)/continuous phase (water) mass ratio of 50:50 by weight, which were dehydrated by convective drying at four temperatures (50, 60, 70 and 80°C).

The experimental results obtained made it possible to determine the drying kinetics of the emulsions at different temperatures, and their subsequent modeling, through empirical and diffusional models. Product texture properties (hardness, adhesiveness, cohesiveness, springiness) and quality properties (oil retention, color and oxidation) were analyzed. The optimum conditions of the drying process corresponded to a temperature of 70°C, since at higher air temperatures the drying kinetics were not accelerated. It was concluded that the drying time and the concentration of the gelling agent are fundamental for the quality and texture parameters. Hardness increased with gelling agent concentration and decreased with temperature, while the other properties do the reverse. Oil retention is significantly better as chitosan concentration increases. On the other hand, high oxidation values were obtained due to the presence of aldehydes in the system, coming from vanillin, which interfere with the adopted methodologies.

In future works, it is recommended to look for some other methodology to determine the oxidation in the system. It is also recommended to carry out a rheological analysis of the oleogels to relate this behavior with the properties analyzed in this work, in addition to a stability analysis to verify that the oleogel produced is viable over time.

## Índice

1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	5
2.1. Objetivo general.....	5
2.2. Objetivos específicos .....	5
3. Materiales y métodos.....	6
3.1. Preparación de las soluciones de reactivos .....	6
3.2. Preparación de la emulsión .....	6
3.3. Secado convectivo de la emulsión .....	7
3.4. Preparación del oleogel.....	9
3.5. Análisis de textura.....	9
3.6. Retención de aceite del oleogel .....	10
3.7. Medición del grado de oxidación del oleogel .....	10
3.7.1. Determinación de peróxidos.....	10
3.7.2. Determinación de dienos y trienos conjugados.....	11
3.7.3. Prueba de p-anisidina .....	12
3.8. Color de emulsión .....	13
3.9. Análisis estadístico.....	13
4. Resultados y discusión .....	15
4.1. Secado .....	15
4.2. Modelización de las cinéticas de secado.....	20
4.3. Colorimetría durante el secado .....	24
4.4. Análisis de la calidad del oleogel.....	27
4.4.1. Color del oleogel .....	27
4.4.2. Textura.....	28

4.4.3. Retención de aceite.....	31
4.4.4. Oxidación .....	33
5. Conclusiones.....	35
6. Referencias .....	37
7. Anexos .....	41
7.1. Marco teórico.....	41
7.1.1. Grasas y aceites .....	41
7.1.2. Oleogeles.....	44
7.1.3. Quitosano .....	47
7.1.4. Vainillina .....	49
7.1.5. Secado .....	51
7.1.6. Parámetros de calidad del oleogel.....	63
7.1.7. Percepción del cambio de color total .....	69
7.2. Equipamiento del laboratorio.....	69
7.3. Resultados preliminares.....	73
7.4. Modelización de cinéticas de secado .....	76
7.5. Determinación de la longitud característica: Espesor.....	76
7.6. Ajuste de la cinética mediante el modelo difusional.....	78
7.7. Relación entre coeficiente de difusividad efectivo del agua y la temperatura.....	79
7.8. Colorimetría durante el secado .....	81
7.9. Oxidación.....	83

## Índice de Figuras

<b>Figura 4.1:</b> Variación de la humedad con el tiempo para el sistema con una concentración de quitosano de 0,7% a las distintas temperaturas. ....	16
<b>Figura 4.2:</b> Variación de la humedad con el tiempo para el sistema con una concentración de quitosano de 0,8% a las distintas temperaturas. ....	16
<b>Figura 4.3:</b> Cinética de secado experimental para las distintas temperaturas en el sistema con 0,7% de concentración de quitosano. ....	18
<b>Figura 4.4:</b> Cinética de secado experimental para las distintas temperaturas en el sistema con 0,8% de concentración de quitosano. ....	19
<b>Figura 4.5:</b> Modelización usando el modelo de Page de la curva de humedad vs tiempo para el sistema con concentración de quitosano de 0,7% a las distintas temperaturas estudiadas. ....	22
<b>Figura 4.6:</b> Variación de las coordenadas colorimétricas con la humedad para el sistema con 0,7% en peso de quitosano. (a) Corresponde a la coordenada de luminosidad ( $L^*$ ). (b) Corresponde a la coordenada rojo-verde ( $a^*$ ). (c) Corresponde a la coordenada amarillo-azul ( $b^*$ ). (d) Corresponde a la variación de color total del sistema. ....	25
<b>Figura 4.7:</b> Parámetros de estudio procedentes del análisis de perfiles de textura para cada oleogel y temperatura. En azul, muestras secadas a 50°C, en verde a 60°C, amarillo a 70°C, rojo a 80°C. Los colores más oscuros indican una concentración de quitosano de 0,8% y los claros de 0,7%. Las diferentes letras en las barras de error (a, b, c) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan. ....	30
<b>Figura 4.8:</b> Parámetros utilizados para determinar la oxidación de los oleogeles. En azul muestras secadas a 50°C, en verde a 60°C, en amarillo a 70°C, rojo a 80°C y gris liofilizadas. En color oscuro alta concentración de quitosano. Las diferentes letras en las barras de error (a, b, c, d) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan. ....	34
<b>Figura 7.1:</b> Estructura principal de una grasa o aceite (Bailey, 1961) .....	42
<b>Figura 7.2:</b> Diagrama esquemático de los oleogeles por el método “emulsion-template”: (a) se observan partículas de polisacárido anfífilicos adsorbidos en la interfaz agua-aceite, estabilizando la emulsión; (b) partículas de polisacáridos estabilizan la emulsión mediante el	

mecanismo de “Pickering”; (c) se presenta la emulsión estabilizada mediante complejos de polisacáridos-proteína; (d) sólido seco obtenido tras la deshidratación del sistema; (e) oleogel obtenido tras la homogeneización (Hu, et al., 2023).	46
<b>Figura 7.3:</b> Reacción de desacetilación de la quitina para la producción de quitosano y relación entre la estructura y el grado de desacetilación de la quitina (Lárez Velásquez, 2006).	48
<b>Figura 7.4:</b> Estructura de la vainillina (Babío Nuñez, 2019).	49
<b>Figura 7.5:</b> Formación de la base de Schiff entre el quitosano y la vainillina (Xu, et al., 2018).	51
<b>Figura 7.6:</b> Gráfica MR versus tiempo para un sistema secado mediante convección forzada y condiciones de secado constantes (Elaboración propia).	54
<b>Figura 7.7:</b> Curva de velocidad de secado frente a humedad. C corresponde al punto crítico del sistema (Saavedra et al., 2024)	55
<b>Figura 7.8:</b> Curva típica de velocidad de secado versus tiempo (condiciones de secado constantes). Adaptado de (Mujumdar, 2006).	56
<b>Figura 7.9:</b> Relación entre puntos de las curvas en las gráficas de humedad versus tiempo y velocidad de secado versus humedad. Adaptado de (Mujumdar, 2006).	57
<b>Figura 7.10:</b> Proceso de formación de dienos conjugados del ácido linolénico (Navas Sánchez, 2005).	67
<b>Figura 7.11:</b> Base de Schiff formada entre un aldehído y la p-anisidina (Navas Sánchez, 2005).	68
<b>Figura 7.12:</b> Montaje para la preparación de las emulsiones.	69
<b>Figura 7.13:</b> Equipamiento utilizado para llevar a cabo el proceso de secado. (a) Granatario (Mettler PJ3000 Balans, Gemini BV, Apeldoorn, Países Bajos). (b) Secadero convectivo (Angelantoni, Challenge 250, Italia).	70
<b>Figura 7.14:</b> Texturómetro utilizado para el análisis de perfiles de textura.	70
<b>Figura 7.15:</b> Gráfica generada por el software del texturómetro en el proceso de compresión del oleogel.	71
<b>Figura 7.16:</b> Minicentrífuga utilizada en la experimentación (HW12, Lan technic)	72
<b>Figura 7.17:</b> (a) Baño de ultrasonidos (Elmasonic, S 40 H, Alemania), (b) espectrofotómetro UV visible (Genesys 10 UV, Thermo Spectronic, USA).	72

<b>Figura 7.18:</b> Vórtex (Velp Scientifica, ZX3, Italia).....	73
<b>Figura 7.19:</b> Variación de la humedad con el tiempo para el sistema de 0,7% de concentración de quitosano y secado a 60°C, junto a un duplicado.....	75
<b>Figura 7.20:</b> Variación del radio con la humedad del sistema (Concentración de quitosano de 0,7%, temperatura de secado de 70°C).....	77
<b>Figura 7.21:</b> Ajuste del modelo difusional en la determinación de la difusividad efectiva para el sistema con concentración de quitosano de 0,7% en peso.....	78
<b>Figura 7.22:</b> Ajuste del modelo difusional en la determinación de la difusividad efectiva para el sistema con concentración de quitosano de 0,8% en peso.....	78
<b>Figura 7.23:</b> Relación lineal (a) y Arrheniusana (b) entre la difusividad de agua y la temperatura de secado. ....	80
<b>Figura 7.24:</b> Variación de las coordenadas colorimétricas con la humedad para el sistema con 0,8% en peso de quitosano. (a) Corresponde a la coordenada de luminosidad (L*). (b) Corresponde a la coordenada rojo-verde (a*). (c) Corresponde a la coordenada amarillo-azul (b*). (e) Corresponde a la variación de color total del sistema. ....	82
<b>Figura 7.25:</b> Muestra con concentración 0,7% de quitosano secadas mediante secado convectivo a 50°C. (a) X = 0,46 kg agua/kg s.s., (b) X =0,27 kg agua/kg s.s., (c) X = 0,08 kg agua/kg s.s., (d) X < 0,01 kg agua/kg s.s.....	83

## Índice de tablas

<b>Tabla 4.1:</b> Parámetros de las modelizaciones de las cinéticas de secado de cada sistema ensayado con sus respectivos parámetros de calidad de ajuste mediante el modelo de Page. ....	21
<b>Tabla 4.2:</b> Valores de difusividad efectiva del agua en cada sistema, junto a sus parámetros estadístico de ajuste. ....	23
<b>Tabla 4.3:</b> Coordenadas colorimétricas para el sólido seco y el oleogel. Se presentan los promedios obtenidos $\pm$ desviación estándar. Las diferentes letras junto a los valores (a, b, c, d) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan. ....	28
<b>Tabla 4.4:</b> Retención de aceite (OBC) de los oleogeles estudiados. Se presentan los promedios obtenidos $\pm$ desviación estándar. Las diferentes letras en los valores de OBC (a, b, c) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según test de Duncan. ....	32
<b>Tabla 7.1:</b> Condiciones para la aplicación de las ecuaciones de tiempos largos o tiempos cortos según la ley de Fick (Crank, 1975). ....	63
<b>Tabla 7.2:</b> Clasificación de la percepción del observador según cambio total de color ( $\Delta E$ ) (Mokrzycki & Tatol, 2011). ....	69
<b>Tabla 7.3:</b> Parámetros de las modelizaciones de las cinéticas de secado de cada sistema ensayado con sus respectivos parámetros de calidad de ajuste mediante el modelo de Newton y de Henderson-Pabis. ....	76
<b>Tabla 7.4:</b> Coeficientes de las relaciones entre difusividad de agua y temperatura de secado. ....	81
<b>Tabla 7.5:</b> Valores iniciales de las coordenadas colorimétricas ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ ) para cada sistema secado $\pm$ desviación estándar. ....	81
<b>Tabla 7.6:</b> Variación de los coeficientes de extinción entre el aceite fresco y las muestras secadas. ....	84

## Nomenclatura

Notación	Definición	Unidad
<i>Abs</i>	Absorbancia	-
<i>AV</i>	Valor de anisidina	-
<i>K</i>	Cantidad de parámetros a ajustar	-
$R^2$	Coefficiente de determinación	-
$E_{233/268}^{1\text{ cm}}$	Coefficiente de extinción	-
$\epsilon$	Coefficiente de extinción molar del hidroperóxido de ácido linoleico	1/(M·cm)
<i>k</i>	Constante de velocidad de secado (antecrítico)	kg agua/kg s.s. · min
$k_p$	Constante de velocidad de secado (postcrítico)	1/min
<i>n</i>	Constante del modelo (Page)	-
<i>R</i>	Constante universal de los gases	J/mol
$L^*$	Coordenada colorimétrica de luminosidad	-
$a^*$	Coordenada colorimétrica verde-rojo	-
$b^*$	Coordenada colorimétrica azul-amarillo	-
MRD	Desviación relativa media	-
$D_{eff}$	Difusividad efectiva del agua	m <sup>2</sup> /s
$E_a$	Energía de activación	J/mol
$E_i$	Error entre dato experimental y predicho por el modelo	kg agua/kg s.s.
$E_{ij}$	Error experimental	Parámetro
<i>r</i>	Espesor	m
EC	Etilcelulosa	-
<i>A</i>	Factor preexponencial (Modelo Henderson-Pabis)	-
$D_0$	Factor preexponencia (Arrhenius)	m <sup>2</sup> /s
HPL	Hidroperóxidos lipídicos	-
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulosa	-

$X$	Humedad (base seca)	Kg agua/kg
		s.s.
$T_i C_j$	Interacciones entre temperatura y concentración	-
$l$	Largo de la cubeta	cm
LDL	Low density protein	-
HDL	High density protein	-
$m$	Masa de aceite pesada	g
$m_w$	Masa de agua	g
P	Masa de la muestra	g
$m_t$	Masa eppendorf	g
$m_2$	Masa eppendorf + muestra centrifugada	g
$m_1$	Masa eppendorf + muestra inicial	g
$m_i$	Masa inicial	g
$m_{obj}$	Masa objetivo	g
$u$	Media de la observación	Parámetro
MC	Metilcelulosa	-
N	Normalidad de la disolución	geq/L
OBC	Oil Binding Capacity	-
O/W	Oil in water	-
$\varphi$	Parámetro estadístico	-
RMSE	Raíz del error cuadrático medio	-
MR	Ratio adimensional de humedad	-
$\frac{M_t}{M_\infty}$	Relación entre humedad actual del sólido y la que alcanza en un periodo infinito	-
s.s.	Sólido seco	-
SSE	Suma del error cuadrático	-
t	Tiempo	min
TBARS	Thiobarbituric Acid Reactive Substances	-
n	Total de datos	-
$Y_{ij}$	Variable dependiente	Parámetro
$T_i$	Variable independiente (temperatura)	°C

$C_j$	Variable independiente (concentración)	%peso
$\Delta E$	Variación de color total	-
$\Delta$	Variación de un parámetro	Parámetro
$\frac{dx}{dt}$	Velocidad de secado	Kg agua/kg s.s. min
V	Volumen de titulación	mL

---

## 1. Introducción

Las grasas sólidas son una fuente de energía esencial en la dieta humana, que otorgan cierta palatabilidad, textura, comodidad en la manipulación y estabilidad oxidativa, siendo esta última de gran importancia para la fabricación de panadería, confitería, margarinas y helados. Sin embargo, tiene otras características negativas, tales como su alta cantidad de ácidos grasos trans saturados, que pueden aumentar el riesgo de enfermedades cardiovasculares cuando se consumen con cierta frecuencia, además de otras enfermedades crónicas tales como diabetes tipo II y cáncer. Por estos motivos, las investigaciones en este campo se basan desde ya hace un tiempo en la búsqueda de alternativas para producir alimentos sanos, sustituyendo la grasa sólida por aceites vegetales (Farooq, et al., 2023).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) se ha referido a esta temática recomendando sustituir los ácidos grasos de los alimentos procesados por ácidos grasos mono o poliinsaturados provenientes de aceites vegetales. Sin embargo, los aceites vegetales líquidos pueden causar ciertos problemas con las cualidades del propio alimento, generando un producto de menor calidad y con menor duración, por lo que se han tenido que buscar alternativas al respecto (Brito, et al., 2022).

Una de las alternativas que se ha barajado es transformar el aceite líquido en una especie de gel, mediante una red de autoensamblaje gelificante en donde el aceite pueda quedar retenido. Esto generaría un material sólido que imita las propiedades que otorgan las grasas sólidas, pero utilizando aceites vegetales (Brito, et al., 2022), formando lo que es conocido en la actualidad como un oleogel.

En el presente trabajo se desarrolló un oleogel de aceite de oliva, utilizando quitosano y vainillina como agentes estructurantes, determinando las cinéticas de secado del sistema además de los parámetros de textura y de calidad del producto. Para su formación, se aplicó el método indirecto “*emulsion-template*”. Este es uno de los métodos más usados en la producción de oleogeles. Posee tres elementos indispensables para su realización. En primer lugar, es esencial preparar una emulsión entre el aceite y una solución acuosa del agente estructurante. Esta debe ser una emulsión “*oil in water*” (*O/W*) dado que se busca que el aceite pueda ser atrapado por el sistema acuoso, en donde se encontrará disuelto el agente

gelificante. Debe ser estable y poseer una estructura robusta, capaz de soportar el agregado de gotas de aceite durante la deshidratación.

Posteriormente, se debe eliminar la fase acuosa del sistema mediante algún método de secado (secado convectivo, secado al vacío, liofilización, etc.) para obtener un sólido seco. Por último, este sólido seco, también llamado emulsión seca, es homogeneizado mediante un cizallamiento mecánico suave, transformándolo así en un oleogel viscoelástico (Hu, et al., 2023).

Por otra parte, además del método a seguir (directo o indirecto) también hay que considerar el agente gelificante que se utilizará. Los resultados más interesantes que se han podido obtener es con agentes estructurantes a base de hidrocoloides, tales como metilcelulosa (MC), monodiglicéridos, fitoesteroles, ésteres de ácidos grasos, ceras vegetales y la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC). Esta última, es un biopolímero anfifílico, lo cual permite que se adsorba en las moléculas de aceite. Además, deriva de la celulosa y se usa como un aditivo estabilizante en la industria alimentaria (Bascuas, et al., 2019).

Diversos estudios han sido realizados con el HPMC. Por ejemplo, el realizado por Saavedra et al., (2024), quien generó oleogeles de aceite de girasol, usando este organogelador mediante el método “*emulsion template*”, obteniendo que es viable la formación de oleogeles con este gelificante mediante este método, comprobando que la concentración del HPMC era un factor determinante en la formación de la red estructural, afectando directamente a parámetros de textura como lo es la dureza del producto, además del color. Utilizando una mayor concentración, se obtiene una mejor estructuración, aumentan la dureza del producto, lo cual puede ser beneficioso según el objetivo que se persiga. También se analizó la estabilidad del oleogel, obteniendo que las principales propiedades de calidad tales como oxidación y pérdida de aceite no varían significativamente.

En cuanto al propio proceso llevado a cabo, se observó que la velocidad de secado aumentaba con la temperatura y disminuían con la concentración de HPMC presente en el sistema. Las condiciones óptimas obtenidas fue un secado convectivo a 80°C y una concentración de gelificante del 3% en peso.

Últimamente, se han propuesto nuevos candidatos a ser buenos organogeladores como por ejemplo el quitosano. Este es un biopolímero natural que deriva de la quitina mediante un proceso de desacetilación de esta (Bauer & Villegas, 2022). Posee diversas aplicaciones en la industria. Se puede emplear en agricultura, dado sus propiedades de conservación, bactericidas y fungicidas, o en el área farmacéutica para el control de quemaduras. También en la industria textil como fijador de colorantes, y desde hace un tiempo se ha propuesto su uso como agente estructurante, debido a la presencia de grupos hidroxilo y amino reactivos (Farooq et al., 2023).

En el estudio de Brito et al., (2022) se generó un oleogel de aceite de canola usando como agente gelificador el quitosano en una proporción 40/60 en peso (O/W), sin embargo, no se obtuvo buenos resultados, dado que tras el proceso de deshidratación (liofilización) se generó un sistema de dos fases en donde se podía identificar claramente el aceite y polímero, fallando en la formación del oleogel.

Teniendo en cuenta la problemática se ha propuesto agregar un reticulante que ayude a la formación de la red que atrape el aceite, y para ello es que ha comenzado a utilizar vainillina. Esta, es un aldehído que reacciona en presencia del quitosano (amina) formando una base de Schiff (imina). Esta genera una protección a los grupos amino y evita la repulsión de la cadena, otorgando un equilibrio en la estructura y el posterior atrapamiento del aceite (Brito et al., 2022). Además, se generan interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la vainillina y del quitosano, mejorando aún más la estabilidad y funcionalidad del sistema (Farooq et al., 2023).

Así, en el mismo estudio de Brito et al., 2022, se agregó vainillina en el sistema, en distintas concentraciones, mejorando los resultados obtenidos inicialmente sin la presencia de esta, dado que se llega a estructurar correctamente la red, atrapando el aceite y formando el oleogel tras proceso de deshidratación y homogeneización. Con respecto a resultados de los análisis del producto, se tiene que los oleogeles producidos poseen una dureza entre dos o tres veces más alta que oleogeles de HPMC, lo que puede ser interesante según el uso que se le desea dar al producto. Además, poseen alta estabilidad térmica, soportando altas temperaturas de mejor manera que las grasas sólidas, y una retención de aceite alta, pero mejorable. Sin embargo, hay que tener precaución con la cantidad de vainillina que se agrega

al sistema, dado que también se reporta que un exceso importante de vainillina puede interferir en la estabilidad física del oleogel, generando una disminución de la retención de aceite del producto y en la dureza de este.

Por otro lado, Farooq et al., (2023) también llevó a cabo la producción de oleogeles usando quitosano y vainillina como agentes estructurantes, usando nuevamente como técnica de deshidratación la liofilización, obteniendo nuevamente que, el sistema sin vainillina no funciona, dado que no se estructura el oleogel, comprobando la necesidad de la presencia de vainillina en el sistema. Además, obtiene resultados de retención de aceite mejorado, pero contrarios a lo obtenido en el estudio anterior, dado que se genera una mejora en este aspecto al aumentar la cantidad de vainillina en el sistema.

Como análisis adicional a lo visto antes, se lleva a cabo una medición de la oxidación de las muestras, mostrando que la oxidación del aceite disminuye al generar la red, mostrando valores más bajos de peróxidos cuando se tiene presencia del agente gelificante y, disminuyendo a medida que la cantidad de estos aumenta en el sistema.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo general**

El objetivo principal de esta memoria de título es analizar la influencia del proceso de secado mediante convección forzada bajo condiciones de velocidad de aire y humedad constantes sobre las características de oleogel obtenidos a base de aceite de oliva como materia prima, empleando quitosano y vainillina como agente gelificante.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Estudiar la etapa de secado, mediante la determinación de la cinética de secado y cómo se ve afectada por la temperatura de secado (50, 60, 70 y 80°C) y la concentración de quitosano en la emulsión (0,7 y 0,8% en peso).
- Proponer un modelo cinético que describa adecuadamente la variación de la humedad con el tiempo y la propia cinética de secado.
- Determinar la relación entre las condiciones de secado con los análisis posteriores de textura, colorimetría y oxidación del oleogel.
- Estudiar la relación de la concentración de quitosano en el sistema con las propiedades del producto final.

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Preparación de las soluciones de reactivos

Para la preparación de la solución de quitosano, se preparó inicialmente una solución de ácido acético glacial al 1% v/v en un matraz aforado. Posteriormente, en un vaso de precipitado se añadió la cantidad de quitosano correspondiente a la concentración deseada para la emulsión. Se prepararon dos soluciones de quitosano con distintas concentraciones, 1,48% y 1,79% en peso de quitosano. Se agrega la solución de acético glacial y se somete a agitación durante 2 horas a 50°C para favorecer que el quitosano se disuelva correctamente. Posteriormente, se dejó enfriar la solución final antes de filtrarla sobre un matraz Kitasato. Este paso se debe realizar lentamente dado que la solución de quitosano presenta una alta viscosidad y un contenido de sólidos en suspensión de 1,46% en peso, que puede saturar rápidamente el filtro empleado. Tras la filtración, la disolución de quitosano obtenida se trasladó a un recipiente cerrado y se mantuvo refrigerada a 4°C (en un refrigerador) para su correcta conservación. Por otro lado, para la solución etanólica de vainillina también se prepararon dos concentraciones distintas (10,99% y 13,41% en peso), con la finalidad de que en la emulsión a preparar la razón vainillina/quitosano sea constante.

#### 3.2. Preparación de la emulsión

Las emulsiones preparadas en la presente experimentación son consideradas aceite en agua u “*oil in water (O/W)*”, dado que se busca que el aceite quede atrapado en la red tridimensional formada por la parte acuosa de la emulsión que está constituida por la solución de quitosano y vainillina. En este caso, la proporción de las fases es 50:50 en peso, añadiendo así, 25 g de aceite (fase dispersa), 22,5 g de solución de quitosano y 2,5 g de solución de vainillina (ambos constituyen a la fase acuosa). Para producir la emulsión se realizó un montaje compuesto por una unidad de dispersión de alta energía (Ultraturrax T-25 Basic, IKA-WEK, Staufen, Alemania), un orbital (P-Selecta, modelo Rotaterm, España) y una bureta graduada de 50 mL. Este montaje se puede observar en la Figura 7.12 que se presenta en la sección 7.2 de Anexos. El procedimiento paso a paso está basado en el trabajo de Brito, et al., (2022), con algunas modificaciones. En primer lugar, se pesaron los 25 g de aceite en un tubo Falcon y se añadieron a la bureta. Luego, se pesó en un vaso de precipitado el quitosano correspondiente y, en otro tubo Falcon, los 2,5 g de vainillina. El vaso con la

disolución de quitosano se colocó sobre el orbital y sobre él, se ubica el homogeneizador ultraturrax, el cual se ajusta de tal forma que quede inmerso en la disolución de quitosano sin tocar el fondo del vaso. Este se hace funcionar a 9500 rpm a la vez que se enciende el orbital, que gira a una velocidad de 150 rpm. Con la solución de quitosano en agitación, se abre la bureta por completo para añadir el aceite y se inicia el cronómetro. Pasados 3,5 minutos, el aceite ya debe haber sido agregado por completo para dar comienzo a la adición de la solución de vainillina mediante una pipeta Pasteur, hasta completar los 4 minutos de procedimiento. Después de añadir la vainillina, se deja el sistema en constante agitación y homogeneización durante 4 minutos más. Posteriormente, se trasvasó la emulsión a una botella ISO, en el que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Pasado este tiempo, se dejó reposar aproximadamente 24 horas antes de pasar a la etapa de secado. Todo este procedimiento tiene la finalidad de que la reacción entre quitosano y vainillina se complete, teniendo como resultado el correcto atrapamiento del aceite.

Se llevaron a cabo dos sistemas. El primero de ellos utilizando la solución de quitosano con concentración 1,48% en peso y la vainillina con concentración 10,99% en peso, dando origen a una emulsión que contiene un 0,7% en peso de quitosano. El segundo sistema se obtiene utilizando las soluciones de quitosano y vainillina más concentrados, obteniendo una emulsión final en donde la concentración de quitosano es de 0,8%.

### **3.3. Secado convectivo de la emulsión**

Transcurridas las 24 horas citadas anteriormente, se agitó unos minutos la emulsión para homogeneizar el sistema. Posteriormente, se dispuso placas Petri de 11,5 cm de diámetro, que fueron pesadas en un granatario de precisión  $\pm 0,01$  g (Mettler PJ3000 Balans, Gemini BV, Apeldoorm, Países Bajos) y se depositó en ellas la emulsión. Se añadió 15,15 g de emulsión aproximadamente para alcanzar un espesor de 0,15 cm. Las placas se introdujeron en un secadero de aire convectivo (Angelantoni, Challenge 250, Italia) para retirar la humedad de la emulsión y obtener un sólido seco que será usado para la formación del oleogel. Cada una de las emulsiones se secó hasta llegar a una masa constante. Para determinar esta masa final, se considera que lo único que se va a perder en el proceso es el agua y la pequeña cantidad de etanol que posee el sistema. Por lo tanto, la masa objetivo se determina según la Ecuación 3.1:

$$m_{obj} = m_i \cdot \left( 1 - \frac{(\%agua + \%etanol)}{100} \right) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde  $m_{obj}$  es el peso objetivo de secado (g) y  $m_i$  es el peso inicial de la muestra (g).

Se debe considerar que la masa objetivo será un valor aproximado, ya que no es posible una deshidratación total de la emulsión debido a que el propio sistema atrapa burbujas de vapor que no podrán ser liberadas. Por lo tanto, nunca se eliminará toda el agua.

Una vez calculado la masa objetivo, se puede obtener la humedad inicial según la Ecuación 3.2:

$$X_i \left( \frac{kg \text{ agua}}{kg \text{ sólido seco}} \right) = \frac{m_i - m_{obj}}{m_{obj}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En cuanto a las condiciones de aire empleado en el secado, se llevaron a cabo experiencias a 4 temperaturas (50, 60, 70 y 80°C), trabajando con una humedad relativa constante del 10% y una velocidad de 2 m/s.

Con la finalidad de llevar un control de la humedad y establecer la cinética de secado del sistema, se realizó la primera medición a los 7 minutos de secado, y luego cada 5 minutos durante la primera hora de secado. Pasado ese tiempo, la medición se retarda cada 15 minutos aproximadamente y a medida que pasa más tiempo de secado, se retarda cada 1 hora, dado que a medida que se va secando el sistema, la velocidad de este proceso disminuye. Para determinar la humedad se aplica la Ecuación 3.2 pero usando la masa de la medición en lugar de la masa inicial. Además del control de la humedad y de la cinética de secado, también se lleva un control del color y el espesor de la muestra durante las mediciones.

Las emulsiones se secaron hasta alcanzar una humedad inferior al 1% y en cada experimento se trabajaba con seis placas, con la finalidad de no desestabilizar el proceso de secado de la misma placa en cada medición y obtener un sistema más estable y fiel a la realidad. Finalizado el proceso de secado convectivo, se cubren las placas con film y se dejan en oscuridad durante 24 horas.

### 3.4. Preparación del oleogel

Transcurridas las 24 horas de almacenamiento en refrigeración, la muestra se rascó con la ayuda de una espátula. Esta se agregó a un vaso de precipitado previamente pesado en una balanza analítica con una precisión  $\pm 0,001$  g (Orion A&D, HR 120, Michigan, Estados Unidos). Se pesa el vaso nuevamente, pero esta vez con la muestra para así determinar la cantidad de muestra seca que se logra recuperar de las placas.

La siguiente etapa consiste en la homogeneización de la muestra. Para ello se utilizó el dispersador ultraturax a una velocidad de 9500 rpm. El tiempo de homogeneización se determina a partir del proceso de homogeneización propuesto por Brito, et al., (2022), donde una muestra de 100 g se homogeneiza durante 2 minutos. Posteriormente, la muestra homogénea se dispuso en cubiteras de plástico de 20 x 30 mm, manteniéndolas en refrigeración a 4°C durante 48 horas como mínimo, obteniendo así el oleogel buscado. Pasado este tiempo, las muestras se retiran de la refrigeración y se dejan atemperar para su posterior análisis.

### 3.5. Análisis de textura

Cuando las muestras están a temperatura ambiente, se puede llevar a cabo el análisis del perfil de textura, también denominado TPA (Texture Profile Analysis). Para ello, se obtuvieron cilindros de oleogel usando un sacabocados de 19 mm de diámetro interno. La altura de la muestra varía levemente entre cada una de ellas, variando entre 8 y 9 mm. Se obtuvieron seis muestras de cada sistema de estudio, con la finalidad de poder hacer un análisis estadístico a estos resultados.

Para hacer el análisis se utilizó un texturómetro TA.XTPlus (Stable Micro System), provisto con una sonda cilíndrica de SMS P/25 (25 mm de diámetro). En los ensayos se trabajó con una compresión del 50%, definida con el parámetro de distancia. Los valores de las variables restantes se fijaron según Farooq, et al., (2023). La velocidad de pre y post ensayo fue 2 mm/s, la velocidad de ensayo 1 mm/s y la fuerza inicial aplicada fue de 0,1 N.

El resultado del análisis realizado con el texturómetro se representa en el software del equipo con una gráfica de fuerza (N) vs tiempo (s). De esta se obtienen parámetros de interés como son la dureza (N), adhesividad (N·s), cohesividad (adimensional) y elasticidad (adimensional o mm).

### 3.6. Retención de aceite del oleogel

Para determinar la retención de aceite del oleogel se realizó el procedimiento descrito por Callau, et al., (2020) y modificado levemente por Saavedra, et al., (2024). Se disponen 3 tubos Eppendorf (el ensayo se hace por triplicado), previamente pesados, y en cada uno de ellos se añade aproximadamente 1 g de oleogel. Los tubos se introdujeron en una minicentrífuga (HW12, Lan technic) y se centrifugaron a 13500 rpm durante 25 minutos. Posteriormente, se retiró el aceite sobrenadante de los tubos, agregándolo en otro tubo Eppendorf. Las muestras centrifugadas se volveron a pesar. La pérdida de aceite se determina según la Ecuación 3.3:

$$p\acute{e}rdida\ de\ aceite = \frac{(m_1 - m_t) - (m_2 - m_t)}{m_1 - m_t} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde  $m_t$  es la masa (g) del tubo Eppendorf,  $m_1$  es la masa (g) del Eppendorf con la muestra inicial (previa a la centrifugación) y  $m_2$  es la masa (g) del tubo con la muestra ya centrifugada.

Posteriormente, se determina la retención de aceite (OBC: *Oil Binding Capacity*) según la Ecuación 3.4:

$$OBC = 1 - p\acute{e}rdida\ de\ aceite \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Este parámetro se puede expresar como valor relativo, o se puede multiplicar por 100 para obtener el porcentaje de retención.

### 3.7. Medición del grado de oxidación del oleogel

#### 3.7.1. Determinación de peróxidos

El procedimiento para determinar peróxidos en una muestra se basa en una valoración. La metodología utilizada es la propuesta por la AOCS (CD – 8b90) con ciertas modificaciones.

Se preparó una disolución de almidón al 1% m/v, una solución saturada de yoduro de potasio (KI) y una disolución 0,01 N de tiosulfato de sodio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Adicionalmente se utilizó ácido acético glacial, cloroformo y agua. En un matraz de 250 mL

se agregaron 0,5 g de aceite aproximadamente, 10 mL de cloroformo (para solubilizar las grasas), y se agitó inmediatamente para que el aceite se solubilizara en el cloroformo. Posteriormente, se añadió 15 mL de ácido acético glacial manteniendo la agitación a baja velocidad. Luego, se agregó 1 mL de la solución saturada de KI, se tapó con papel film y se agitó lentamente durante 1 minuto, dejando después en reposo 5 minutos en oscuridad sin agitar. Pasado ese tiempo, se añadió 75 mL de agua y se comenzó a agitar vigorosamente. Se adicionó 1 mL de la solución de almidón, como indicador para la valoración, obteniendo una solución azul oscura. Tras ello y manteniendo la agitación se comenzó la valoración, añadiendo gota a gota tiosulfato de sodio desde una bureta. La valoración se da por finalizada cuando la solución se torne blanquecina. Finalmente, se registró el volumen necesario de tiosulfato de sodio necesario para la valoración y se procede a determinar el índice de peróxidos según la Ecuación 3.5:

$$\text{Índice de peróxidos} = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m} \left[ \frac{\text{meqO}_2}{\text{kg}} \right] \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde V es el volumen de tiosulfato de sodio utilizado en mL, N es la concentración normal (normalidad) utilizada, es decir 0,01 geq/L y m es la masa de aceite empleada en g (el valor de 1000 incluye la transformación de g a kg). Cabe mencionar que la determinación de peróxidos se hace por triplicado, pero usando aceite obtenido del mismo oleogel.

### 3.7.2. Determinación de dienos y trienos conjugados

La determinación de dienos y trienos conjugados se basa en la metodología propuesta por la ISO 3656:2011 con algunas modificaciones.

El procedimiento comienza pesando entre 0,01 a 0,03 g de la muestra de aceite en un matraz aforado de 25 mL, anotando la masa exacta de la muestra. Se enrasó con isooctano y se pone en un baño de ultrasonidos (Elmasonic, S 40 H, Alemania) durante 5 minutos para disolver completamente la muestra. Posteriormente, se introdujo la disolución en cubetas de cuarzo para poder medir en el espectrofotómetro (Genesys 10 UV, Thermo Spectronic, USA). La longitud de onda del equipo se ajustó a 233 nm para poder medir dienos conjugados y 268 para medir trienos conjugados.

Tras la determinación de las absorbancias se determinó el valor de extinción específico,  $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$  (adimensional), también denominado como  $K_\lambda$ , que es el valor que se reporta para mostrar la oxidación del aceite, mediante la Ecuación 3.6:

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = \frac{A_\lambda}{(c_L \cdot l)} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

donde  $A_\lambda$  es la absorbancia, ya sea de dienos o trienos y  $c_L$  representa la concentración de aceite en g/100 mL y  $l$  es la longitud del recorrido de la luz a través de la cubeta, 1 cm.

Este ensayo de oxidación primaria se realiza por triplicado, pero considerando la muestra de aceite obtenida desde el mismo oleogel.

### 3.7.3. Prueba de p-anisidina

La prueba de *p*-anisidina se basa en espectrofotometría UV. El procedimiento seguido es la propuesta por la AOCS (CD 18-90) pero con ciertas modificaciones.

Para llevar a cabo el procedimiento se preparó una solución de *p*-anisidina en ácido acético glacial. Se disolvió 0,25 g de *p*-anisidina en 100 mL de ácido. En un matraz aforado de 25 mL se añadió 0,1 g de aceite y luego se enrasó con isooctano. Posteriormente, se pone en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para poder solubilizar completamente el aceite en el isooctano y homogeneizar la solución. Esta solución se denominará como “muestra” de aquí hasta el final del procedimiento. Se añadió en dos tubos 1 mL de la muestra con la ayuda de micropipetas de 1 mL. En un tercer tubo se agrega 1 mL de isooctano. Posteriormente, en uno de los tubos que contiene la muestra, se añadió 0,2 mL de la disolución de *p*-anisidina preparada. Lo mismo se hace con el tubo que contiene isooctano puro. Estos se pasaron por un vórtex (Velp Scientifica, ZX3, Italia) durante 2 segundos cada uno y se dejaron en oscuridad durante 10 minutos. Pasado ese tiempo, se virrieron todos los tubos en cubetas de cuarzo y se miden en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 350 nm, y se anotan las absorbancias obtenidas. Finalmente se determinó el valor de anisidina (AV) (adimensional) mediante la Ecuación 3.7:

$$AV = \frac{25 \cdot [1,2 \cdot (Abs_{mr} - Abs_{iso}) - Abs_m]}{m} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde  $Abs_{mr}$  es la absorbancia de la muestra con *p*-anisidina,  $Abs_m$  es la de la muestra,  $Abs_{iso}$  es la del isooctano con *p*-anisidina y *m* es la cantidad de aceite agregada (g).

Este ensayo de oxidación primaria se realiza por duplicado, pero considerando la muestra de aceite obtenida desde el mismo oleogel.

### 3.8. Color de emulsión

El color de la superficie del sólido en las placas, y posteriormente del oleogel, se midió usando un colorímetro (Konica Minolta CR-400, Osaka, Japón), previamente calibrado mediante una placa calibradora con un “blanco total”. La evaluación del color se realizó mediante las coordenadas de CIELAB, que proporciona el equipo ( $L^*$  indica la luminosidad,  $a^*$  indica color el verde-rojo,  $b^*$  indica el color azul-amarillo).

Las mediciones de color en el caso de las placas se realizan paralelamente a la medición de la masa de las muestras, como ya se mencionó anteriormente, además de realizarlo al inicio y antes de comenzar el secado. Esto permite determinar la variación del color a medida que pasa el tiempo y la humedad disminuye, definiendo así el parámetro de variación ( $\Delta$ ) de cada coordenada colorimétrica, para finalmente definir la variación total del color según la Ecuación 3.8 (Mokrzycki & Tatol, 2011):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Las mediciones de color durante todo el proceso se hacen por triplicado, es decir, cada placa es medida por triplicado en un inicio y cuando se encuentra en proceso de secado.

### 3.9. Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se llevó a cabo un análisis de varianza utilizando un modelo lineal general, utilizando el software IBM SPSS Statistics 29 (SPSS 29, Chicago, Illinois, USA), con un nivel de confianza del 95%, para las variables dependientes del estudio (propiedades obtenidas del TPA, retención de aceite, oxidación y color), considerando la temperatura de secado y la concentración de quitosano en la emulsión como las variables independientes. El modelo empleado se presenta en la Ecuación 3.9:

$$Y_{ij} = \mu + T_i + C_j + T_i C_j + \varepsilon_{ij}$$

Ecuación 3.9

donde:

$Y_{ij}$ : observación de las variables dependientes mencionadas.

$\mu$ : media de la observación.

$T_i$ : variable independiente de la temperatura.

$C_j$ : variable independiente de la concentración.

$T_i C_j$ : interacciones entre la temperatura y la concentración.

$\varepsilon_{ij}$ : error experimental asociado a la observación.

## 4. Resultados y discusión

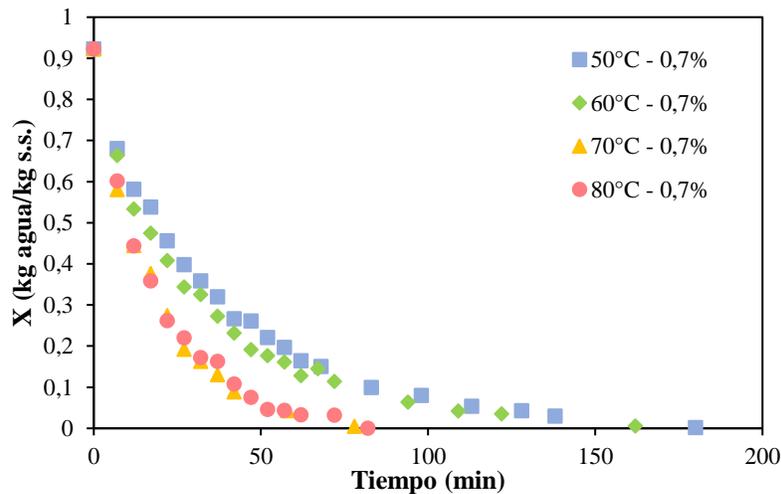
En la presente sección se describen los resultados alcanzados con los métodos y procedimientos explicados previamente. Antes de llevar a cabo el secado propio de las emulsiones, se realizaron una serie de experimentos previos para poder obtener algunas condiciones óptimas en los sistemas. Estos se pueden revisar en Anexos, sección 7.3.

### 4.1. Secado

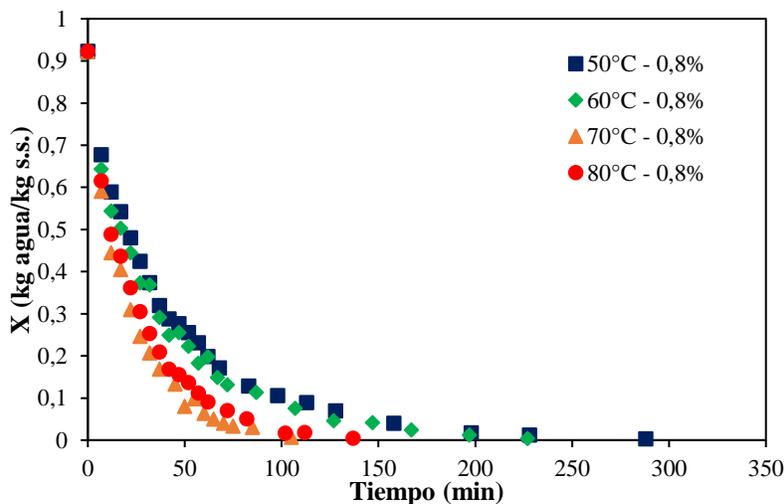
La variación de la humedad con el tiempo de las emulsiones se puede observar en la Figura 4.1 y Figura 4.2 para el sistema con una concentración en peso de quitosano de 0,7% y 0,8% respectivamente.

Se puede apreciar que la humedad disminuye rápidamente durante la primera parte del proceso de secado, mientras que esta variación se va haciendo menor a medida que se va produciendo el secado. Esto se debe a que, en un inicio, se comienza a evaporar el agua libre que se encuentra en la superficie del oleogel. Este es un proceso rápido que posee dos consecuencias principales; la primera es la disminución importante de la humedad en las mediciones iniciales tal y como se aprecia en las gráficas (Figura 4.1 y Figura 4.2) y; la segunda es la formación de una capa relativamente seca, o al menos, con menor humedad en la superficie del sistema, lo cual es usual y se le conoce como endurecimiento superficial. Este se genera tras la pérdida de la humedad libre del sistema y dificulta la liberación de agua del resto del sistema, haciendo que la rapidez en que disminuye la humedad se vea afectada. A medida que esta capa comienza a aumentar, las resistencias que presenta el agua para salir del sistema son mayores, haciendo que a medida que pasa el tiempo, la velocidad con que la humedad disminuye se vea reducida significativamente. Además, se debe considerar que a medida que se produce el secado, se libera inicialmente la humedad libre y luego la ligada, siendo esta última más compleja de eliminar. Por otro lado, la forma que presentan las figuras concuerda con lo esperado teóricamente, teniendo forma de una función exponencial negativa. Además, a simple vista se puede apreciar que la disminución de humedad a la menor temperatura (50°C) es más lenta que a las otras temperaturas ensayadas, tardando en llegar a la humedad objetivo ( $X < 1\%$ ) hasta 180 minutos en la emulsión menos concentrada, y 288 minutos si la concentración de quitosano aumenta. Por lo tanto, los tiempos de secado son mayores que a las otras temperaturas ensayadas. Esto es algo esperable en cualquier sistema

que se desee secar, dado que a medida que la temperatura del aire aumenta, la temperatura del sólido que se desea secar, en este caso la emulsión, también aumenta, incrementando el coeficiente de difusión del sistema. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Vega-Gálvez, et al., (2008) y Saavedra, et al., (2024). En este último trabajo, relacionado con el secado de oleogel de HPMC se observó el mismo fenómeno, ya que con la menor temperatura de secado empleada los tiempos de secado llegaron a ser de 600 minutos y a la mayor, menos de 200 minutos.



**Figura 4.1:** Variación de la humedad con el tiempo para el sistema con una concentración de quitosano de 0,7% a las distintas temperaturas.



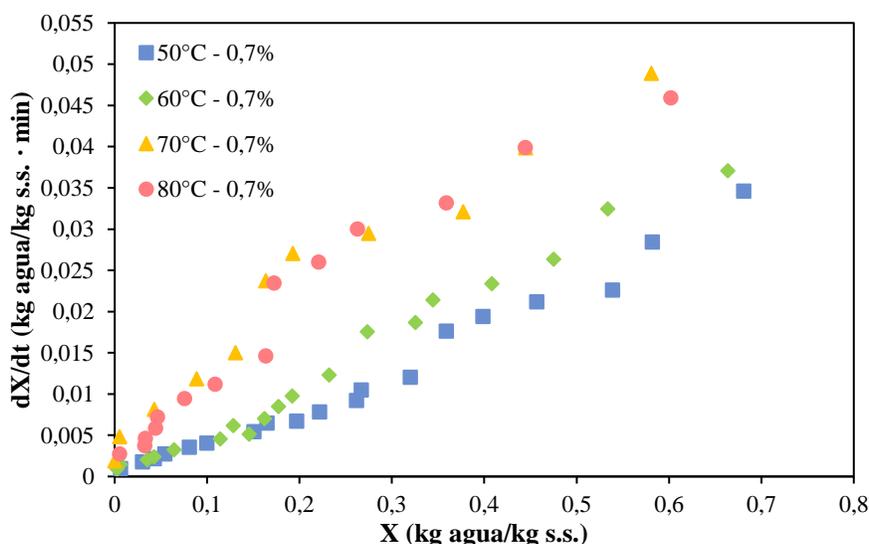
**Figura 4.2:** Variación de la humedad con el tiempo para el sistema con una concentración de quitosano de 0,8% a las distintas temperaturas.

Si se comparan las curvas en su totalidad, se aprecia que la curva de 50°C es similar a la de 60°C, indicando que este aumento en la temperatura acorta el tiempo de secado, pero no tanto como se esperaría. Sin embargo, al pasar de 60°C a 70°C se aprecia que la disminución de humedad es más rápida, pasando de un tiempo final de 162 minutos (60°C, 0,7% concentración de quitosano) a 78 minutos, y de 227 minutos (60°C, 0,8% concentración de quitosano) a 105 minutos. Ahora bien, cuando la temperatura se incrementa de 70°C a 80°C no se aprecia una mejora en la cinética, pues son prácticamente iguales y la de 70°C incluso llega a la humedad objetivo antes que la de mayor temperatura. De hecho, numéricamente las diferencias de humedad en un mismo tiempo son de aproximadamente 1%, mostrando con ello que la disminución de la humedad es similar. Esto se explica por la formación de una capa sólida en la superficie superior de la muestra. Cuando estas comienzan el proceso de secado, se forma una capa en la superficie que genera un control sobre la variación de la humedad de la muestra, dado que interfiere la libre circulación de la humedad e impide el contacto directo entre el agente secante (aire convectivo) y el sistema a ser secado (emulsión). A medida que se aumenta la temperatura de secado, la formación de la capa es más rápida, llegando a un límite cerca de los 70°C, donde la velocidad de la formación de la capa provoca que los tiempos de secado no disminuyan respecto a los determinados a 70°C. En otras palabras, sobre esta temperatura, la transferencia de masa controla el proceso de secado. Esto podría dar indicios de que es la temperatura óptima de secado, o al menos, la más cercana a ella, ya que a mayores temperaturas no se aprecian mejoras significativas como las que se aprecian al subir de 60 a 70°C.

Con respecto a la influencia de la concentración de quitosano, comparando ambas gráficas (Figura 4.1 y Figura 4.2, para el sistema menos y más concentrado respectivamente) se puede apreciar que los tiempos de secado a una misma temperatura de los dos sistemas analizados son diferentes, siendo más largos en el secado en el sistema que posee mayor concentración de quitosano. Esto sucede para las cuatro temperaturas de secado. Este fenómeno puede ser explicado a partir del principio en que se basa la formación de los sistemas. La razón de añadir quitosano al sistema (junto con vainillina) es el de generar la inmovilización de la fase agua-aceite, mediante la formación de la red de autoensamblaje (Brito, et al., 2022). De esa forma, además de retener el aceite, también se retiene el agua del sistema. Por este motivo, al poseer mayor concentración de quitosano, se dificulta más la

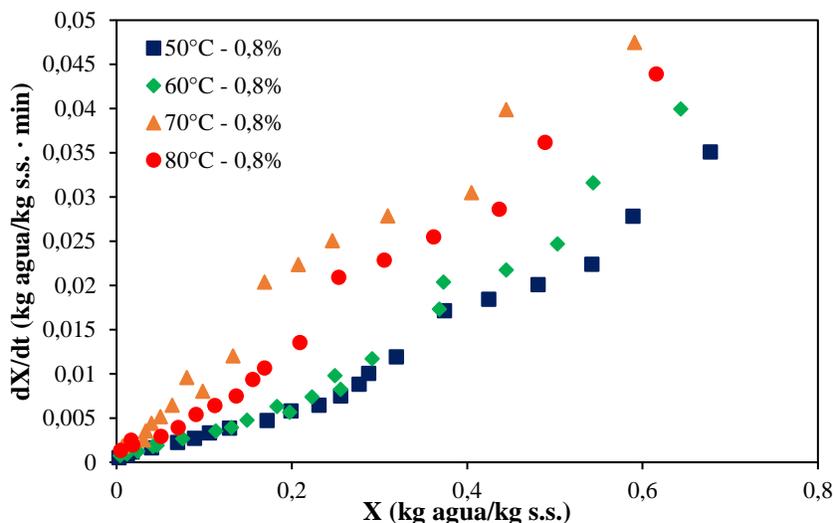
pérdida de agua en el sistema, haciendo que la muestra tarde más en secar. Este fenómeno se ha visto igualmente con otros gelificantes. Saavedra, et al., (2024) observó que cuando se trabaja con una mayor concentración de HPMC en el sistema (gelificante), la disminución de humedad con el tiempo también se hacía más lenta, coincidiendo con lo observado en la presente parte experimental.

Tras la determinación de la variación de la humedad con el tiempo, se determinó la velocidad de secado y como esta variaba con la humedad, lo que se conoce como la cinética de secado. La cinética de secado para el sistema menos concentrado se presenta en la Figura 4.3 y Figura 4.4.



**Figura 4.3:** Cinética de secado experimental para las distintas temperaturas en el sistema con 0,7% de concentración de quitosano.

Es importante tener en cuenta que la cinética de secado está relacionada con la variación de la humedad en el tiempo, por lo que el comportamiento de las cinéticas es explicable a partir de esa variación. Se comprueba que la velocidad de secado a la menor temperatura es inferior a las otras temperaturas ensayadas. Además, al comparar las dos emulsiones a una misma temperatura, la más lenta es la que tiene mayor concentración de quitosano, por los motivos ya expuestos.



**Figura 4.4:** Cinética de secado experimental para las distintas temperaturas en el sistema con 0,8% de concentración de quitosano.

Otro aspecto importante destacable en las cinéticas de secado obtenidas para las emulsiones estudiadas es la existencia de un solo período de secado, en este caso el postcrítico. No se observa en ninguna de las cinéticas obtenidas un periodo en donde la velocidad de secado sea constante. Adicionalmente, al no haber dos periodos, tampoco se encuentra un punto crítico en el sistema. La inexistencia de este periodo se puede deber a dos motivos. Primero que simplemente no exista tal periodo en el sistema estudiado. En tal caso se pueden generar variaciones en las proporciones de formación de la emulsión, aumentando la componente acuosa de la misma, para ver si es posible la determinación de este. Un segundo motivo es que, en las proporciones de formación de la emulsión (50% en peso de fase dispersa y 50% en peso de fase acuosa) este sea muy corto y no se consigue apreciar con las mediciones realizadas. Teóricamente, si se hiciesen mediciones de humedad constantes cada 30 segundos o 1 minuto en el inicio del proceso de secado, quizás se podrían obtener puntos en donde la velocidad sea relativamente constante, asociando esto a un período antecrítico y pudiéndose obtener el punto crítico del sistema. Sin embargo, experimentalmente no es posible hacer tales mediciones porque al introducir las muestras al secadero y comenzar el proceso de secado, se debe esperar un tiempo mínimo para que el sistema se estabilice y pueda comenzar con la evaporación de agua correctamente. En caso de intentar hacer estas mediciones iniciales, es probable que los resultados obtenidos fueran difusos y no concluyentes al respecto.

Ahora bien, al consultar bibliografía se encuentra que lo obtenido está lejos de ser un resultado anómalo. Si bien no se han encontrado cinéticas de secado específicas para oleogeles, sí se puede hacer una comparación con productos vegetales. Generalmente, en los estudios de secado de (principalmente) frutas y verduras se observa únicamente el periodo postcrítico, especialmente cuando se trata de alimentos que poseen un alto contenido de humedad (Simal, et al., 2005). Ejemplo de esto se tiene el secado de manzanas en el estudio de Vega-Gálvez, et al., (2008), secándolas convectivamente a temperaturas de entre 40°C y 80°C, sin poder observar en ninguna de ellas el periodo antecrítico, o el secado de plátano llevado a cabo por Maskan (2000), quien llevó a cabo el secado mediante secadero de aire caliente y microondas, obteniendo únicamente el periodo postcrítico.

#### **4.2. Modelización de las cinéticas de secado**

Una vez obtenidas las cinéticas de secado, se procede a realizar la modelización de estas. Para ello, se aplican los modelos empíricos propuestos de Newton (Ecuación 7.6), Henderson-Pabis (H-P) (Ecuación 7.7) y Page (Ecuación 7.8).

En la Tabla 4.1 se presentan los valores de los parámetros únicamente para el modelo de Page, el cual es el que mejor ajusta a los datos obtenidos. Esto se comprueba con el análisis estadístico mencionado en Anexos, sección 7.4, dado que posee un valor más alto de  $\phi$  y un SSE inferior en casi todas las curvas. Los parámetros de los otros modelos (Newton y H-P) se puede observar en Anexos, en la sección 7.4).

El ajuste por mínimos cuadrados se llevó a cabo usando la herramienta solver (Ms Excel). Se puede observar que la relación que existe entre los parámetros (constantes de velocidad y parámetros adimensionales) para un mismo modelo a una misma temperatura y distinta concentración de quitosano concuerda con lo obtenido en las cinéticas experimentales obtenidas. Para el modelo de Page, se observa que el valor de  $k$  aumenta a medida que aumenta la concentración, lo cual no se esperaba. Sin embargo, el parámetro exponencial “ $n$ ” genera un efecto importante en el valor de humedad adimensional que predice el modelo. Si este parámetro disminuye, se ralentiza la cinética. Notar que el sistema más concentrado posee valores de “ $n$ ” más pequeños, lo que concuerda con lo esperado. Por otro lado, cuando se compara una misma concentración a distintas temperaturas, nuevamente se observa que el

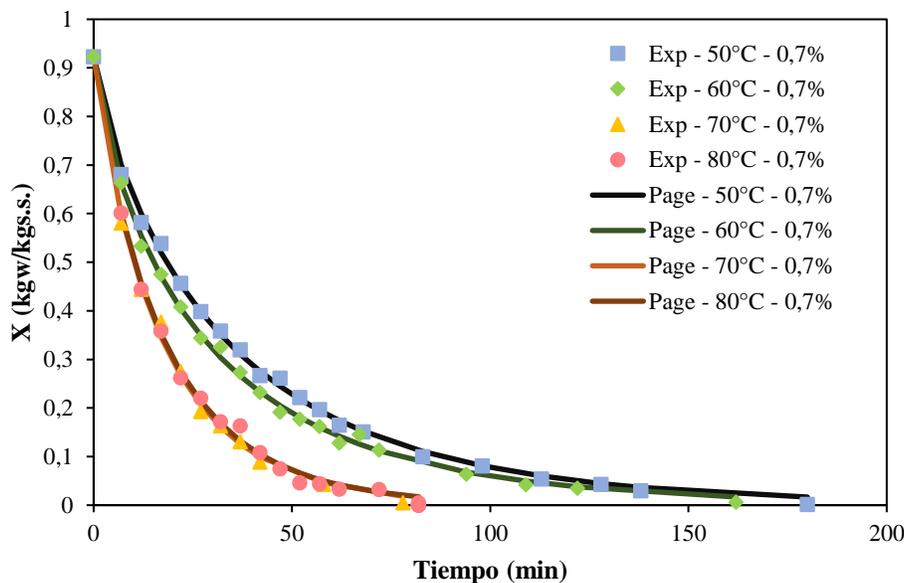
parámetro  $k$  aumenta al incrementar la temperatura, exceptuando cuando se compara 70°C con 80°C, dado que la cinética es similar.

**Tabla 4.1:** Parámetros de las modelizaciones de las cinéticas de secado de cada sistema ensayado con sus respectivos parámetros de calidad de ajuste mediante el modelo de Page.

Temperatura (°C)	Concentración (%)	Modelo: Page		R <sup>2</sup>	φ	SSE
		$k$ (1/min <sup>n</sup> )	$n$ (-)			
50	0,7	0,0557	0,824	0,998	200,14	0,00012
	0,8	0,0637	0,768	0,998	780,87	0,00009
60	0,7	0,0717	0,791	0,998	348,08	0,00012
	0,8	0,0776	0,741	0,997	232,56	0,00019
70	0,7	0,0745	0,910	0,998	272,14	0,00018
	0,8	0,0857	0,831	0,997	433,27	0,00019
80	0,7	0,0746	0,903	0,998	279,01	0,00017
	0,8	0,0793	0,811	0,998	440,80	0,00011

Con respecto al orden de los valores obtenidos de los parámetros del modelo, estos se encuentran dentro de los rangos reportados en la bibliografía. Dependiendo del sistema se obtienen valores más pequeños o grandes de  $k$ . Por ejemplo Lemus-Mondaca, et al., (2009) en el secado de papaya obtiene valores en el rango de  $0,92 \cdot 10^{-3}$  (1/min) y  $12,70 \cdot 10^{-3}$  (1/min), para los distintos modelos analizados (Newton, Henderson-Pabis y Page) y temperaturas entre 40°C y 80°C, pero en el secado de pasas estudiado por Alhussein, et al., (2015), se obtienen valores de  $k$  en el rango de 0,036 y 0,166 (1/min), mostrando así, la variación existente de este valor con respecto al sistema y, que el oleogel estudiado se encuentra dentro de los posibles rangos bibliográficos.

En la Figura 4.5 se puede observar el ajuste del modelo para uno de los sistemas estudiados (0,7% de quitosano), a modo de ejemplo.



**Figura 4.5:** Modelización usando el modelo de Page de la curva de humedad vs tiempo para el sistema con concentración de quitosano de 0,7% a las distintas temperaturas estudiadas.

Tras la modelización de la cinética de secado, es necesario determinar el coeficiente de difusión efectivo del agua durante el secado de las emulsiones de acuerdo con la ley de Fick. Para ello, se debe definir en primer lugar si se está trabajando con tiempos cortos o tiempos largos, para lo que se aplican las definiciones que se muestran en la Tabla 7.1. Determinando  $M_t/M_\infty$  se obtiene que únicamente para los primeros puntos de la cinética obtenida (a los 0 y 7 minutos), el sistema se puede modelar mediante la Ecuación 7.16 (tiempos cortos). Sin embargo, al ser los primeros minutos del proceso de secado, puede existir cierta inestabilidad del sistema y no hay certeza de que la transferencia de masa sea la principal gobernante del proceso, por lo cual se excluirán en la determinación de la difusividad del sistema. En definitiva, se aplica la Ecuación 7.15 (tiempos largos) para los demás puntos del sistema. Ahora bien, para poder aplicar esta ecuación es necesario definir una longitud característica, es decir, el espesor. Para ello, se midió el espesor del sólido a medida que transcurría el secado para determinar su encogimiento. La determinación de este se puede observar en Anexos, en la sección 7.5. Generalizando este resultado para todos los sistemas estudiados, se pudo determinar el coeficiente de difusión efectivo del agua mediante la herramienta solver (Ms Excel), minimizando el error cuadrático. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2, donde

se aprecia que los valores de difusividad de agua concuerdan con los resultados previamente analizados para las diferentes emulsiones y la velocidad de secado.

**Tabla 4.2:** Valores de difusividad efectiva del agua en cada sistema, junto a sus parámetros estadístico de ajuste.

Temperatura (°C)	Concentración (%)	$D_{\text{eff}} \cdot 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>	$\phi$	SSE
50	0,7	0,81	0,989	1438,48	0,00032
	0,8	0,75	0,987	1010,44	0,00059
60	0,7	0,95	0,995	1389,85	0,00058
	0,8	0,84	0,992	993,935	0,00079
70	0,7	1,58	0,995	5579,02	0,00015
	0,8	1,36	0,993	1906,65	0,00049
80	0,7	1,53	0,995	2727,10	0,00032
	0,8	1,15	0,997	2012,56	0,00041

Cuando se tiene una mayor concentración de quitosano, la difusividad del sistema disminuye, dado que es más complicado para el agua difundir a través de la estructura que se va generando durante el secado en la emulsión, lo que conlleva una disminución de la velocidad de secado, como ya fue visto anteriormente. Adicionalmente, se puede observar que los valores de la difusividad a 70°C y 80°C están muy próximos, indicando nuevamente que la cinética de secado a ambas temperaturas presenta un comportamiento similar. Con respecto a la bondad del ajuste realizado, esta se puede observar de manera gráfica en Anexos, en la Figura 7.21 y Figura 7.22 para ambas concentraciones de estudios (0,7 y 0,8% respectivamente).

El orden de magnitud de la difusividad obtenido en este trabajo se encuentra en un rango razonable, teniendo en cuenta que en otros estudios, principalmente de sistemas vegetales como en el secado de albaricoque, se obtienen difusividades comprendidas entre de  $5,6 \cdot 10^{-9}$  a  $6,5 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (Togrul & Pehlivan, 2003) o para el caso del kiwi, se obtuvieron valores de difusividad entre  $3,0 \cdot 10^{-10}$  a  $17,2 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s (Simal, et al., 2005).

Por otro lado, el coeficiente de difusión se puede correlacionar con la temperatura. Esto se presentan en Anexos, en la sección 7.7.

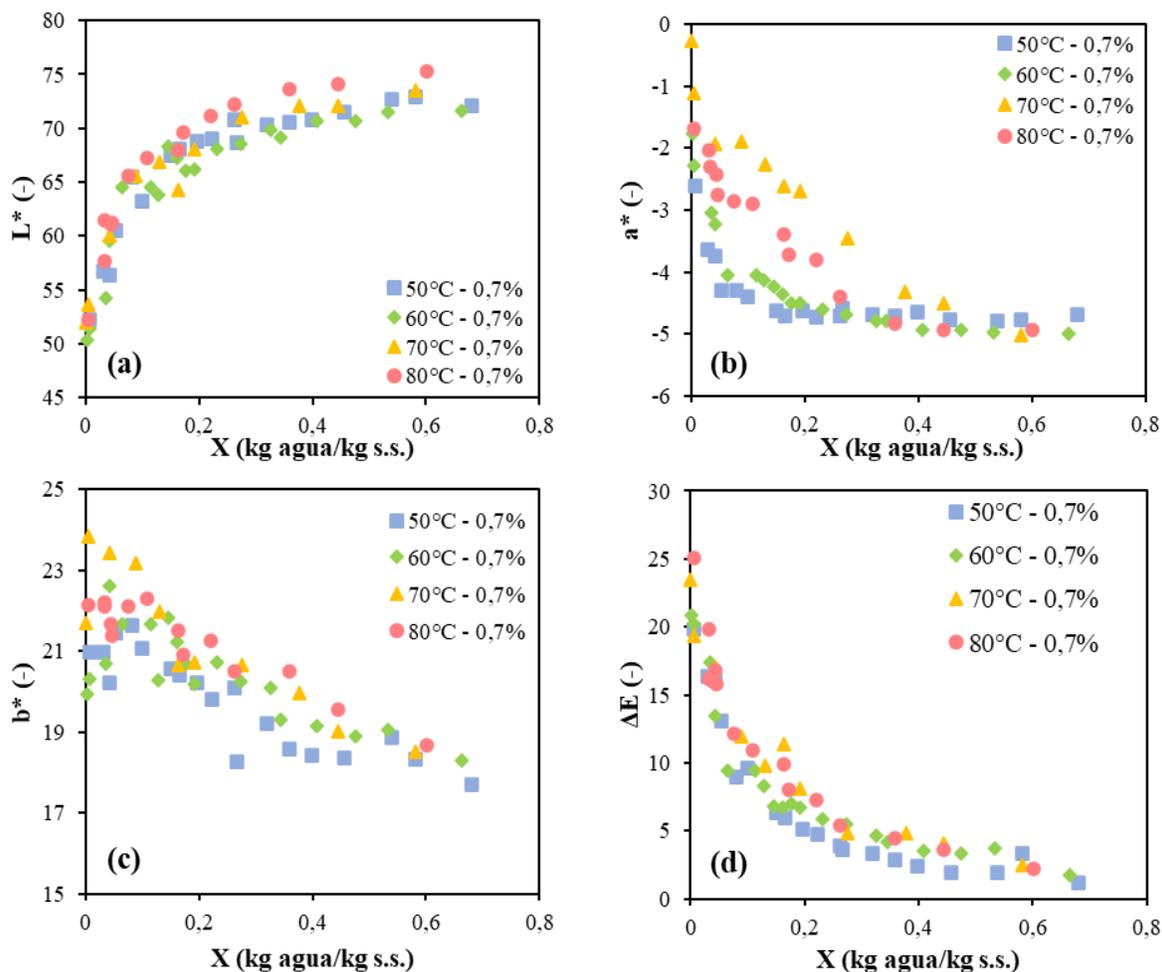
### **4.3. Colorimetría durante el secado**

Los resultados de las mediciones de color se pueden observar en la Figura 4.6 para la emulsión con 0,7% en peso de quitosano. El sistema con mayor concentración se puede revisar en Anexos, en la Figura 7.24, presente en la sección 7.8.

El comportamiento general de las muestras secadas convectivamente durante el proceso de secado fue el mismo para todas, diferenciándose por el tiempo en el cual suceden. Durante la primera parte del proceso, la muestra se comienza a tornar de un color más amarillo y con ello, levemente más oscura. Luego, a humedades bajas, se comienza a formar una especie de costra más oscura en la superficie. Esto es debido a las reacciones de pardeamiento no enzimático que suceden en las muestras durante el proceso de secado, favorecidas por la temperatura y el tiempo de secado (Izli, et al., 2017).

Para el caso de la coordenada relacionada con la luminosidad ( $L^*$ ) se aprecia que para todas las temperaturas, esta disminuye con la humedad (y el tiempo), siendo leve en el inicio del proceso de secado (hasta una humedad de 0,3 kg agua/kg s.s. aproximadamente), para luego disminuir más rápidamente. La disminución de esta coordenada es esperable debido a que el equipo de colorimetría únicamente mide el color de la superficie del sólido, la cual es la primera en perder humedad y es donde se genera la capa superficial mencionada anteriormente. Esta capa superficial funciona como una especie de costra que, a medida que el sólido pasa más tiempo en el secadero, se va oscureciendo cada vez más, debido a las reacciones de pardeamiento que suceden, haciendo que la coordenada de luminosidad disminuya. Esto es un signo de que la capa superior de la muestra se oxida a medida que transcurre el proceso de secado.

La diferencia entre las pendientes correspondientes a la etapa inicial y cuando ya ha transcurrido un tiempo importante de secado, se explica en base al contenido en humedad. Cuanta menos humedad tenga el sólido, más difícil es evaporar el agua que se encuentra retenida, haciendo que el tiempo de secado se prolongue, lo que afecta a la capa superior del sólido, tal como ya fue explicado.



**Figura 4.6:** Variación de las coordenadas colorimétricas con la humedad para el sistema con 0,7% en peso de quitosano. (a) Corresponde a la coordenada de luminosidad ( $L^*$ ). (b) Corresponde a la coordenada rojo-verde ( $a^*$ ). (c) Corresponde a la coordenada amarillo-azul ( $b^*$ ). (d) Corresponde a la variación de color total del sistema.

Ahora bien, cuando se comparan los dos sistemas (de distinta concentración) a una misma temperatura, en el sistema que se encuentra más concentrado, y que presenta una cinética más lenta, la disminución de  $L^*$  es ligeramente más rápida que en el sistema menos concentrado. De hecho, cuando se compara a una misma temperatura, el valor de luminosidad final es siempre inferior en el sistema más concentrado, dado el mayor tiempo que este pasa térmica la temperatura de secado. Por ejemplo, para la cinética a 50°C, el valor final del parámetro  $L^*$  para concentración baja de quitosano es 52,18 y para alta es 49,27. Resultados de este tipo también se han podido observar en otros tipos de productos secados, tales como

los vegetales. En estos a medida que transcurre el secado, la capa superior de la muestra que se seca comienza a oscurecerse. Al igual que en los oleogel, se debe principalmente a reacciones de pardeamiento no enzimático que se ven favorecidas por la temperatura. Por ejemplo, en el estudio de Vega-Gálvez, et al., (2012), donde se trabaja con manzanas, se menciona que a medida que se tiene más tiempo la muestra en bajo la acción de la temperatura, se generan las reacciones de pardeamiento, generando un color marrón en las superficies de láminas de manzana. De igual forma, en el secado de mango, en la investigación de Izli, et al., (2017) se produce tal pardeamiento cuando se seca mediante secado convectivo con aire caliente, como también cuando se lleva a cabo un secado por microondas. Indica que tanto la temperatura de secado, la potencia de radiación y el tiempo del proceso son variables significativas en las reacciones de pardeamiento.

Respecto a las demás coordenadas colorimétricas se aprecia que a medida que el secado transcurre, las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  aumentan sus valores. Esto también concuerda con cómo se comporta la muestra durante el proceso de secado. El momento en que la muestra se torna levemente más oscura y amarilla coincide con el aumento de las coordenadas antes mencionadas. Posteriormente, cuando la muestra se oscurece aún más por el pardeamiento no enzimático, el parámetro  $a^*$  sigue en aumento, mientras el  $b^*$  comienza a disminuir. Esto es normal, dado que el pardeamiento hace que la muestra adopte un color marrón. Coordenadas  $L^*$  y  $b^*$  bajas, junto a coordenadas  $a^*$  altas son características del color marrón (Lee, et al., 2012). Estos resultados sobre el color se resumen y corroboran en la Figura 4.6 (d), en donde se observa que la variación del color total aumenta a medida que el sistema se encuentra con menor humedad. La explicación de este fenómeno es la misma que la planteada para cada coordenada colorimétrica. Además, al comparar la variación de color entre los sistemas a una misma temperatura, se observa nuevamente que la variación es mayor en las emulsiones más concentradas de quitosano, dado el mayor tiempo de secado necesario para poder obtener una humedad determinada. Esto también se puede evidenciar con la humedad que posee la muestra cuando se genera una variación notoria. Por ejemplo, cuando se secan las muestras a  $60^\circ\text{C}$ , el sistema menos concentrado alcanza una variación total de color ( $\Delta E$ ) de 3,5 cuando su humedad es 0,408 kg agua/kg s.s., mientras que el más concentrado obtiene tal variación cuando su humedad es 0,503 kg agua/kg s.s., lo que se explica por lo ya mencionado, el tiempo de secado determinado por la rapidez del secado.

## 4.4. Análisis de la calidad del oleogel

### 4.4.1. Color del oleogel

Además del análisis del color durante el secado, se midió el color del oleogel para tener en cuenta cómo se ve afectado el sólido tras el proceso de homogeneización y refrigeración durante 48 horas. Los resultados para el sólido seco y el oleogel se muestran en la Tabla 4.3. Se puede apreciar que los valores de la coordenada  $L^*$  disminuyen significativamente, prácticamente a la mitad, indicando que el oleogel es más oscuro que el sólido seco. Por su lado, el parámetro  $a^*$  aumenta su valor, lo que indica que el oleogel presenta tonalidades más rojizas que el sólido seco, y la coordenada  $b^*$  disminuye, indicando que el oleogel toma colores más fríos que el sólido. Estos resultados se pueden apreciar a simple vista, ya que el oleogel obtenido es mucho más oscuro que cuando se tenía el sólido en la placa, con mayor presencia de aceite en la superficie. La explicación de este fenómeno se puede deber a la homogeneización del sistema, dado que el color en la placa sólo se mide en la superficie. Esta superficie se encontraba estructurada y parcialmente oxidada, no siendo representativa del estado en el que se encuentra el resto de la muestra, que puede tener un grado de oxidación distinto. Así, al homogeneizar el sistema, se muestra la oxidación total del sistema tras el proceso de secado. Por otro lado, al homogeneizar la muestra se puede romper parcialmente la estructura, haciendo que aceite pueda liberarse y la vainillina de la estructura quede expuesta (parte de ella) junto con la vainillina en exceso del oleogel que podría quedar expuesta y hacer que la colorimetría se vea afectada, dado que esta también se oxida junto al aceite. Cuando se oxida, pasa a ser ácido vanílico, el cual tiene un color marrón.

Finalmente, se realizó un análisis estadístico que mostró que la variación de los parámetros colorimétricos tanto para el sólido seco y como para el oleogel es significativa con la temperatura de secado ( $P < 0,05$ ) pero no con la concentración de quitosano. Asimismo, el efecto cruzado de las variables independientes tampoco tiene efectos significativos en los resultados obtenidos.

**Tabla 4.3:** Coordenadas colorimétricas para el sólido seco y el oleogel. Se presentan los promedios obtenidos  $\pm$  desviación estándar. Las diferentes letras junto a los valores (a, b, c, d) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan.

Muestra	Oleogel			Sólido Seco		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
50°C - 0,7%	19,60 $\pm$ 0,52 <sup>b</sup>	2,25 $\pm$ 0,05 <sup>b</sup>	12,35 $\pm$ 0,98 <sup>a</sup>	51,56 $\pm$ 1,08 <sup>a</sup>	-2,38 $\pm$ 0,28 <sup>b</sup>	21,19 $\pm$ 1,05 <sup>a</sup>
50°C - 0,8%	29,43 $\pm$ 1,00 <sup>b</sup>	-0,33 $\pm$ 0,15 <sup>b</sup>	16,97 $\pm$ 0,53 <sup>a</sup>	49,27 $\pm$ 0,21 <sup>a</sup>	-1,99 $\pm$ 0,47 <sup>b</sup>	18,43 $\pm$ 0,17 <sup>a</sup>
60°C - 0,7%	19,04 $\pm$ 3,20 <sup>a</sup>	1,24 $\pm$ 0,83 <sup>b</sup>	13,26 $\pm$ 0,47 <sup>a</sup>	50,85 $\pm$ 1,59 <sup>a</sup>	-1,81 $\pm$ 0,17 <sup>c</sup>	20,33 $\pm$ 0,64 <sup>a</sup>
60°C - 0,8%	24,72 $\pm$ 0,59 <sup>a</sup>	0,42 $\pm$ 0,14 <sup>b</sup>	15,24 $\pm$ 0,49 <sup>a</sup>	49,27 $\pm$ 0,28 <sup>a</sup>	-1,44 $\pm$ 0,59 <sup>c</sup>	20,60 $\pm$ 0,89 <sup>a</sup>
70°C - 0,7%	22,35 $\pm$ 0,81 <sup>b</sup>	1,86 $\pm$ 0,01 <sup>c</sup>	14,57 $\pm$ 0,42 <sup>a</sup>	49,03 $\pm$ 0,43 <sup>a</sup>	-0,23 $\pm$ 0,42 <sup>d</sup>	23,07 $\pm$ 0,54 <sup>b</sup>
70°C - 0,8%	23,08 $\pm$ 1,48 <sup>b</sup>	2,16 $\pm$ 0,04 <sup>c</sup>	14,81 $\pm$ 1,06 <sup>a</sup>	52,52 $\pm$ 2,91 <sup>a</sup>	-0,92 $\pm$ 0,87 <sup>d</sup>	22,79 $\pm$ 2,15 <sup>b</sup>
80°C - 0,7%	24,18 $\pm$ 1,58 <sup>b</sup>	0,98 $\pm$ 0,02 <sup>b</sup>	15,12 $\pm$ 1,41 <sup>b</sup>	52,25 $\pm$ 1,91 <sup>a</sup>	-1,69 $\pm$ 0,13 <sup>c</sup>	22,14 $\pm$ 0,77 <sup>b</sup>
80°C - 0,8%	25,87 $\pm$ 0,07 <sup>b</sup>	1,05 $\pm$ 0,09 <sup>b</sup>	17,21 $\pm$ 0,46 <sup>b</sup>	51,01 $\pm$ 2,07 <sup>a</sup>	-1,04 $\pm$ 0,11 <sup>c</sup>	22,53 $\pm$ 0,06 <sup>b</sup>

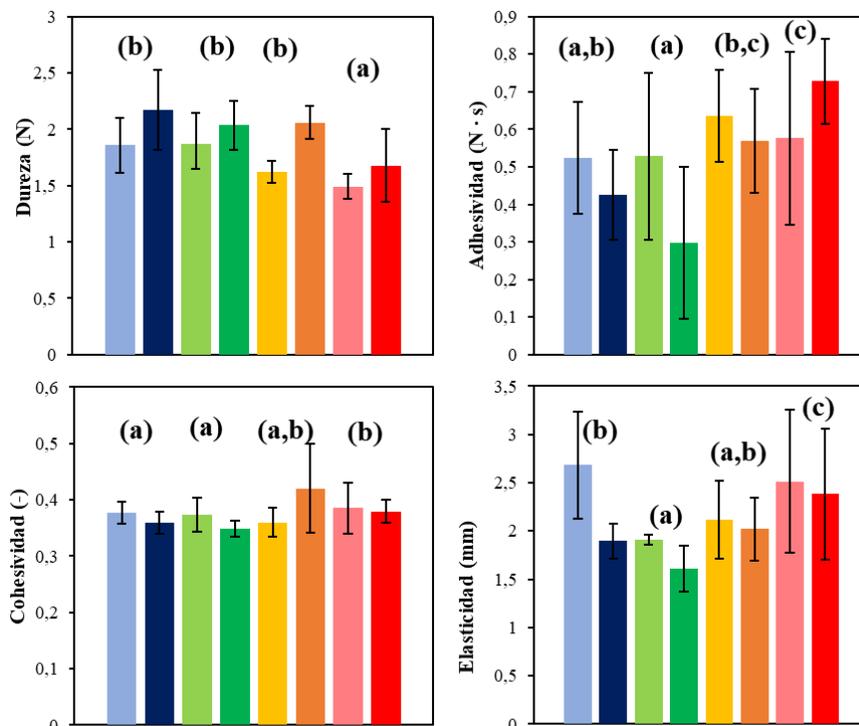
#### 4.4.2. Textura

Se analizaron cuatro parámetros de textura: dureza, adhesividad, cohesividad y elasticidad. Los resultados que se obtuvieron se pueden observar en la Figura 4.7. Del primero de ellos se tienen dos observaciones principales. Los valores de dureza varían entre 1,19 y 1,87 N para una concentración de quitosano de 0,7% en peso, mientras que para el sistema más concentrado varían entre 1,63 y 2,17 N. Para ambas concentraciones, el parámetro disminuye con la temperatura de secado, exceptuando una de las muestras tratadas. Esto resulta un tanto inesperado, dado que era más lógico pensar que al secarse a mayor temperatura, el sólido adquiriera una dureza un tanto mayor por una mejor estructuración promovida por la temperatura. El motivo puede ser la temperatura y tiempo de secado. Al estar más tiempo a una temperatura inferior, la estructuración interna del oleogel es mejor

frente a un esfuerzo de compresión como el que se aplica para esta medición, dado que el choque térmico durante el secado es menor, y la difusividad también, haciendo que las partículas de agua que se liberan no dañen la estructura interna del sólido que se obtiene durante el proceso de secado de obtención del oleogel. Cabe mencionar además que la temperatura es una variable significativa ( $P < 0,05$ ) para este parámetro. Otro motivo que se puede asociar a la temperatura es que a medida que aumente, se generen espacios menos densos en la estructura, haciendo que esta sea más desordenada y por ende, más débil. Con respecto a la concentración de quitosano, se obtienen oleogeles significativamente más duros ( $P < 0,05$ ) cuando se aumenta la concentración. Esto es esperable, dado que cuando se tiene una concentración mayor de quitosano, entonces se forma una red de autoensamblaje mejor para poder atrapar el aceite, haciendo que el sistema sea más estable y rígido. En estudios como el de Saavedra, et al., (2024) donde se trabajó con HPMC como gelificante, se obtuvieron resultados similares, ya que la dureza máxima más alta se obtenía a menores temperaturas y mayor concentración del gelificante, independientemente en ese caso, del espesor de la muestra.

En investigaciones de frutas también se han obtenido estos resultados comparativos. Por ejemplo, en el estudio de Zhang, et al., (2019) se analizó la calidad del kiwi secado, comparando el liofilizado con el aire caliente convectivo. Como resultado se obtuvo que la muestra liofilizada era significativamente más blanda que la muestra secada por aire caliente (liofilizado obtuvo una dureza de 3,9 N y la secada mediante convección con aire caliente de 7,9 N).

Brito, et al., (2022) llevo a cabo el análisis de perfil de textura de las muestras de quitosano y vainillina obtenidas mediante liofilizado, obteniendo durezas entre 9,75 y 20,9 N. Estos valores fueron claramente superiores a los aquí encontrados pudiéndose deber a dos razones. Por una parte, que las emulsiones formuladas por estos investigadores son 40/60 O/W, es decir poseen mayor cantidad de gelificante por emulsión (este es parte de la fase acuosa del sistema), generando una estructura posiblemente más rígida. Por otro parte, la cantidad de vainillina que agregan a la emulsión también es mayor, generando oleogeles más estructurados debido a la mayor área de contacto (Farooq, et al., 2023).



**Figura 4.7:** Parámetros de estudio procedentes del análisis de perfiles de textura para cada oleogel y temperatura. En azul, muestras secadas a 50°C, en verde a 60°C, amarillo a 70°C, rojo a 80°C. Los colores más oscuros indican una concentración de quitosano de 0,8% y los claros de 0,7%. Las diferentes letras en las barras de error (a, b, c) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan.

Un segundo parámetro de estudio es la adhesividad. Se observó que la temperatura afecta significativamente a este parámetro, no siendo así la concentración de quitosano. En este caso se obtienen resultados complementemente opuestos a los esperados. Inicialmente se esperaba que la adhesividad tuviese el mismo comportamiento que la dureza en las muestras, tal y como se puede apreciar en trabajos como los de Giacomozzi (2020) y Brito, et al., (2022). Sin embargo, la adhesividad aumenta a medida que aumenta la temperatura de secado, y por lo tanto, disminuye la dureza. Esto indica que el oleogel es más pegajoso y cuesta separarlo del émbolo a medida que fue secado a alta temperatura. Una explicación a este fenómeno puede ser por los propios valores de dureza. Cuando disminuye la dureza, la estructura interna del oleogel es más débil, generando que esta sea afectada por el esfuerzo de compresión que se lleva a cabo y se adhiera al émbolo con mayor facilidad.

Con respecto a la cohesividad, la temperatura tiene un efecto levemente significativo ( $P = 0,023$ ), mientras que la concentración y el efecto cruzado no genera diferencias significativas en los resultados de este parámetro. Se puede apreciar que se comporta, en general, de manera inversa a la dureza. Esto se debe a que cuando se tiene una mayor dureza, la fuerza de compresión en el primer ciclo es más alta, observándose diferencias entre los sistemas estudiados, mientras que en la segunda compresión el área generada es inferior a la primera, dado que la fuerza de compresión es inferior y no suele diferir tanto entre cada ensayo. Estos resultados muestran que la cohesividad presenta una tendencia inversa a la dureza, principalmente con respecto a la concentración de quitosano en el oleogel (Giacomozzi, 2020), aunque no son cambios significativos. Estos resultados son similares a los obtenidos en las investigaciones de Farooq, et al., (2023), quienes en el mismo sistema (con otra composición) se obtuvo valores de cohesividad entre 0,35 y 0,56.

Por último, la elasticidad sí presenta una tendencia en sus resultados y es que a medida que se aumenta la temperatura de secado, la elasticidad aumenta significativamente ( $P < 0,05$ ). Además, cuando se trabaja con mayor concentración de quitosano, esta disminuye de manera significativa ( $P = 0,009$ ). Estos resultados son lógicos según los resultados obtenidos inicialmente para la dureza, ya que es esperable que a medida que un objeto o material sea más duro, su elasticidad sea menor, dado que es más rígido y compacto internamente. Estos resultados concuerdan con el trabajo de Espert, et al. (2023), donde se obtienen resultados similares en cuanto a la tendencia del parámetro de elasticidad con el de dureza para otros alimentos, en este caso un croissant hecho a base de oleogeles.

#### **4.4.3. Retención de aceite**

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados de retención de aceite de los distintos sistemas realizados.

En general, la retención de aceite de los oleogeles obtenidos es buena ( $OBC > 91\%$ ), siendo la más alta la de la muestra secada a  $70^{\circ}\text{C}$  y alta concentración de quitosano. Si se hace una comparación inicial únicamente con la concentración del oleogel, se observa que la retención se ve favorecida con la concentración de quitosano. Este resultado es esperable, teniendo en cuenta que a mayor concentración de quitosano se busca tener una red más estable, lo cual ya ha sido mencionado en el presente trabajo en varias ocasiones. Al tener

una red más estable, se dificulta la pérdida de aceite en el sistema, lo cual es positivo en cuanto a la calidad del propio oleogel. Esto está de acuerdo con los resultados de Zhu, et al., (2024), donde se obtuvo que a mayores concentraciones del oleogelante utilizado, la estabilidad en cuanto a la pérdida de aceite se ve mejorada, llegando a valores de 99% cuando trabajaban con una concentración del 3% del gelificante.

**Tabla 4.4:** Retención de aceite (OBC) de los oleogeles estudiados. Se presentan los promedios obtenidos  $\pm$  desviación estándar. Las diferentes letras en los valores de OBC (a, b, c) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según test de Duncan.

Temperatura (°C)	Concentración (%)	OBC (%)
50	0,7	94,35 $\pm$ 2,90 <sup>ab</sup>
	0,8	96,97 $\pm$ 1,91 <sup>ab</sup>
60	0,7	97,39 $\pm$ 1,44 <sup>c</sup>
	0,8	98,13 $\pm$ 0,55 <sup>c</sup>
70	0,7	98,90 $\pm$ 0,56 <sup>c</sup>
	0,8	99,93 $\pm$ 0,06 <sup>c</sup>
80	0,7	93,59 $\pm$ 2,34 <sup>b</sup>
	0,8	94,50 $\pm$ 0,69 <sup>b</sup>

Farooq, et al., (2023) determinó la pérdida de aceite en oleogeles variando la concentración de quitosano y también la de vainillina, concluyendo que la variación de la vainillina no afecta mucho a la pérdida de aceite. Sin embargo, el aumento de la concentración de quitosano supone un aumento significativo en la retención de aceite. Este resultado concuerda con los obtenidos en el presente trabajo, teniendo en cuenta que el aumento de retención de aceite con la concentración de quitosano es significativo ( $P < 0,05$ ).

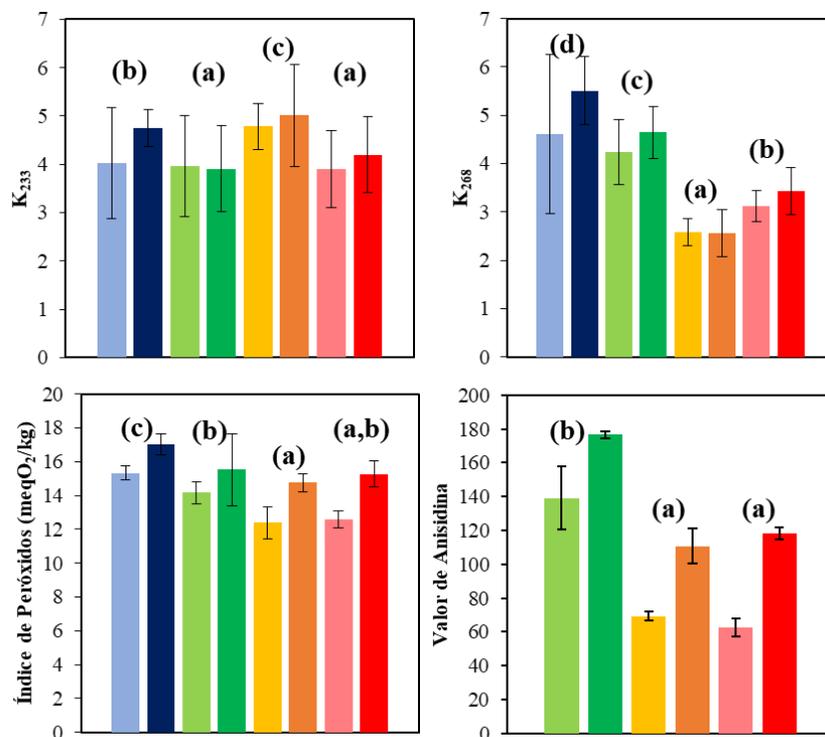
Con respecto a la retención de aceite con la temperatura, se aprecia que existen cambios significativos en las retenciones a las distintas temperaturas. La retención se ve aumentada gradualmente cuando se pasa de 50 a 60°C y, de aquí a la temperatura de 70°C. Sin embargo, luego disminuye al aumentar la temperatura a 80°C. Esto en principio no es esperable y, de hecho, es contrario a lo indicado en bibliografía. Villamayor Belinchón (2019) indica que a

mayor temperatura de secado la estructura de autoensamblaje producida por el gelificante se vea reforzada. En este trabajo, la disminución de la retención de aceite a 80°C se puede explicar considerando que la temperatura de 70°C es probablemente, según lo obtenido en la cinética y los demás parámetros, una temperatura óptima, tanto en el proceso de secado como también en el producto obtenido. Por lo tanto, aumentar la temperatura por encima de este valor, puede generar daños en la estructura, debido al aumento en la rapidez de secado haciendo que el oleogel pueda perder mayor cantidad de aceite.

#### **4.4.4. Oxidación**

En la Figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos para los valores de los parámetros indicadores de la oxidación y de la calidad de los oleogeles.

En la oxidación primaria se puede apreciar un comportamiento similar en ambos métodos de determinación. A bajas temperaturas de secado, se genera una oxidación importante, obteniendo mayores valores de coeficientes de extinción de trienos a 50°C y un índice de peróxidos mayor. Se observa que estos disminuyen con la temperatura significativamente, además de aumentar el coeficiente de extinción de dienos. Esto se debe a que inicialmente se producen dienos conjugados, para luego pasar a los trienos. Es decir, una muestra que posea un valor alto de coeficiente de extinción de trienos, es probable que no posea un valor alto de coeficiente de extinción de dienos conjugados. Sin embargo, se observa que los coeficientes de 70 y 80°C son bastantes similares, siendo levemente mayor el coeficiente de extinción de 80°C. Esto también es esperable dado que tienen una cinética similar, exponiendo la muestra un tiempo similar a las dos temperaturas, con la consideración que se puede esperar más oxidación a 80°C por ser una temperatura levemente mayor. De igual forma, si se comparan los valores de índices de peróxidos de estas dos muestras, se puede observar que son similares, siendo el de 80°C levemente superior (Giuffrè, et al., 2017). Por otra parte, la concentración también genera variaciones significativas en las oxidaciones, aumentando la oxidación cuando se trabaja en un sistema más concentrado. Esto se explica por la cinética de secado y el tiempo empleado en secar las muestras, al igual que lo explicado anteriormente.



**Figura 4.8:** Parámetros utilizados para determinar la oxidación de los oleogeles. En azul muestras secadas a 50°C, en verde a 60°C, en amarillo a 70°C, rojo a 80°C y gris liofilizadas. En color oscuro alta concentración de quitosano. Las diferentes letras en las barras de error (a, b, c, d) indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) entre las medias a cada temperatura de secado según el test de Duncan.

Con respecto a la oxidación secundaria, se obtuvieron malos resultados, dado que los valores de anisidina son extremadamente altos, superando incluso a los obtenidos en aceites de fritura analizados tras 30 horas de trabajo (Casal, et al., 2010). Sin embargo, la explicación de estos altos valores radica en la base teórica del método, ya que la *p*-anisidina reacciona con aldehídos, por lo que la vainillina puede afectar a las mediciones. Por este motivo, se debería aplicar otro método de oxidación secundaria, como lo puede ser el método de sustancias reactivas con ácido tiobarbitúrico, más conocido por sus siglas en inglés TBARS (*Thiobarbituric Acid Reactive Substances*). Por motivos de tiempo, en la presente memoria de título no se lleva a cabo tal procedimiento. Por esto, se recomienda en futuros estudios tal análisis de oxidación.

Debido a que el método no era fiable, no se llevaron a cabo mediciones de oxidación secundaria para las muestras secadas a 50°C.

## 5. Conclusiones

El estudio de la formación de oleogeles y sus propiedades con relación al secado convectivo a distintas temperaturas y concentraciones de quitosano mostró la importancia de estas variables en el estudio. Las principales conclusiones obtenidas a partir de la experimentación se presentan a continuación.

En las cinéticas de secado hubo dos variables fundamentales que afectaron a estas y a las propiedades del producto final: la temperatura de secado y la concentración de quitosano. Por un lado, a mayores temperaturas si bien, se obtiene una cinética más rápida, este suceso llega a un límite a 70°C, donde si se aumenta aún más la temperatura, no se acelera el proceso de secado, indicando que esta puede ser la temperatura óptima de secado. Por otro lado, las cinéticas obtenidas se ven ralentizadas cuando se aumenta la concentración de quitosano del sistema, lo cual se explica por la estructuración del sistema y la protección que genera este tanto al aceite, como también al agua presente, dificultando el secado.

Los resultados se lograron modelizar mediante modelos empíricos encontrados en la literatura, describiendo la variación de la humedad en función del tiempo. El modelo de Page generó el mejor ajuste a los datos experimentales de las cinéticas obtenidas. Por otra parte, mediante las ecuaciones difusionales de la ley de Fick se calculó la difusividad efectiva del agua para los distintos sistemas estudiados. Los resultados presentan el comportamiento esperado, destacando la diferencia entre las difusividades cuando se comparan a una misma temperatura distintas concentraciones de quitosano. Se obtienen mayores valores de difusividad cuando el sistema se encuentra menos concentrado.

Con respecto a las coordenadas colorimétricas obtenidas durante el proceso de secado, se observó que el tiempo de secado es un factor importante, lo que se relaciona con la temperatura de secado y la concentración de quitosano. Las muestras secadas en general presentaron un color más oscuro (disminución del parámetro L\*) que las emulsiones frescas, lo que se debió principalmente a la oxidación del aceite en la muestra y por la presencia vainillina. Esta última se transforma en ácido vanílico, el cual tiene un color marrón.

En cuanto a las propiedades texturales de los oleogeles, se relacionaron principalmente con la concentración de quitosano en el sistema. A medida que la concentración de quitosano era mayor en el sistema, aumentó la dureza de este, mientras que las demás propiedades

disminuyeron. Con respecto a la temperatura de secado, a mayores temperaturas la dureza disminuyó, mientras que la adhesividad, cohesividad y elasticidad aumentaron. Por tanto, si se desean obtener oleogeles duros, se deben emplear bajas temperatura de secado y concentración de quitosano alta.

La retención de aceite aumentó a medida que la concentración de quitosano fue mayor, dada la mejor formación de la estructura. Con respecto a la temperatura, a 70°C se obtuvo la mejor retención de todas las temperaturas estudiadas.

Con respecto a la oxidación, el principal parámetro que afecta a esta es el tiempo de secado. A mayores tiempos de secado, la oxidación es mayor, por lo que cuando se trabaja con mayores concentraciones de quitosano se obtienen muestras más oxidadas. El análisis de la oxidación secundaria no se pudo llevar a cabo debido a la alteración de los resultados por la presencia de la vainillina.

En futuros trabajos se propone el empleo de algún otro método de determinación de oxidación secundaria como como lo puede ser el TBARS. Por otra parte, se recomienda un análisis reológico de los oleogeles para poder ver sus características con más detalle y enlazarlas con las propiedades ya analizadas. Asimismo, se propone un análisis de estabilidad en el tiempo, para entender la variación en las propiedades y los parámetros de calidad tras un almacenamiento. En cuanto a modificaciones en la estructura del oleogel, se recomienda analizar las características de de oleogeles con emulsionantes (Tween 20, 40, 60). Por último, tras los análisis mencionados recientemente, se recomienda hacer una primera prueba con productos alimentarios.

## 6. Referencias

- American Oil Chemist's Society (2017). Peroxide Value Acetic Acid-Isooctane Method (AOCS Cd 8b-90).
- American Oil Chemist's Society (2017). *p*-anisidine Value Method (AOCS Cd 18-90).
- Alhussein, M., Al-Awaadh, Bakri, H., Hassan, Khaled , M., & Ahmed, A. (2015). Hot air drying characteristics of Sukkari Date (*Phoenix dactylifera* L.) and effects of drying condition on fruit color and texture. *International Journal of Food Engineering*, *11*(3), 421-434. doi:10.1515/ijfe-2014-0309
- Bascuas, S., Hernando, I., Moraga, G., & Quiles, A. (2019). Structure and stability of edible oleogels prepared with different unsaturated oils and hydrocolloids. *International Journal of Food Science and Technology*, *55*(4), 1458-1467. doi:10.1111/ijfs.14469
- Bauer, J. L., & Villegas, L. F. (2022). Aplicaciones del quitosano en la agricultura, la industria y la salud. *South Florida Journal of Environmental and Animal Science*, *2*(2), 37-45. doi:10.53499/sfjeasv2n2-001
- Brito, G., Di Sarli Peixoto, V., Martins, M., Rosário, D., Ract, J., Conte-Júnior, C., & Torres, A. (2022). Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer. *Food Structure*, *32*(14), 100264. doi:10.1016/j.foostr.2022.100264
- Callau, M., Sow-Kébé, K., Nicolas-Morgantini, L., & Fameau, A.-L. (2020). Effect of the ratio between behenyl alcohol and behenic acid on the oleogel properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, *560*, 874-884. doi:10.1016/j.jcis.2019.10.111
- Casal, S., Malheiro, R., Sendas, A., Oliveira, B., & Pereira, J. A. (2010). Olive oil stability under deep-frying conditions. *Food and Chemical Toxicology*, *48*(10), 2972-2979. doi:10.1016/j.fct.2010.07.036
- Espert, M., Wang, Q., Sanz, T., & Salvador, A. (2023). Sunflower Oil-based Oleogel as Fat Replacer in Croissants: Textural and Sensory Characterisation. *Food and Bioprocess Technology*, *16*(14), 1943-1952. doi:10.1007/s11947-023-03029-w

- Farooq, S., Ahmad, M. I., Zhang, Y., Chen, M., & Zhang, H. (2023). Preparation, characterization and digestive mechanism of plant-derived oil bodies-based oleogels structured by chitosan and vanillin. *Food Hydrocolloids*, *136*, 108247. doi:10.1016/j.foodhyd.2022.108247
- Farooq, S., Ijaz Ahmad, M., Zhang, Y., & Zhang, H. (2023). Impact of interfacial layer number and Schiff base cross-linking on the microstructure, rheological properties and digestive lipolysis of plant-derived oil bodies-based oleogels. *Food Hydrocolloids*, *138*, 108473. doi:10.1016/j.foodhyd.2023.108473
- Giacomozzi, A. S. (2020). *Aplicación de oleogeles en formulaciones alimenticias*. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, Departamento de Ingeniería Química, Bahía Blanca.
- Giuffrè, A. M., Capocasale, M., Zappia, C., & Poiana, M. (2017). Influence of High Temperature and Duration of Heating on the Sunflower Seed Oil Properties for Food Use and Bio-diesel Production. *Journal of Oleo Science*, *66*(11), 1193-1205. doi:10.5650/jos.ess17109
- Hu, X., Jiang, Q., Du, L., & Meng, Z. (2023). Edible polysaccharide-based oleogels and novel emulsion gels as fat analogues: A review. *Carbohydrate Polymers*, *322*(2), 121328. doi:10.1016/j.carbpol.2023.121328
- International Organization for Standardization (2011). Animal and vegetable fats and oils: Determination of ultraviolet absorbance expressed as specific UV extinction (ISO 3656:2011). <https://www.iso.org/standard/51008.html>
- Izli, N., Izli, G., & Taskin, O. (2017). Influence of different drying techniques on drying parameters of mango. *Food Science and Technology*, *37*(4), 604-612. doi:10.1590/1678-457X.28316
- Lee, C.-W., Oh, H.-J., Han, S.-H., & Lim, S.-B. (2012). Effects of hot air and freeze drying methods on physicochemical properties of citrus 'hallabong' powders. *Food Science and Biotechnology*, *21*(6), 1633-1639. doi:10.1007/s10068-012-0217-8

- Lemus-Mondaca, R., Betoret, N., Vega-Gálvez, A., & Lara-Aravena, E. (2009). Dehydration characteristics of papaya (*Carica pubescens*): Determination of equilibrium moisture content and diffusion coefficient. *Journal of Food Process Engineering*, 32(5), 645-663. doi:10.1111/j.1745-4530.2007.00236.x
- Maskan, M. (2000). Microwave/air and microwave finish drying of banana. *Jornal of Food Engineering*, 44(2), 71-78. doi:10.1016/S0260-8774(99)00167-3
- Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine and Graphics and Vision*, 20(4), 383-411.
- Saavedra, M. Y., Montes, L., Franco, D., Franco-Uría, A., & Moreira, R. (2024). Drying kinetics modeling of hot air drying of emulsion templated oleogels employing hydroxypropyl methylcellulose as structuring agent. *Food Bioscience*, 59, 103912. doi:10.1016/j.fbio.2024.103912
- Simal, S., Femenia, A., Garau, M. C., & Roselló, C. (2005). Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 63(3), 323-328. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.03.025
- Togrul, I. T., & Pehlivan, D. (2003). Modelling of drying kinetics of single apricot. *Journal of Food Engineering*, 58(1), 23-32. doi:10.1016/S0260-8774(02)00329-1
- Vega-Gálvez, A., Ah-Hen, K., Chacana, M., Vergara, J., Martínez-Monzó, J., García-Segovia, P., . . . Di Scala, K. (2012). Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chemistry*, 132(1), 51-59. doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.029
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sainz, C., & Uribe, E. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. Granny Smith) slices at different air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 972-986. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x

- Villamayor Belinchón, M. (2019). *Obtención de oleogeles de HPMC. Influencia de la formulación y del procesado sobre la estabilidad*. Trabajo Fin de Grado, Universitat Politècnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.
- Zhang, L., Qiao, Y., Wang, C., Liao, L., Liu, L., Shi, D., . . . Xu, Q. (2019). Effects of Freeze Vacuum Drying Combined with Hot Air Drying on the Sensory Quality, Active Components, Moisture Mobility Odors, and Microstructure of Kiwifruits. *Journal of Food Quality*, 2019, 1-11. doi:10.1155/2019/8709343
- Zhu, J., Liu, L., Li, X., Zhang, Q., Wang, Z., Chen, N., . . . Jiang, L. (2024). Construction of soybean oil bodies-xanthan gum composite oleogels by emulsion-templated method: Preparation, characterization and stability analysis. *Food Hydrocolloids*, 149(2), 109526. doi:10.1016/j.foodhyd.2023.109526

## 7. Anexos

### 7.1. Marco teórico

En la presente sección se mencionarán todos los aspectos teóricos relacionados al proceso de formación del oleogel, desde conceptos generales hasta conceptos técnicos, los cuales tienen la finalidad de aclarar cualquier duda con respecto al trabajo realizado.

Las referencias de todo lo mencionado en esta sección se excluirán del apartado de referencias del documento principal, siendo agregados como pie de página cada vez que sea necesario.

#### 7.1.1. Grasas y aceites

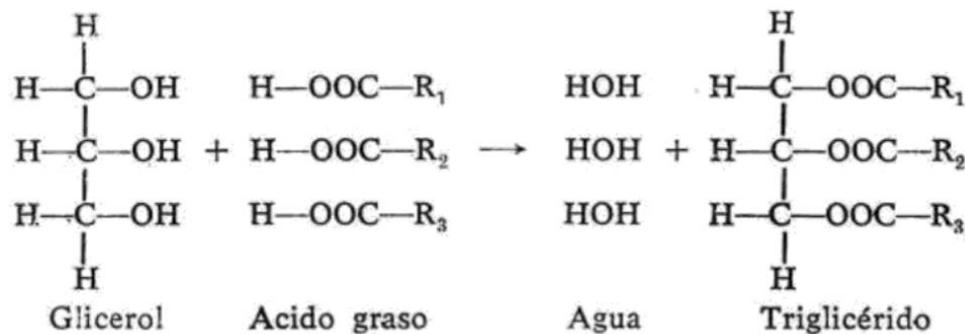
Los aceites y grasas son sustancias de origen animal o vegetal que consisten principalmente en mezclas de ésteres de la glicerina con los ácidos grasos, es decir, triglicéridos. La diferencia entre grasa y aceite radica principalmente en que el primero se encuentra en un estado sólido a temperatura ambiente, mientras que el aceite se encuentra en forma líquida (Bailey, 1961)<sup>1</sup>. Son insolubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos tales como éter, cloroformo, o benceno, entre otros. Poseen funciones metabólicas de importancia para el cuerpo humano y son importantes también como elemento estructural. Adicionalmente, se consideran como una reserva energética del cuerpo humano ante la ausencia de carbohidratos y son un vehículo para el transporte de vitaminas liposolubles como las vitaminas A, D, E y K (Ros, et al., 2015)<sup>2</sup>.

Las grasas y aceites están constituidos principalmente por triésteres de ácidos grasos, los cuales se encuentran unidos a una molécula de glicerol, tal como se aprecia en la Figura 7.1. Se pueden clasificar según tres consideraciones: según su composición química, propiedades físicas y función.

---

<sup>1</sup> Bailey, A. E. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Reverté. Barcelona, España.

<sup>2</sup> Ros, E., López-Miranda, J., Picó, C., Rubio, M., Babio, N., Sala-Vila, A., . . . Salvadó-Salas, J. (2015). Consenso sobre las grasas y aceites en la alimentación de la población española adulta; postura de la Federación Española de Sociedades de Alimentación, Nutrición y Dietética (FESNAD). *Nutrición Hospitalaria*, 437-477.



**Figura 7.1:** Estructura principal de una grasa o aceite (Bailey, 1961)<sup>3</sup>

De acuerdo con su composición química se pueden dividir en triglicéridos, fosfolípidos y colesterol. Los primeros son básicamente ésteres de ácidos grasos y son parte de los acilgliceroles, siendo el mayor componente de la grasa ingerida (98%). Los fosfolípidos derivan del ácido fosfatídico, y forman parte de la estructura lipídica de las membranas celulares y de las lipoproteínas circulantes, de ahí viene su importancia. El colesterol por su parte es un derivado del ciclopentanoperhidrofenantreno y es producido por el cuerpo humano con la función de formar parte de las membranas celulares o ser el precursor de las hormonas esteroideas, vitamina D y ácidos biliares.

En cuanto a sus propiedades físicas se pueden dividir en grasas neutras como lo son los ésteres de ácidos grasos con glicerol, colesterol, y grasas anfifílicas, las cuales poseen la característica de que pueden orientarse en la interfase de dos capas no miscibles como puede ser la membrana celular. Los fosfolípidos son parte de esta subclasificación.

Por último, según su función se clasifican en grasas de almacenamiento y grasas estructurales. En estas últimas se encuentran los fosfolípidos, glicolípidos y el colesterol, formando parte de estructuras importantes como lo son el cerebro o las membranas celulares (Ros, et al., 2015)<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> Bailey, A. E. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Reverté. Barcelona, España

<sup>4</sup> Ros, E., López-Miranda, J., Picó, C., Rubio, M., Babio, N., Sala-Vila, A., . . . Salvadó-Salas, J. (2015). Consenso sobre las grasas y aceites en la alimentación de la población española adulta; postura de la Federación Española de Ssociedades de Alimentación, Nutrición y Dietética (FESNAD). *Nutrición Hospitalaria*, 437-477.

Además de las clasificaciones mencionadas previamente, es importante tener en cuenta que existe otra manera de clasificar las grasas, que radica en la presencia de dobles enlaces en la estructura molecular, obteniendo así las grasas saturadas e insaturadas.

Las grasas saturadas son las que no poseen insaturaciones en su estructura molecular, es decir, no poseen dobles enlaces. Estas se pueden formar por síntesis endógena o también proceder de la alimentación, siendo los productos de origen animal las principales fuentes alimentarias de ácidos grasos saturados.

La ingesta de ácidos grasos saturados se relaciona con diversas consecuencias negativas en el cuerpo humano tales como un aumento en las concentraciones de colesterol total, tanto LDL (low density lipoprotein) y HDL (high density lipoprotein), además del aumento en el riesgo de padecer enfermedades cardiovasculares. Otra de las consecuencias negativas del consumo de estos es la posibilidad de tener problemas hepáticos en caso de padecer de hígado graso (Ros, et al., 2015). Como ejemplos de estos se pueden citar el ácido láurico, palmítico, esteárico, caprónico, o butírico, entre otros (Bailey, 1961)<sup>5</sup>.

Por otra parte, las grasas insaturadas son aquellas que sí poseen dobles enlaces en su estructura de ácidos grasos (monoinsaturados o poliinsaturados). Estos provienen principalmente de fuentes vegetales, siendo relevante su presencia en el aguacate, frutos secos, semillas y aceite de oliva (Sánchez, 2020). En general, se han relacionado con beneficios en el perfil lipídico, disminuyendo el colesterol LDL, triglicéridos, y aumentando los niveles de colesterol HDL. Además, con la disminución de los niveles del colesterol LDL se disminuye también el riesgo de que se presenten enfermedades cardiovasculares (Ros, et al., 2015). Ejemplos de estos ácidos son el ácido palmitoleico, oleico, o el linoleico, entre otros (Bailey, 1961).

Dados los beneficios que presentan los ácidos grasos insaturados, en la actualidad se buscan alternativas para sustituir las grasas sólidas compuestas principalmente por ácidos grasos saturados por grasas insaturadas, presentes principalmente en el reino vegetal. De las alternativas que se estudian, la producción de oleogel a partir de aceites presenta un gran potencial.

---

<sup>5</sup> Bailey, A. E. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Reverté. Barcelona, España

### 7.1.2. Oleogeles

Un oleogel se puede definir como un material con consistencia de gel, que está compuesto principalmente de aceite y que tiene como función imitar las propiedades de textura y organolépticas de las grasas sólidas para poder llegar a reemplazarla en los diversos usos que estas tienen, tanto en alimentación como en cosmética. Para lograr formar un material sólido o semi sólido con el aceite es necesario agregar un agente gelificante, el cual tendrá como objetivo generar una red en donde se pueda atrapar el aceite, evitando que este vuelva a su forma líquida, además de protegerlo frente a la oxidación (Brito, et al., 2022)<sup>6</sup>. El agente gelificante debe ser agregado en baja concentración y debe generar una red que posea las mismas (o al menos similares) funcionalidades que las grasas sólidas (textura, propiedades reológicas, estabilidad y oxidación), y que, además, posea un perfil nutricional mejorado (Bascuas, et al., 2019)<sup>7</sup>. Estas propiedades estarán muy influenciadas por el gelificante que se elija, de ahí la importancia en su elección. Además, de este dependerá también otro parámetro de calidad fundamental como lo es la retención de aceite.

Los polímeros de alto peso molecular o lípidos son agentes gelificantes que se pueden emplear con el método directo, pero no se obtienen buenos resultados. De hecho, sólo la etilcelulosa (EC) y la quitina modificada han dado resultados interesantes mediante el método directo, dado que son capaces de inmovilizar el aceite de manera directa por su característica hidrofóbica (Laredo, et al., 2011)<sup>8</sup>. En el caso de la EC, para que esto suceda también existe otro factor importante como es el grado de sustitución de la etoxilación (DS), en la formación de la etilcelulosa. Cuando el DS se encuentra entre 2,4 y 2,5, la EC se puede disolver fácilmente en líquidos orgánicos en condiciones de calentamiento (Hu, et al., 2023)<sup>9</sup>. Sin embargo, a pesar de la posibilidad de generar un buen oleogel en cuanto a estructura, para poder lograrlo debe ser sometido a altas temperaturas, por encima de 140°C, lo que hace que

---

<sup>6</sup> Brito, G., Di Sarli Peixoto, V., Martins, M., Rosário, D., Ract, J., Conte-Júnior, C., & Torres, A. (2022). Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer. *Food Structure*, 32(14), 100264. doi:10.1016/j.foostr.2022.100264

<sup>7</sup> Bascuas, S., Hernando, I., Moraga, G., & Quiles, A. (2019). Structure and stability of edible oleogels prepared with different unsaturated oils and hydrocolloids. *International Journal of Food Science and Technology*, 55(4), 1458-1467. doi:10.1111/ijfs.14469

<sup>8</sup> Laredo, T., Barbut, S., & Marangoni, A. (2011). Molecular interactions of polymer oleogelation. *Soft Matter*, 7(6), 2734-2743. doi:10.1039/C0SM00885K

<sup>9</sup> Hu, X., Jiang, Q., Du, L., & Meng, Z. (2023). Edible polysaccharide-based oleogels and novel emulsion gels as fat analogues: A review. *Carbohydrate Polymers*, 322(2), 121328. doi:10.1016/j.carbpol.2023.121328

el aceite pueda sufrir daños en cuanto a su oxidación, ya que los choques térmicos a altas temperaturas favorecen las reacciones de oxidación del aceite, disminuyendo así la calidad del producto a obtener.

Con respecto a la quitina, este es el segundo biopolímero más abundante en el mundo después de la celulosa y es extraída principalmente de caparazones de crustáceos marinos, pero no puede disolverse en aceite en su forma original. Para lograr hacerlo, se han propuesto modificaciones con bromohexadecano, obteniendo una buena dispersión, alta estabilidad y un importante efecto espesante en aceite de girasol. Además, a 50°C sucede una transformación térmica indeseada, por lo que los oleogeles son producidos a una temperatura inferior a esta, evitando una gran oxidación del aceite. Sin embargo, los oleogeles a base de quitina modificada no pueden ser utilizados con fines alimentarios dado que son incomedibles (Huang, et al., 2015)<sup>10</sup>.

Por otra parte, existen diversos métodos indirectos. Sin embargo, uno de los que mejores resultados ha dado es el método “*emulsion-template*”. Este fue desarrollado inicialmente por Romoscanu & Mezzenga (2006)<sup>11</sup>, quienes buscaban transformar un líquido apolar de baja viscosidad como puede ser el aceite, en un sólido elástico con un módulo elástico en el rango de 103 a 105 Pa. Además, estos autores indicaban que el método podría ser aplicable a cualquier fluido apolar que pueda producir una emulsión estable estabilizada con proteínas. Posteriormente fue optimizado por Patel (2018)<sup>12</sup>, simplificando el procedimiento propuesto originalmente, y mejorando la universalidad del método.

El método “*emulsion-template*” incluye tres elementos indispensables para su realización (Figura 7.2). En primer lugar, es esencial preparar la emulsión mencionada. Esta debe ser una emulsión “*oil in water*” (O/W) dado que se busca que el aceite pueda ser atrapado por el sistema acuoso, en donde se encontrará disuelto el agente gelificante. Debe ser estable y poseer una estructura robusta, capaz de soportar el agregado de gotas de aceite

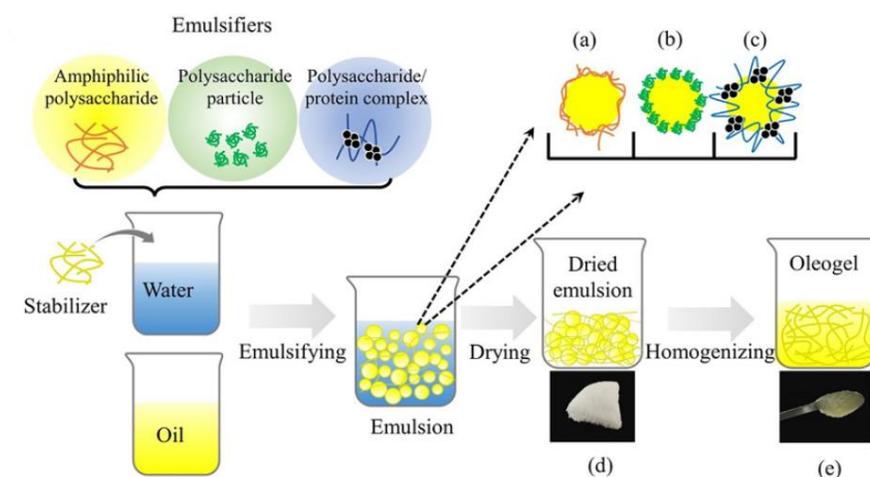
---

<sup>10</sup> Huang, Y., He, M., Lu, A., Zhou, W., Stoyanov, S. D., Pelans, E., & Zhang, L. (2015). Hydrophobic Modification of Chitin Whisker and Its Potential Application in Structuring Oil. *Langmuir*, 31(5), 1641-1648. doi:10.1021/la504576p

<sup>11</sup> Romoscanu, A., & Mezzenga, R. (2006). Emulsion-Templated Fully Reversible Protein-in-Oil Gels. *Langmuir*, 22(18), 7812-7818. doi:10.1021/la060878p

<sup>12</sup> Patel, A. (2018). Functional and Engineered Colloids from Edible Materials for Emerging Applications in Designing the Food of the Future. *Advanced Functional Materials*, 30(18), 1806809. doi:10.1002/adfm.201806809

durante la deshidratación. Posteriormente, se debe eliminar la fase acuosa del sistema mediante algún método de secado (secado convectivo, secado al vacío, liofilización, etc.) para obtener un sólido seco. Por último, este sólido seco, también llamado emulsión seca, es homogeneizado mediante un cizallamiento mecánico suave, transformándolo así en un oleogel viscoelástico (Hu, et al., 2023)<sup>13</sup>. Esta metodología ha dado resultados interesantes con biopolímeros como el HPMC, tal y como se puede observar en el trabajo de Villamayor Belinchón (2019)<sup>14</sup>, quien mostró que los oleogeles producidos con esta metodología y usando HPMC presentaban buena estabilidad, tanto estructural como física, teniendo especial precaución en la composición de la emulsión inicial y en las condiciones del procesado. Además, a medida que se aumentaba la cantidad de ácidos grasos monoinsaturados en la emulsión, más aumentaba la estabilidad del oleogel. Por último, se indicaba que la estabilidad oxidativa del producto final resultó ser alta.



**Figura 7.2:** Diagrama esquemático de los oleogeles por el método “emulsion-template”: (a) se observan partículas de polisacárido anfífilos adsorbidos en la interfaz agua-aceite, estabilizando la emulsión; (b) partículas de polisacáridos estabilizan la emulsión mediante el mecanismo de “Pickering”; (c) se presenta la emulsión estabilizada mediante complejos de polisacáridos-proteína; (d) sólido seco obtenido tras la deshidratación del sistema; (e) oleogel obtenido tras la homogeneización (Hu, et al., 2023)<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> Hu, X., Jiang, Q., Du, L., & Meng, Z. (2023). Edible polysaccharide-based oleogels and novel emulsion gels as fat analogues: A review. *Carbohydrate Polymers*, 322(2), 121328. doi:10.1016/j.carbpol.2023.121328

<sup>14</sup> Villamayor Belinchón, M. (2019). Obtención de oleogeles de HPMC. Influencia de la formulación y del procesado sobre la estabilidad. Trabajo Fin de Grado, Universitat Politècnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.

<sup>15</sup> Hu, X., Jiang, Q., Du, L., & Meng, Z. (2023). Edible polysaccharide-based oleogels and novel emulsion gels as fat analogues: A review. *Carbohydrate Polymers*, 322(2), 121328. doi:10.1016/j.carbpol.2023.121328

Otro punto que es importante mencionar en cuanto a los oleogeles y su producción, es que no sólo el método y el agente gelificante afectarán en sus características y propiedades finales, sino también la materia prima a utilizar, el aceite. La presencia de una mayor cantidad de ácidos grasos insaturados mejora las propiedades nutricionales del producto final y también de estabilidad tanto física como oxidativa (Villamayor Belinchón, 2019)<sup>16</sup>. Por otro lado, en el trabajo presentado por Bascuas, et al., (2019)<sup>17</sup> se compararon también los oleogeles finales usando distintos tipos de aceite (girasol, aceite de oliva extra virgen y aceite de linaza). Se concluyó que el oleogel producido a partir del aceite de linaza no dio buenos resultados dado que la estructura formada fue pobre y débil, haciendo que la pérdida de aceite del producto final fuese alta. Sin embargo, los oleogeles producidos usando aceite de girasol y de oliva mediante secado convencional y secado al vacío presentaron buenas características, con valores de oxidación bajos y una buena retención de aceite, especialmente el aceite de oliva debido a su mayor contenido en ácidos grasos insaturados.

### 7.1.3. Quitosano

El quitosano es un polímero natural que deriva de la quitina, mediante un proceso de desacetilación de esta, y que usualmente se lleva a cabo usando una base fuerte como puede ser el hidróxido de sodio a temperatura elevada (Figura 7.3) (Bauer & Villegas, 2022)<sup>18</sup>. Es una cadena lineal que comprende unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas, las cuales se unen entre sí mediante enlaces 1,4-glucosídicos (Farooq, et al., 2023)<sup>19</sup>.

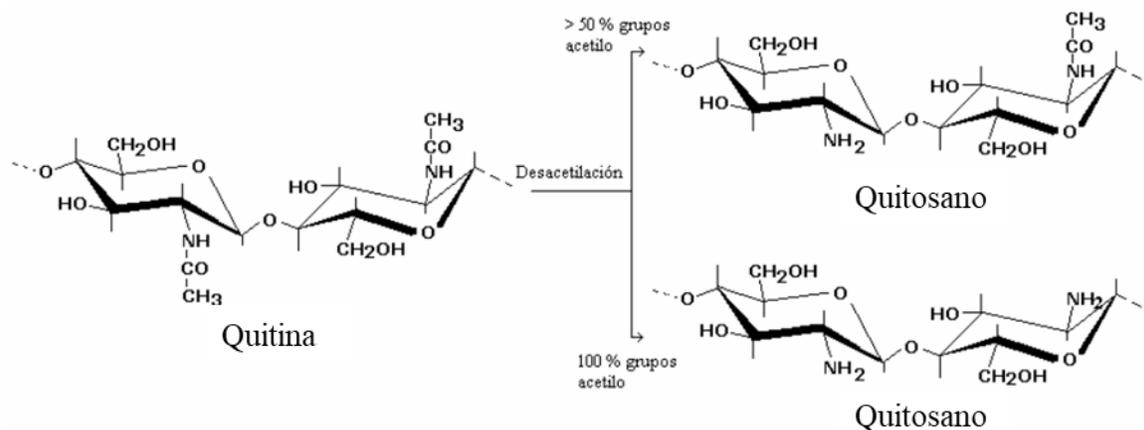
---

<sup>16</sup> Villamayor Belinchón, M. (2019). Obtención de oleogeles de HPMC. Influencia de la formulación y del procesado sobre la estabilidad. Trabajo Fin de Grado, Universitat Politècnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.

<sup>17</sup> Bascuas, S., Hernando, I., Moraga, G., & Quiles, A. (2019). Structure and stability of edible oleogels prepared with different unsaturated oils and hydrocolloids. *International Journal of Food Science and Technology*, 55(4), 1458-1467. doi:10.1111/ijfs.14469

<sup>18</sup> Bauer, J. L., & Villegas, L. F. (2022). Aplicaciones del quitosano en la agricultura, la industria y la salud. *South Florida Journal of Environmental and Animal Science*, 2(2), 37-45. doi:10.53499/sfjeasv2n2-001

<sup>19</sup> Farooq, S., Ijaz Ahmad, M., Zhang, Y., & Zhang, H. (2023). Impact of interfacial layer number and Schiff base cross-linking on the microstructure, rheological properties and digestive lipolysis of plant-derived oil bodies-based oleogels. *Food Hydrocolloids*, 138, 108473. doi:10.1016/j.foodhyd.2023.108473



**Figura 7.3:** Reacción de desacetilación de la quitina para la producción de quitosano y relación entre la estructura y el grado de desacetilación de la quitina (Lárez Velásquez, 2006)<sup>20</sup>.

La quitina es el segundo biopolímero más abundante en el mundo después de la celulosa, siendo el principal componente del caparazón de crustáceos y de la pluma de cefalópodos. También se puede encontrar en la pared celular de los hongos y en el exoesqueleto de algunos insectos.

En la naturaleza, existen tres tipos diferentes de quitina ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ), las cuales determinarán distintas propiedades y características de los productos derivados de ellas y, por ende, al quitosano obtenido a través de la desacetilación de estas. El tipo  $\alpha$  tiene conformación en cadenas antiparalelas, lo cual permite la formación de una mayor cantidad de puentes de hidrógenos intermoleculares. Esto le brinda a esta quitina la cualidad de ser insoluble en disolventes acuosos y una gran cantidad de disolventes orgánicos. La quitina  $\beta$ , por su parte, posee una configuración de cadenas en paralelo, generando una fuerza intermolecular más débil, permitiendo así la hidratación de la molécula y con ello la disolución en solventes acuosos. Además, posee una ventaja importante sobre la quitina  $\alpha$  y es que no requiere procesos de desmineralización previos para trabajar con ella, ni tampoco de decoloración ni desprotonación, por lo que se prefiere trabajar con este tipo. Por último, la quitina  $\gamma$  posee tanto cadenas paralelas como antiparalelas (Bauer & Villegas, 2022)<sup>21</sup>.

<sup>20</sup> Lárez Velásquez, C. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Universidad de Los Andes, Departamento de Química, Mérida.

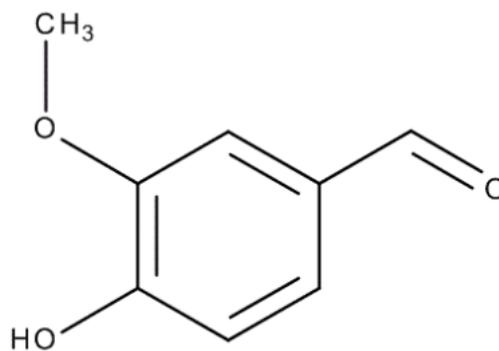
<sup>21</sup> Bauer, J. L., & Villegas, L. F. (2022). Aplicaciones del quitosano en la agricultura, la industria y la salud. South Florida Journal of Environmental and Animal Science, 2(2), 37-45. doi:10.53499/sfjeasv2n2-001

Además del tipo de quitina que se utiliza para la producción de quitosano, el grado de desacetilación es importante, dado al papel que juega en la solubilidad de este (Figura 7.3). Al tener una desacetilación completa, uno de los radicales disminuye en tamaño, por lo que el compuesto se vuelve más fácil de solubilizar.

Una de las características que más llama la atención del quitosano y que ha promovido su uso en la industria son sus propiedades biológicas. El quitosano es un biopolímero no tóxico y biodegradable, además de presentar actividad antimicrobiana. También puede funcionar como fibra dietética, es un inhibidor de la absorción de grasas y un agente antitumoral (Brito, et al., 2022)<sup>22</sup>.

#### 7.1.4. Vainillina

La vainillina o 4-hidroxi-3-benzoaldehído (Figura 7.4) es un compuesto orgánico natural que se extrae de la vaina de vainilla, y es un agente fragante popular que se utiliza ampliamente en todo el mundo. Su apariencia es la de un polvo blanco o levemente amarillo cuyo peso molecular es de 152,5 g/mol. Es bastante soluble en solventes orgánicos tales como etanol, dietiléter y acetona.



**Figura 7.4:** Estructura de la vainillina (Babío Nuñez, 2019)<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> Brito, G., Di Sarli Peixoto, V., Martins, M., Rosário, D., Ract, J., Conte-Júnior, C., & Torres, A. (2022). Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer. *Food Structure*, 32(14), 100264. doi:10.1016/j.foostr.2022.100264.

<sup>23</sup> Babío Nuñez, B. (2019). Extracción de vainillina y ácido vanílico empleando disolventes eutécticos profundos. Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales, Madrid.

Posee diversas aplicaciones en el mundo industrial, pasando por la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica, especialmente en la primera de ellas (80%). Es la responsable del sabor y aroma característicos de la vainilla, dado que se encuentra en una concentración muy superior al resto de componentes que constituyen la vainilla (entre 1 y 2% en peso).

El amplio uso de la vainillina se debe a sus propiedades, dentro de las que destacan sus propiedades bioactivas: antimicrobianas, antioxidantes, anticancerígenas y antisépticas, entre otras. Estas características hacen de la vainillina un compuesto con gran interés y de ahí viene uno de sus principales problemas: su alta demanda (Babío Nuñez, 2019). Por ejemplo, en el año 2013 su demanda fue mayor de 15000 toneladas anuales, pero la producción de vainillina natural solo llegó a 2000 toneladas, siendo muy escasa respecto a la demanda. Para satisfacer la demanda se utiliza la vainillina sintética, la cual posee diferentes vías de producción y a partir de distintas materias primas (Ma, et al., 2022)<sup>24</sup>. Dentro de las diversas materias primas que se pueden utilizar, la mayor parte de la vainillina sintética proviene del petróleo, con su precursor petroquímico guayacol, y en mucha menor medida procede de material lignocelulósico.

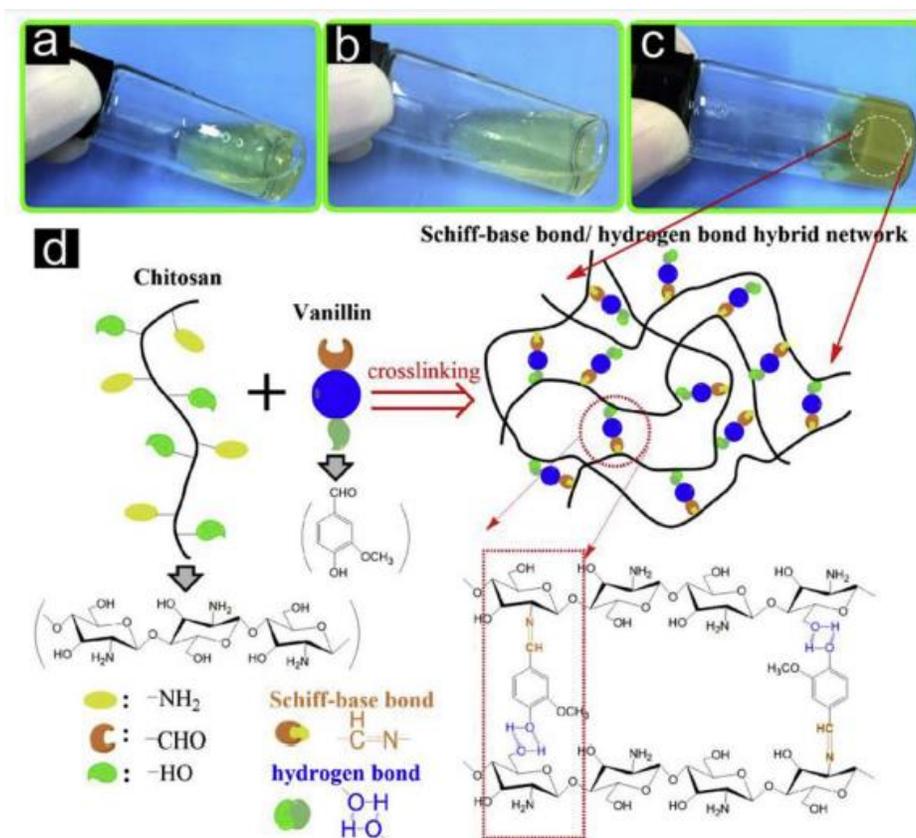
En los últimos años, se ha empezado a utilizar este compuesto en la producción de oleogels, introduciéndolo como un reticulante en el sistema que se desea formar entre aceite y quitosano, mejorando así el equilibrio entre afinidad e insolubilidad del quitosano en aceite, debido al grupo metoxifenilo hidrofóbico que posee en el anillo aromático de su estructura (Brito, et al., 2022)<sup>25</sup>.

Al añadir la vainillina al sistema mencionado, se genera una reacción entre el grupo aldehído de la vainillina y el amino del quitosano, formando así una base de Schiff (Figura 7.5).

---

<sup>24</sup> Ma, Q., Liu, L., Zhao, S., Huang, Z., Li, C., Jiang, S., . . . Gu, P. (2022). Biosynthesis of vanillin by diferent microorganisms: a review. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 38(3), 1-9. doi:10.1007/s11274-022-03228-1

<sup>25</sup> Brito, G., Di Sarli Peixoto, V., Martins, M., Rosário, D., Ract, J., Conte-Júnior, C., & Torres, A. (2022). Development of chitosan-based oleogels via crosslinking with vanillin using an emulsion templated approach: Structural characterization and their application as fat-replacer. *Food Structure*, 32(14), 100264. doi:10.1016/j.foostr.2022.100264.



**Figura 7.5:** Formación de la base de Schiff entre el quitosano y la vainillina (Xu, et al., 2018)<sup>26</sup>.

### 7.1.5. Secado

El secado es una operación esencial en diversos tipos de industrias tales como la química, agrícola, biotecnológica, alimentaria, de polímeros, cerámica, farmacéutica, papel, madera y minerales. Es una de las operaciones unitarias de ingeniería química más antigua y común, junto a la destilación. Consiste en la eliminación de sustancias volátiles, principalmente agua, con la finalidad de producir un producto sólido. La humedad que contiene el sólido se encuentra presente como una solución líquida que se encuentra en el interior de este, que puede estar ligada débil o fuertemente a su estructura.

Cuando un objeto se somete a un proceso de secado térmico, ocurren dos fenómenos de transporte simultáneamente: transferencia de energía, principalmente en forma de calor,

<sup>26</sup> Xu, C., Zhan, W., Tang, X., Mo, F., Fu, L., & Lin, B. (2018). Self-healing chitosan/vanillin hydrogels based on Schiff-base bond/hydrogen bond hybrid linkages. *Polymer Testing*, 220(3), 155-163. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.01.016

desde el ambiente circundante con la finalidad de poder evaporar la humedad del sólido; y transferencia de masa debido principalmente a la transferencia de humedad desde la parte interna del objeto hacia la parte externa, hasta que se libere del sólido completamente por evaporación. Así, la velocidad que se logra en el proceso de secado se rige por la velocidad en que ocurren ambos mecanismos simultáneamente, y esto se encontrará afectado a su vez, por la forma en la que ocurren ambos.

La transmisión de calor puede ocurrir debido a convección, conducción, radiación o una combinación entre ellos. Suele ser desde el ambiente hacia la superficie externa del objeto, y luego hacia su interior que se encontrará en cada momento del proceso con un nivel de humedad mayor al de la superficie. La forma en la que ocurra dependerá del tipo de secadero empleado, además de las condiciones de temperatura, presión, flujo de aire y área de contacto.

Por otro lado, la transferencia de materia (humedad) ocurrirá en sentido inverso, es decir, desde el interior del objeto hacia el exterior, y dependerá de la naturaleza física del sólido, de la temperatura de secado y del contenido de humedad del objeto y del ambiente.

A pesar de ser una operación tan antigua y estudiada, y con un elevado desarrollo tecnológico en la actualidad, no deja de ser una de las operaciones unitarias en donde se consume más energía debido al alto calor latente de vaporización del agua y la ineficiencia inherente al uso de aire caliente como medio de secado, que es lo más común. Como ejemplo, el 25% del gasto energético industrial total en Alemania se debe a las etapas de secado (Mujumdar, 2006)<sup>27</sup>.

Existen varias razones por las que se necesita el proceso de secado en las diferentes industrias. Uno de los motivos principales es extender el tiempo de almacenamiento de los productos. Al quitarle la humedad a los productos, se inhibe la actividad de los microorganismos, además de que las reacciones enzimáticas y de oxidación también se ven afectadas y ralentizadas en gran medida. Otro motivo importante es el incremento de la calidad del producto, dado que diversas propiedades del producto y sus características nutricionales (como, por ejemplo, la palatabilidad y digestibilidad) se ven mejoradas cuando

---

<sup>27</sup> Mujumdar, A. S. (2006). Handbook of Industrial Drying. CRC Press. Boca Ratón, USA.

pasa por un proceso de secado. Por otro lado, se mejora la manejabilidad del producto principalmente para el empaquetado y transporte. Finalmente, se facilita el uso del producto para procesos posteriores, tales como mezclas o moliendas, dado que la molienda de un producto seco es más barata y sencilla que la de un producto húmedo (Brennan, 1994; Mujumdar, 2006)<sup>28</sup>.

La duración del proceso de secado puede variar dependiendo de diversos factores, como son el sólido a secar y el equipo con el que se va a secar. Sin embargo, lo que es común es la medición continua de la humedad del objeto durante el secado, dado que resulta importante ver su variación con respecto al tiempo. La humedad irá disminuyendo con el tiempo, hasta llegar a un valor final que se define como humedad de equilibrio, y que corresponde a cuando ya no existe ese gradiente de concentración que es necesario para que se transporte humedad del sistema al ambiente. De esta forma, la humedad en base seca se puede definir según la Ecuación 7.1:

$$X = \frac{m_w}{1 - m_w} \left[ \frac{\text{kg agua}}{\text{kg sólido seco}} \right] \quad \text{Ecuación 7.1}$$

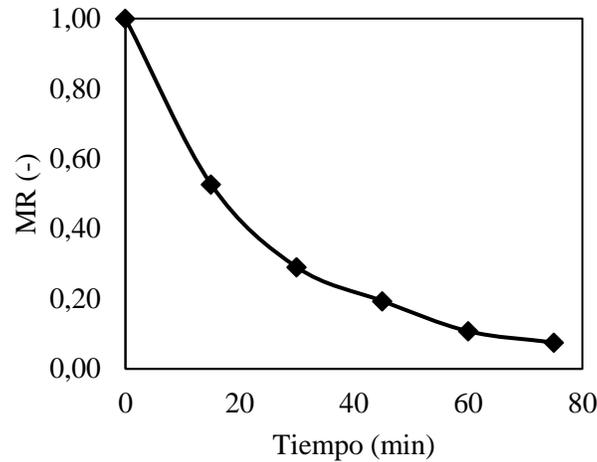
donde  $m_w$  es la masa de agua que posee el sólido. La humedad se define habitualmente como la cantidad de agua presente en el sistema por cada unidad de masa de sólido seco ( $1 - m_w$ ). La variación de esta con el tiempo se suele representar de manera gráfica ( $X$  versus tiempo) o como una ratio adimensional de humedad ( $MR$  versus tiempo). Esta ratio está definida según la Ecuación 7.2:

$$MR = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

donde  $X$  es la humedad en el instante en que se está haciendo la medición,  $X_i$  es la humedad inicial del sistema y  $X_e$  es la humedad de equilibrio del sistema, todas en kg agua/kg sólido seco (kg s.s.). Esta última es, en muchas ocasiones, muy cercana a cero y se puede despreciar en tales casos. Un ejemplo de la gráfica  $MR$  frente al tiempo se puede apreciar en la Figura 7.6.

---

<sup>28</sup> Brennan, J. G. (1994). Food Dehydration: A Dictionary and Guide. Woodhead Publishing Limited. Weinheim, Alemania.



**Figura 7.6:** Gráfica MR versus tiempo para un sistema secado mediante convección forzada y condiciones de secado constantes (Elaboración propia).

Una vez obtenida la evolución de la humedad de una muestra con respecto al tiempo, es necesario conocer la relación que existe entre la velocidad de secado y la humedad que existe en el sistema. Para ello, se debe determinar en primer lugar la velocidad de secado. Existen dos periodos claramente diferenciados en una cinética de secado general: antecrítico y postcrítico. El primero corresponde a una velocidad de secado constante, independiente de la humedad que contenga el sólido, y rige desde el inicio del proceso de secado hasta llegar a la humedad crítica. Esta humedad corresponde al momento en el que el sistema modifica su velocidad de secado, que disminuye. En el periodo antecrítico, la velocidad es constante e independiente del tiempo y de la humedad, por lo que se puede definir como una función de tipo  $f(x) = c$ , según la Ecuación 7.3:

$$-\frac{dX}{dt} = k \quad \text{Ecuación 7.3}$$

donde  $X$  es la humedad en el momento de la medición (kg agua/kg s.s.),  $t$  es el tiempo (min) y  $k$  es la constante de velocidad del sistema en el periodo antecrítico en unidades (kg agua/kg s.s. · min).

El periodo postcrítico corresponde a una velocidad de secado decreciente, y tiene lugar desde la humedad crítica ( $X_c$ ) hasta que se alcanza la humedad de equilibrio ( $X_e$ ). En este periodo se puede asumir, en ocasiones, que la velocidad de secado disminuye de manera

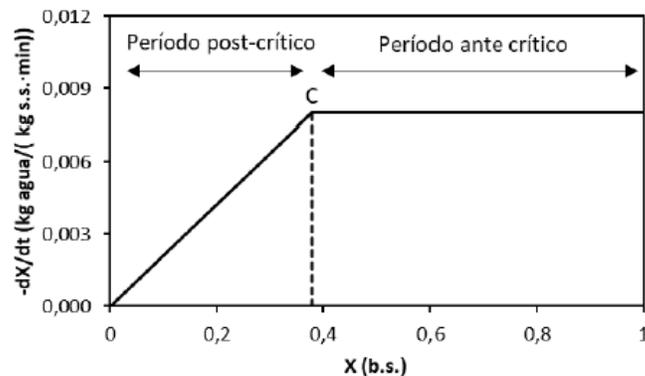
lineal con la humedad, por lo que se puede definir con una función lineal del tipo  $f(x) = mx + b$ , según la Ecuación 7.4 :

$$-\frac{dX}{dt} = k_p(X - X_e) \quad \text{Ecuación 7.4}$$

donde  $k_p$  es la constante de velocidad (1/min) del periodo postcrítico. En el caso de que la humedad de equilibrio sea cero y, por tanto, despreciable, se obtiene finalmente la Ecuación 7.5 .

$$-\frac{dX}{dt} = k_p X \quad \text{Ecuación 7.5}$$

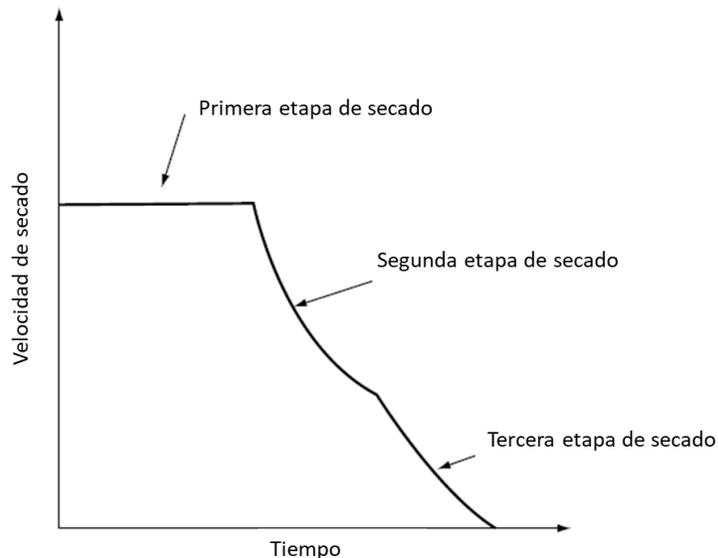
Una vez determinada la velocidad de secado, se puede obtener la cinética de secado representando la velocidad de secado frente a la humedad (Figura 7.7).



**Figura 7.7:** Curva de velocidad de secado frente a humedad. C corresponde al punto crítico del sistema (Saavedra et al., 2024)

El proceso de secado, en general, posee el comportamiento que se observa en la Figura 7.8. Se tienen tres etapas principales. Primero, cuando la velocidad de secado es constante (periodo antecrítico en la Figura 7.7). En este periodo el secado principal es por la vaporización del agua que se encuentra en la superficie, siendo controlada primordialmente por la difusión del vapor de agua a través de la interfaz aire-humedad. Hacia el final de este periodo de velocidad constante (acercándose al punto crítico) la humedad debe ser

transportada desde el interior del sólido a la superficie mediante fuerzas capilares (Mujumdar, 2006)<sup>29</sup>.



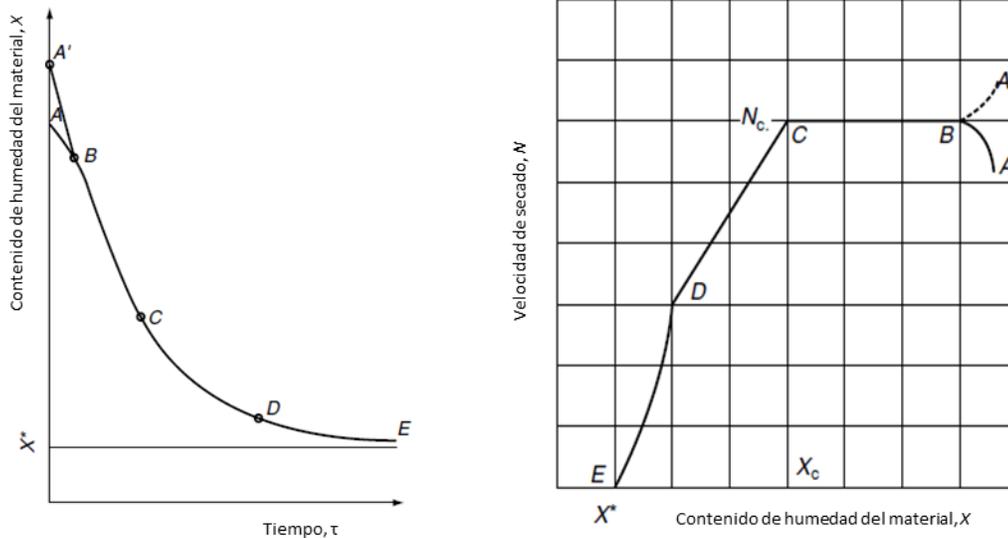
**Figura 7.8:** Curva típica de velocidad de secado versus tiempo (condiciones de secado constantes). Adaptado de (Mujumdar, 2006).

Posteriormente, cuando la humedad es inferior a la crítica ( $X_c$ ) comienza el periodo de secado decreciente (Periodo postcrítico en la Figura 7.7), el cual se puede dividir en dos partes. La primera de ellas, se le denomina período de secado de la superficie no saturada y se produce una evaporación total de la película superficial existente. Tras esta, se tiene el secado posterior, que sería la tercera etapa de secado. En esta etapa, la velocidad de secado se encuentra controlada principalmente por la velocidad a la cual esta se puede mover a través del sólido debido a los gradientes de concentración entre las partes más profundas del sólido y la superficie. Aquí la transmisión de calor es mediante la conducción en el propio producto. Durante esta etapa se elimina parte de la humedad unida por la sorción, disminuyendo el contenido de humedad hasta la de equilibrio (Mujumdar, 2006).

Esta explicación para el proceso de secado también es posible identificarla en la Figura 7.9, en donde el periodo de B-C se corresponde con la primera etapa del secado mencionada anteriormente, el periodo C-D está relacionado con la segunda etapa de secado y el periodo final, D-E corresponde a la tercera etapa de secado mencionada. Cabe mencionar, que la

<sup>29</sup> Mujumdar, A. S. (2006). Handbook of Industrial Drying. CRC Press. Boca Ratón, USA.

existencia del periodo A-B o A'-B refiere a una estabilización del sólido que se desea secar al sistema de secado, de ahí que se pueden tener los comportamientos descritos por aquel periodo.



**Figura 7.9:** Relación entre puntos de las curvas en las gráficas de humedad versus tiempo y velocidad de secado versus humedad. Adaptado de (Mujumdar, 2006).

Todo lo citado anteriormente se encuentra estrechamente relacionado con la propia forma de secar y con el tipo de secadero a utilizar. Como se mencionó al inicio de esta sección, la transferencia de calor es fundamental en el proceso de secado y esta puede suceder de tres maneras: conducción, convección y radiación.

El secado por conducción es muy usado cuando se trabaja con productos finos o muy húmedos. El calor utilizado para el secado se suministra mediante superficies calentadas, que pueden ser fijas o móviles, colocadas dentro del secador para transportar o confinar los sólidos. La humedad evaporada se suele eliminar mediante vacío o mediante una corriente de gas. Este tipo de secaderos poseen una alta eficiencia térmica, pudiendo mencionarse como ejemplo el secadero de lecho fluido vibratorio, que se puede combinar con secado convectivo (Mujumdar, 2006)<sup>30</sup>.

<sup>30</sup> Mujumdar, A. S. (2006). Handbook of Industrial Drying. CRC Press. Boca Ratón, USA.

El secado por radiación utiliza radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde el espectro solar hasta el microondas o también se puede aplicar radiación infrarroja. Esto dependerá de las características del sólido que se desee secar. El coste de estas técnicas suele ser alto, por lo que se recomienda su uso principalmente cuando se busca secar productos de alto valor unitario o para la corrección final del perfil de humedad, en donde solo se eliminan pequeñas cantidades de humedad (Mujumdar, 2006).

El secado por convección es posiblemente la forma más común de secar sólidos pastosos o en forma de láminas. Consiste en la evaporación del agua del producto usando una corriente de aire o de vapor de agua sobrecalentado, desde las que se transfiere energía al producto para la evaporación de agua (García Pérez, 2007)<sup>31</sup>. En alguna ocasión, según sea el caso y el aprovechamiento en el propio sistema industrial se pueden utilizar también gases de combustión directa. Como ejemplos de secaderos convectivos se pueden mencionar los secaderos de suspensión neumática, como los secaderos de lecho fluidizado, rotativos, instantáneos, por aspersión, o también de lecho empacado, entre otros (Mujumdar, 2006).

En el presente trabajo, los experimentos se realizaron en un secadero de convección forzada.

#### **7.1.5.1. Secado por convección forzada**

El secado por convección forzada consiste básicamente en hacer pasar una corriente de aire caliente, generalmente impulsada con un ventilador, para que caliente el sólido que se desea secar y elimine la humedad de este. Además, el secadero consta de una fuente de calor, que genera el aumento de temperatura en el aire circulante y una rejilla o bandeja, en donde se dispondrá el sólido.

La eliminación de la humedad es debido a la evaporación del agua, causada por la transferencia de calor y masa que ocurren simultáneamente. Esta situación hace que el aire disminuya su temperatura por la absorción de la humedad. El aire húmedo se expulsa del

---

<sup>31</sup> García Pérez, J. V. (2007). Contribución al estudio de la aplicación de ultrasonidos de potencia en el secado convectivo de alimentos. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Valencia, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia

secador y se reemplaza por aire nuevo, generando así, un flujo continuo de aire (Mujumdar, 2006)<sup>32</sup>.

Es importante destacar que la existencia del flujo de aire caliente beneficia los procesos de transferencia de calor y por consiguiente de masa en el interior del sólido. Por este motivo se prefiere este tipo de sistema con respecto a un sistema de convección natural, como lo puede ser el secado al sol (este último incluye también secado por radiación). El secado por convección forzada se utiliza ampliamente en la industria, principalmente alimentaria, en donde se aplica para el secado de frutas, cereales, etc. (Vega-Gálvez, et al., 2008)<sup>33</sup>. Esto es debido a que estos productos no sufren mayores cambios en su estructura y propiedades con el aire caliente, además de que el funcionamiento del propio secador es bastante flexible, ya que se puede adecuar a las características y cualidades del sólido que se desea secar y al producto que se busca obtener.

#### **7.1.5.2. Modelización de las cinéticas de secado**

La obtención de una cinética de secado es fundamental para entender como ocurre el fenómeno de pérdida de humedad en un sólido, y cómo esta pérdida se puede ver afectada mediante la modificación de distintas variables de operación, tales como temperatura de secado, humedad relativa del ambiente, geometría del objeto que se desea secar o el espesor de este. Sin embargo, en ocasiones puede resultar complejo y tedioso llevar a cabo las cinéticas de secado para el objeto de interés en todas las condiciones que se desee, por lo que resulta importante la modelización de las cinéticas obtenidas y así, tener una idea preliminar de cómo podría variar la cinética de secado de la muestra en otras condiciones.

A lo largo de los años, diversos autores han propuesto modelizaciones de cinéticas de secado, algunas más complejas que otras y con distinta cantidad de parámetros ajustables. En muchas ocasiones, el modelo que se usa para ajustar la cinética depende del sistema que se desee modelizar (capa fina o lecho profundo). Además, es importante tener en cuenta que la modelización de la mayor parte del sistema, llamado “Deep-bed” o lecho profundo, es

---

<sup>32</sup> Mujumdar, A. S. (2006). Handbook of Industrial Drying. CRC Press. Boca Ratón, USA.

<sup>33</sup> Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sainz, C., & Uribe, E. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. Granny Smith) slices at different air temperatures. Journal of Food Processing and Preservation, 32(6), 972-986. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x

independiente de la modelización de la capa delgada formada en el sistema (Akgun & Doymaz, 2005)<sup>34</sup>.

Teniendo en consideración lo anterior, se presentan los modelos de cinéticas más utilizados para la modelización del sistema “Deep-bed”: modelo de Newton, modelo de Henderson-Pabis y modelo de Page (Vega-Gálvez, et al., 2008)<sup>35</sup>.

#### *Modelo de Newton*

$$MR = e^{-kt} \quad \text{Ecuación 7.6}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de secado (1/unidades de tiempo) y  $t$  es el tiempo.

#### *Modelo de Henderson-Pabis*

$$MR = ae^{-kt} \quad \text{Ecuación 7.7}$$

donde  $a$  es una constante del modelo (adimensional) y  $k$  es la constante de velocidad de secado (1/unidades de tiempo)

#### *Modelo de Page*

$$MR = e^{-kt^n} \quad \text{Ecuación 7.8}$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de secado (1/unidades de tiempo<sup>n</sup>) y  $n$  es una constante del modelo (adimensional).

Una vez obtenidas las cinéticas de secado de los sistemas a estudiar, será necesario modelizar los datos experimentales con los tres modelos, y elegir el que ajuste mejor. Para poder discernir entre los modelos se emplean distintos parámetros estadísticos tales como el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) (Ecuación 7.10), suma del cuadrado del error ( $SSE$ )

---

<sup>34</sup> Akgun, N., & Doymaz, I. (2005). Modelling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering*, 68(4), 455-461. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.06.023

<sup>35</sup> Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sainz, C., & Uribe, E. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. Granny Smith) slices at different air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 972-986. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x

(Ecuación 7.11) y el parámetro  $\varphi$  que indica la bondad del ajuste (Ecuación 7.14) (Moreira, et al., 2017)<sup>36</sup>. Se espera que un buen ajuste posea un  $R^2$  lo más cercano a 1, una suma del cuadrado del error lo más cercana a 0 y que el parámetro  $\varphi$  sea lo más alto posible.

$$E_i = X_{exp} - X_{mod} \quad \text{Ecuación 7.9}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 - \sum_{i=1}^n E_i^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad \text{Ecuación 7.10}$$

$$SSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_i^2 \quad \text{Ecuación 7.11}$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n E_i^2}{n - K}} \quad \text{Ecuación 7.12}$$

$$MRD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{E_i}{X_i} \right| \quad \text{Ecuación 7.13}$$

$$\varphi = \frac{R^2}{RSME \cdot MRD} \quad \text{Ecuación 7.14}$$

En las ecuaciones anteriores,  $X_{exp}$  es el dato experimental de humedad,  $X_{mod}$  es la humedad calculada por el modelo,  $\bar{X}$  es la humedad promedio,  $n$  es el número total de datos,  $K$  es la cantidad de parámetros a ajustar,  $E_i$  corresponde al error entre el dato experimental y el predicho por el modelo (Ecuación 7.9), RMSE es la raíz del error cuadrático medio (Ecuación 7.12) y MRD es la desviación relativa media (Ecuación 7.13).

Por otra parte, la modelización de la configuración en capa delgada se realiza a partir de ecuaciones basadas en la segunda ley de Fick. Esta modelización matemática fue desarrollada por Crank (1975)<sup>37</sup> bajo diferentes condiciones iniciales y de contorno, obteniendo el desarrollo de ecuaciones analíticas para diversas geometrías, con el objetivo de determinar el coeficiente de difusión efectivo del agua ( $D_{eff}$ ) (Akgun & Doymaz, 2005)<sup>38</sup>.

<sup>36</sup> Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D., & Prieto, D. M. (2017). Statistical Criteria for Modelling of Water Desorption Isotherms of Sugars. Estimation of Sucrose Hygroscopic Properties from Glucose and Fructose Data. *Advances in Food Science and Engineering*, 1(1), 18-27. doi:10.22606/afse.2017.11003

<sup>37</sup> Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press. Oxford, Inglaterra.

<sup>38</sup> Akgun, N., & Doymaz, I. (2005). Modelling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering*, 68(4), 455-461. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.06.023

Para poder hacer uso de estas ecuaciones es necesario realizar las siguientes suposiciones (Mugi & Chandramohan, 2021)<sup>39</sup>:

- Inicialmente, la distribución de la humedad en el sistema es uniforme.
- A  $t > 0$ , la superficie alcanza su humedad de equilibrio.
- Se considera que la difusión de agua está afectada sólo por la resistencia interna. La resistencia externa se considera despreciable.
- No existe un encogimiento del material durante el proceso de secado.

Así, para determinar la difusividad efectiva del agua, y suponiendo una geometría de lámina semi-infinita, se deben aplicar dos ecuaciones, dependiendo de si se trata de tiempos largos (Ecuación 7.15) o tiempos cortos (Ecuación 7.16) (Mugi & Chandramohan, 2021):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{X_i - X}{X_i} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{-D_{eff}(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{r^2}} \quad \text{Ecuación 7.15}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{X_i - X}{X_i} = 2 \left( \frac{D_{eff} t}{r^2} \right)^{0,5} \left\{ \pi^{-0,5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nr}{\sqrt{D_{eff} t}} \right\} \quad \text{Ecuación 7.16}$$

donde  $X_i$  es la humedad inicial (kg agua/kg s.s.),  $X$  es la humedad a un tiempo  $t$  (kg agua/kg s.s.),  $M_t/M_\infty$  corresponde a una relación entre la humedad actual del sólido y la que alcanzaría en un tiempo extremadamente largo (adimensional),  $t$  es el tiempo (min),  $r$  es el espesor del sistema (m) y  $D_{eff}$  es la difusividad efectiva del agua en el sistema ( $m^2/s$ ).

La definición de tiempos largos o cortos se encuentra explicada en la Tabla 7.1.

<sup>39</sup> Mugi, V. R., & Chandramohan, V. P. (2021). Shrinkage, effective diffusion coefficient, surface transfer coefficients and their factors during solar drying of food products - A review. *Solar Energy*, 229, 84-101. doi:10.1016/j.solener.2021.07.042

**Tabla 7.1:** Condiciones para la aplicación de las ecuaciones de tiempos largos o tiempos cortos según la ley de Fick (Crank, 1975)<sup>40</sup>.

Ecuación	Número de Fick	Tiempo	$\frac{M_t}{M_\infty}$
Tiempo corto	$\frac{D_{eff}t}{r^2} < 0,5 - 0,6$	$\ll \frac{r^2}{D_{eff}}$	0 - 0,6
Tiempo largo	$\frac{D_{eff}t}{r^2} > 0,5$	$\gg \frac{r^2}{D_{eff}}$	0,4 - 1

Tras la determinación de la  $D_{eff}$ , es necesario comprobar si el ajuste de cada modelo es bueno y correcto, por lo que se aplican las mismas técnicas estadísticas mencionadas anteriormente (Ecuación 7.10, Ecuación 7.11 y Ecuación 7.14).

### 7.1.6. Parámetros de calidad del oleogel

Es fundamental determinar la calidad de un oleogel para saber si es posible que este reemplace a una grasa sólida. Si la calidad del oleogel es baja, el producto en el cual se agregue poseerá una calidad inferior a lo que se está produciendo en la actualidad.

Los parámetros de calidad que se determinan en los oleogeles son textura, color, retención y oxidación del aceite.

#### 7.1.6.1. Textura

La textura de un alimento es una característica fundamental a tener en cuenta en el diseño o modificación de cualquier proceso productivo de la industria alimentaria. En el análisis de textura se abordan parámetros de interés tales como dureza, cohesividad, elasticidad y adhesión. Estos parámetros se encuentran íntimamente relacionados con la calidad del alimento y en cómo el consumidor lo percibe. Inicialmente, los análisis de textura se basaban en estudios sensoriales, pero con el pasar de los años se ha dejado esta forma en segundo

<sup>40</sup> Crank, J. (1975). The Mathematics of Difussion. Oxford University Press. Oxford, Inglaterra.

plano, dándole mayor importancia a los análisis con equipamiento sofisticado, como un texturómetro (Talens Oliag, 2017)<sup>41</sup>.

#### **7.1.6.2. Color**

Otro parámetro de interés es el color del producto. Es importante llevar a cabo estudios de la variación de este, para tener en cuenta la estabilidad del oleogel y la sensibilidad que puede tener a la luz. Además, la observación de cambios importantes en el color puede indicar otro tipo de reacciones o efectos que deberán ser estudiados. Para poder analizar este parámetro, se utilizan colorímetros que proporcionan coordenadas colorimétricas que, a su vez, se relacionan con el color que posee el producto.

#### **7.1.6.3. Retención de aceite**

Es necesario determinar la estabilidad física del producto final, para poder compararla con el producto que se desea reemplazar. En el caso de los oleogeles, la estabilidad se puede analizar mediante la determinación de la cantidad de aceite que puede retener. Una retención de aceite alta indica una estabilidad del sistema elevada. El oleogel se encontraría por tanto bien formulado, confiriendo así una alta calidad al producto, que puede ser comparable al producto original que no utilice aceite.

#### **7.1.6.4. Oxidación del aceite**

La oxidación del aceite es un parámetro muy importante para conocer la calidad nutricional del oleogel. En general, la oxidación de los lípidos es uno de los principales parámetros para definir el estado en que se puede encontrar un alimento. En cuanto los lípidos se oxidan, se generan compuestos dañinos para la salud tales como radicales libres, aldehídos y peróxidos. Además, la presencia de estos compuestos tendrá influencia sobre las propiedades sensoriales y organolépticas del producto, tales como olor, sabor, color y textura, las cuales son fácilmente detectadas por los consumidores (Jacobsen, 2010)<sup>42</sup>.

---

<sup>41</sup> Talens Oliag, P. (2017). Caracterización de las propiedades mecánicas de alimentos mediante análisis de perfil de textura. Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.

<sup>42</sup> Jacobsen, C. (2010). Understanding and reducing oxidative flavour deterioration in foods. In E. A. Decker, R. J. Elias, & J. McClements, Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications (pp. 122-142). Woodhead Publishing. Philadelphia, USA.

Existen dos tipos de oxidación, la primaria y la secundaria. Cuando se produce la oxidación primaria del aceite, se generan radicales libres que reaccionan con los ácidos grasos y el oxígeno, formando así peróxidos e hidroperóxidos. Los más frecuentes son los derivados del ácido linolénico, linoleico y oleico. La concentración de estos últimos puede llegar a su valor más alto durante el almacenamiento del aceite. A medida que aumenta la cantidad de radicales libres, estos comienzan a reaccionar entre sí, haciendo que su cantidad se vea reducida, y permita la aparición de productos de oxidación secundaria en donde se incluyen compuestos volátiles tales como aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres, alcoholes y compuestos aromáticos. Estos últimos son los principales responsables del olor y sabor a rancio de las grasas oxidadas, además de presentar una alta toxicidad (Fuentes López & Fuentes López, 2023)<sup>43</sup>.

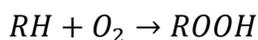
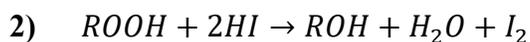
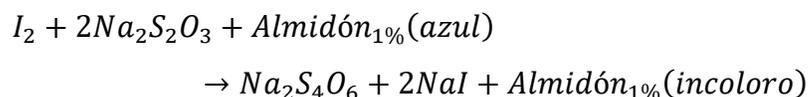
La determinación de los compuestos producidos en la oxidación primaria y secundaria se puede hacer de diferentes formas, en donde destacan los métodos químicos. En la presente memoria de título se definirán tres parámetros para definir las oxidaciones; para la oxidación primaria se determinará la cantidad de peróxidos junto a los dienos y trienos conjugados. En el caso de oxidación secundaria, se opta por la determinación del valor de *p*-anisidina, la cual reacciona con los aldehídos de la muestra.

### ***Determinación de peróxidos***

Existen diversos métodos para la determinación de los peróxidos en las muestras de aceite, siendo uno de los más comunes la titulación con tiosulfato de sodio, método propuesto por la *American Oil Chemist's Society* (AOCS). La base del método consiste en que los hidroperóxidos formados por almacenamiento o procesamiento del aceite reaccionan con yoduro de potasio formando yodo molecular en medio ácido, que es titulado posteriormente con una solución de tiosulfato de sodio. El resultado del método muestra el índice de peróxidos presentes en la muestra en unidades de miliequivalentes de peróxido por kilogramo de agua. Las reacciones involucradas en el método se muestran a continuación:

---

<sup>43</sup> Fuentes López, A., & Fuentes López, C. (2023). Determinación del valor de *p*-anisidina en grasas comestibles. Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.

**I. Generación de los hidroperóxidos:****II. Generación de yodo molecular:****III. Valoración con almidón:**

Si bien el método mencionado es de los más utilizados para la determinación del grado de oxidación del aceite, presenta algunos problemas que deben ser considerados. En primer lugar, el yoduro presenta una escasa solubilidad en cloroformo, por lo cual es necesario agitación constante a medida que se lleva a cabo el procedimiento, para favorecer el contacto entre la fase acuosa y orgánica. Por otro lado, el yoduro es altamente oxidable, por lo que es importante controlar esto para evitar errores importantes en la medición. La oxidación de este se puede dar por la presencia de oxígeno en el medio, por lo que es importante tapar el matraz donde se realice la solución tras añadir el yoduro. Además, la presencia de luz cataliza la oxidación del yoduro, por lo que se debe tener en cuenta al llevar a cabo el procedimiento. Dadas las imprecisiones que se pueden producir durante el análisis, se opta por determinar el grado de oxidación primaria mediante el análisis de dienos y trienos conjugados (Navas Sánchez, 2005)<sup>44</sup>.

***Determinación de dienos y trienos conjugados***

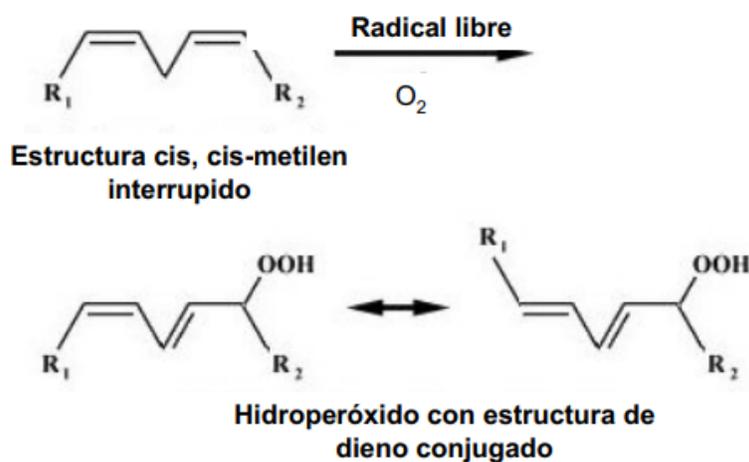
En los primeros momentos de la oxidación de los aceites se produce una reordenación de los dobles enlaces de los ácidos grasos, dando lugar a la formación de dienos y trienos conjugados (DC y TC, respectivamente). Estos no se encuentran habitualmente en la estructura de los ácidos, por lo tanto, su presencia es indicativa de un proceso oxidativo,

---

<sup>44</sup> Navas Sánchez, J. A. (2005). Optimización y control de calidad y estabilidad de aceites y productos de fritura. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament de Nutrició i Bromatologia, Barcelona.

normalmente medido por un compuesto intermedio reactivo y que, en presencia de oxígeno, da lugar a la formación de hidroperóxidos lipídicos (HPL) (Figura 7.10).

Para poder determinar los DC y TC se utiliza la espectrofotometría ultravioleta, considerando que poseen absorbancia a los 233 y 268 nm respectivamente. Ahora bien, hay que tener en consideración que la medición de absorbancia se puede ver afectada por componentes presentes en los ácidos grasos que posean absorbancia a una longitud de onda cercana a las mencionadas, además de que el grado de insaturación de la grasa hará variar la proporción de DC y TC con relación al peso de la grasa, haciendo que los valores no sean estrictamente comparables entre grasas. A pesar de esto último, la medición de DC y TC es una opción viable para la determinación del grado de oxidación de una grasa en particular (Navas Sánchez, 2005)<sup>45</sup>.



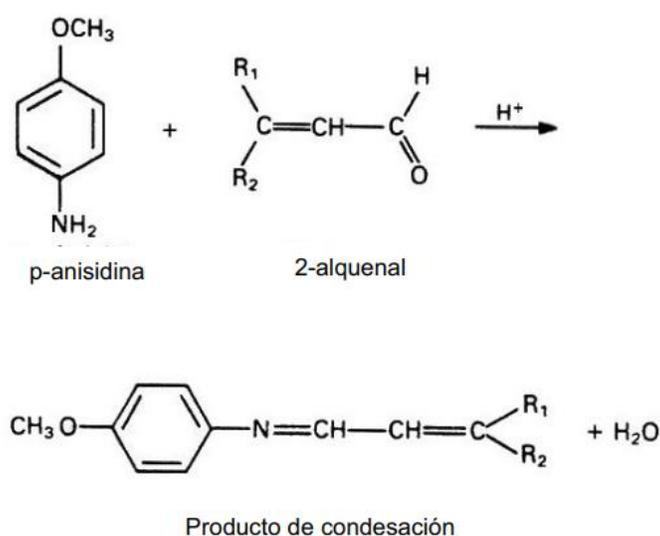
**Figura 7.10:** Proceso de formación de dienos conjugados del ácido linolénico (Navas Sánchez, 2005).

### ***Determinación del valor de p-anisidina***

Como ya fue mencionado previamente, a medida que la oxidación secundaria del aceite avanza, aumenta la presencia de compuestos volátiles tales como aldehídos, cetonas, ácidos, ésteres, alcoholes y compuestos aromáticos, por lo que la cuantificación de algunos de estos compuestos sería indicativa del grado de oxidación que posee el aceite.

<sup>45</sup> Navas Sánchez, J. A. (2005). Optimización y control de calidad y estabilidad de aceites y productos de fritura. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament de Nutrició i Bromatologia, Barcelona.

La *p*-anisidina es un reactivo que puede reaccionar con los grupos carbonilos (aldehídos o cetonas) generando una base de Schiff de color amarillento, que indicaría la presencia de estos compuestos volátiles (Figura 7.11). No está claro con qué tipo de compuesto carbonílico se genera un mejor rendimiento de la reacción. Sin embargo, se ha encontrado que los 2-alquenas y 2,4-alcadienales son los principales responsables de la formación de esta base de Schiff, dada la disposición de los dobles enlaces conjugados. Así, para la determinación del grado de oxidación de una grasa o aceite, se añade a una cantidad de muestra el reactivo mencionado, que reaccionará con los grupos carbonilos presentes, los cuales se podrán medir mediante espectrofotometría UV a 350 nm (Navas Sánchez, 2005: Fuentes López & Fuentes López, 2023)<sup>46 47</sup>.



**Figura 7.11:** Base de Schiff formada entre un aldehído y la *p*-anisidina (Navas Sánchez, 2005).

<sup>46</sup> Navas Sánchez, J. A. (2005). Optimización y control de calidad y estabilidad de aceites y productos de fritura. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament de Nutrició i Bromatologia, Barcelona.

<sup>47</sup> Fuentes López, A., & Fuentes López, C. (2023). Determinación del valor de *p*-anisidina en grasas comestibles. Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.

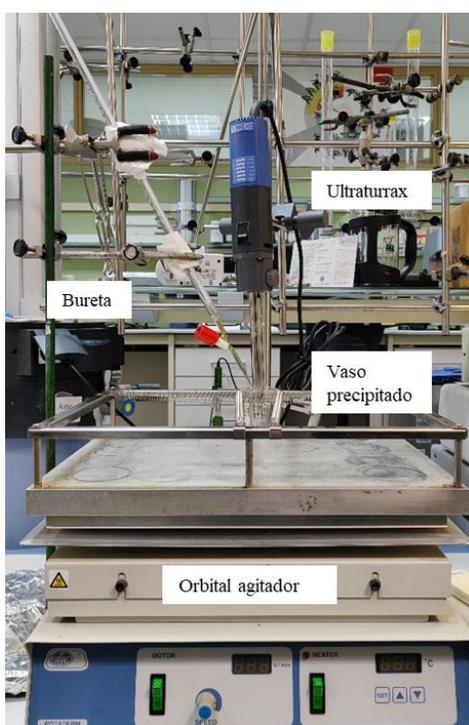
### 7.1.7. Percepción del cambio de color total

**Tabla 7.2:** Clasificación de la percepción del observador según cambio total de color ( $\Delta E$ ) (Mokrzycki & Tatol, 2011)<sup>48</sup>.

Valor $\Delta E$	Definición
$0 < \Delta E < 1$	Observador no nota diferencia alguna
$1 < \Delta E < 2$	Un observador experimentado puede notar diferencias
$2 < \Delta E < 3,5$	Un observador sin experiencia puede notar diferencias
$3,5 < \Delta E < 5$	El observador nota claras diferencias
$5 < \Delta E$	El observador puede notar dos colores distintos

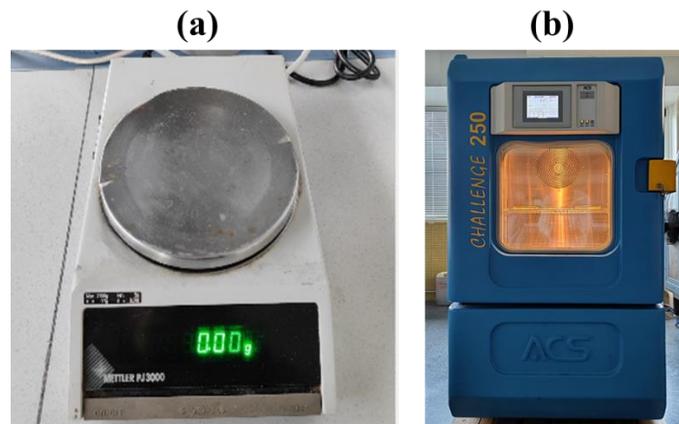
### 7.2. Equipamiento del laboratorio

En la presente sección se presentan los equipos utilizados en la experimentación.

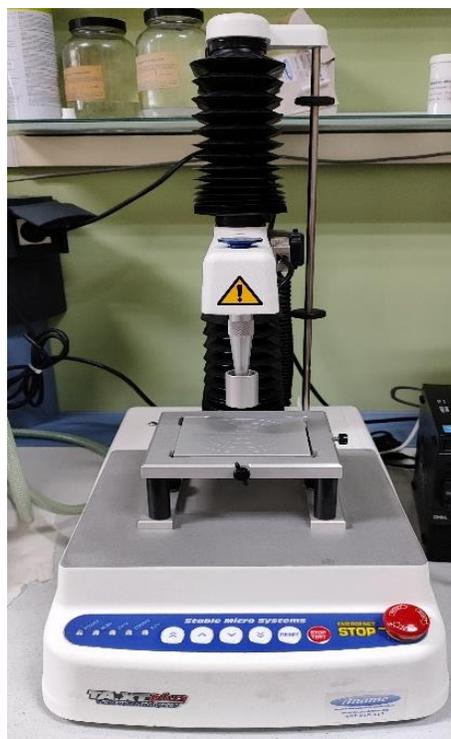


**Figura 7.12:** Montaje para la preparación de las emulsiones.

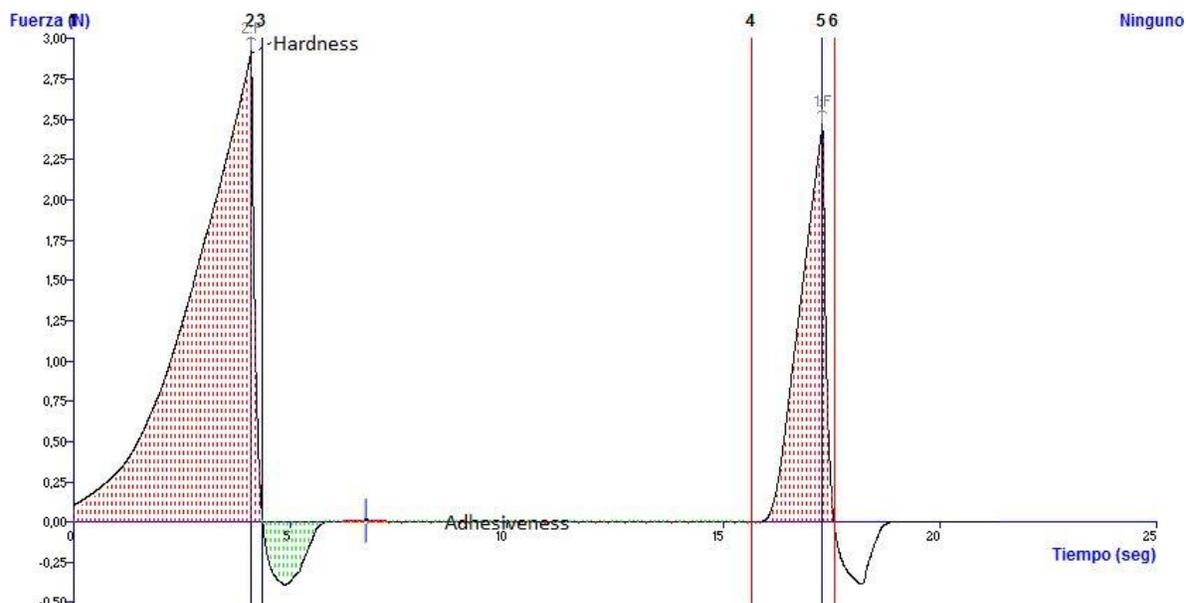
<sup>48</sup> Mokrzycki, W., & Tatol, M. (2011). Color difference Delta E - A survey. Machine and Graphics and Vision, 20(4), 383-411.



**Figura 7.13:** Equipamiento utilizado para llevar a cabo el proceso de secado. (a) Granatario (Mettler PJ3000 Balans, Gemini BV, Apeldoorm, Países Bajos). (b) Secadero convectivo (Angelantoni, Challenge 250, Italia).



**Figura 7.14:** Texturómetro utilizado para el análisis de perfiles de textura.



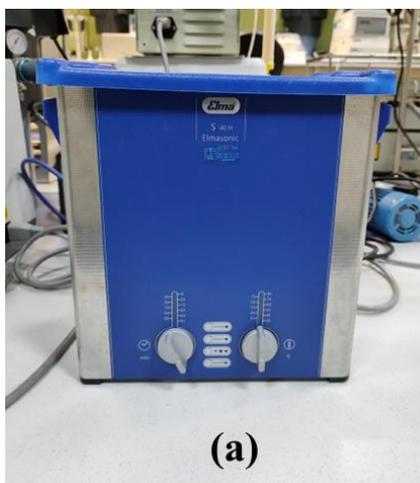
**Figura 7.15:** Gráfica generada por el software del texturómetro en el proceso de compresión del oleogel.

De esta figura se obtienen los parámetros de interés de dureza (N), adhesividad ( $\text{J}$ ), cohesividad (adimensional) y elasticidad (adimensional o mm). La dureza hace referencia a la fuerza máxima que puede resistir el oleogel ante una deformación, es decir, cuanto más alto sea este valor, más dura es la muestra. La adhesividad está representada por el área bajo la curva obtenida después de la primera compresión y representa el trabajo necesario para separar el émbolo de la sonda de la muestra. El tercer parámetro de estudio es la cohesividad que es la relación entre las áreas originadas en los dos ciclos de compresión y representa el trabajo necesario para comprimir la muestra una segunda vez, con respecto al inicial. Finalmente, la elasticidad se define como el cociente entre los tiempos de la segunda y primera compresión e indica lo elástico es el material en función de lo que se recupera entre compresiones. Si esta se multiplica por la distancia que recorre entre las compresiones se puede reportar en mm (Talens Oliag, 2017)<sup>49</sup>.

<sup>49</sup> Talens Oliag, P. (2017). Caracterización de las propiedades mecánicas de alimentos mediante análisis de perfil de textura. Universitat Politècnica de València, Departamento de Tecnología de Alimentos, Valencia.



**Figura 7.16:** Minicentrífuga utilizada en la experimentación (HW12, Lan technic)



**Figura 7.17:** (a) Baño de ultrasonidos (Elmasonic, S 40 H, Alemania), (b) espectrofotómetro UV visible (Genesys 10 UV, Thermo Spectronic, USA).



**Figura 7.18:** Vórtex (Velp Scientifica, ZX3, Italia)

### 7.3. Resultados preliminares

En primer lugar, se definieron cuatro temperaturas de trabajo, 50, 60, 70 y 80°C, con la finalidad de poder evaluar si los tiempos de secado eran viables. Luego, se definió el espesor del sistema a secar, teniendo la opción de trabajar a 0,15 o 0,30 cm. Para poder establecer el espesor final a utilizar, se realizó un secado de emulsión en un vaso de precipitado a una temperatura de 60°C, para poder observar cómo es el crecimiento de la capa superior en la superficie de la emulsión y entender si era viable secar con espesores de 0,30 cm. Además, se hicieron secados en placas Petri con ese espesor de emulsión. Los resultados obtenidos en estos experimentos previos indicaron que el espesor más adecuado de la muestra era de 0,15 cm, debido principalmente a que los tiempos de secado eran mucho más largos al duplicar el espesor. Para alcanzar el secado de una muestra con espesor de 0,30 cm, se debía esperar sobre 6 horas a una temperatura de 60°C, haciendo que la parte experimental del presente trabajo se ralentizase (y que el secado a 50°C se demorase aún más) (Figura 7.19). La mayor demora en el secado se debe principalmente a que a medida que va creciendo la capa “seca”, la difusión del agua se dificulta cada vez más, haciendo que el secado a un espesor mayor tarde más tiempo. Estos resultados previos eran esperables, pero tenían que ser contrastados experimentalmente: a mayor espesor, el material termina actuando como una barrera para la

migración de moléculas de agua, lo que es probable que se vea además favorecido por la estructura de quitosano y vainillina.

El mismo fenómeno también se observa en estudios realizados sobre el secado de vegetales o frutas. Por ejemplo, en el estudio de Hernández, et al., (2011)<sup>50</sup> se trabaja en el secado de carambola mediante secado convectivo, utilizando rodajas de esta con distintos espesores, concluyendo que existen diferencias significativas entre el espesor y el tiempo de secado (siendo más lentas las rodajas más gruesas). De igual manera, en el estudio de Azimi-Nejadian & Salar (2019)<sup>51</sup> se lleva a cabo el secado de rodajas de patata mediante microondas, observando nuevamente que a mayores espesores, el secado era más lento. Esto permite comprobar que el espesor afecta de igual manera indiferente del proceso de secado que se aplique.

Adicionalmente, se llevó a cabo un duplicado de la experiencia de secado a 60°C con concentración de quitosano de 0,7% y espesor de 0,30 cm, para comprobar la reproducibilidad de los resultados. La variación de la humedad con el tiempo para ambos sistemas secados se observan en la Figura 7.19.

Se observa que las mediciones realizadas son muy similares, concluyendo que el secado es reproducible y la obtención de sólo una cinética de secado es representativo para cada sistema, dejando la opción de hacer duplicado solo en caso de ser necesario, por algún resultado inesperado o fuera de lo común.

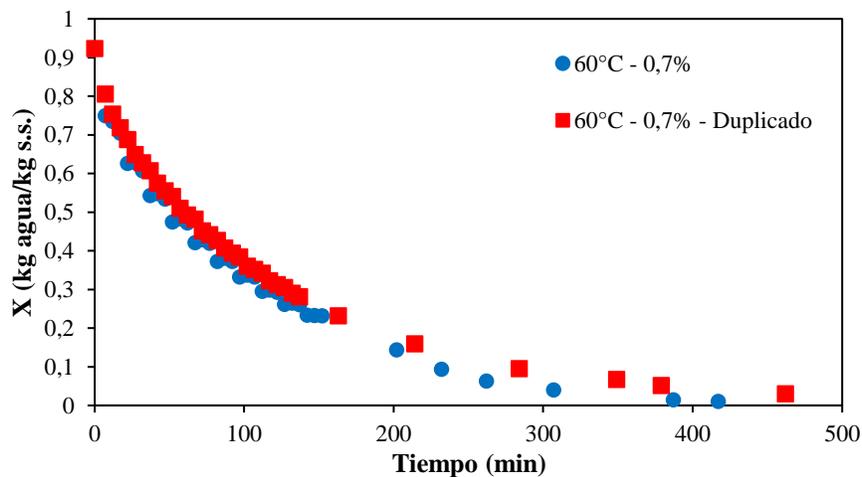
Por otro lado, también se realizaron estudios previos variando la concentración de quitosano y vainillina en la muestra, aunque siempre se trabajó con una relación fija entre ambos componentes de (vainillina/quitosano). En un principio, se podría esperar que a mayor concentración de quitosano, la formación de la emulsión fuese mejor, y por consiguiente, el oleogel a obtener tuviese mejores propiedades. Se propuso trabajar con concentraciones de quitosano de 0,7%, 0,8% y 1,0% en peso en la emulsión. Sin embargo, no se logró obtener una emulsión correcta al intentar aumentar la concentración de quitosano en el sistema al

---

<sup>50</sup> Hernández Londoño, C., Ossa, Z. K., Ramírez Perdomo, L., & Herrera Valencia, W. (2011). Influencia del espesor y la temperatura en el secado de carambola. *Ingeniería y Amazonia*, 4(2), 131-142.

<sup>51</sup> Azimi-Nejadian, H., & Salar Hoseini, S. (2019). Study the effect of microwave power and slices thickness on drying characteristics of potato. *Heat and Mass Transfer*, 55(10), 2921-2930. doi:10.1007/s00231-019-02633-x

1,0%, por lo que ese sistema ni se llegó a secar. Adicionalmente, se realizó una emulsión con una concentración de quitosano de 0,6%, pero reológicamente la emulsión era muy similar a la obtenida con 0,7%, por lo que también se descartó el secado de esta.



**Figura 7.19:** Variación de la humedad con el tiempo para el sistema de 0,7% de concentración de quitosano y secado a 60°C, junto a un duplicado.

Por lo tanto, las experiencias de secado realizadas finalmente se llevaron a cabo a cuatro temperaturas (50, 60, 70 y 80°C) y dos concentraciones de quitosano (0,7 y 0,8%), manteniendo constante la relación vainillina/quitosano (4/3) y el espesor de secado (0,15 cm).

## 7.4. Modelización de cinéticas de secado

**Tabla 7.3:** Parámetros de las modelizaciones de las cinéticas de secado de cada sistema ensayado con sus respectivos parámetros de calidad de ajuste mediante el modelo de Newton y de Henderson-Pabis.

Temperatura (°C)	Concentración (%)	Modelo: Newton		R <sup>2</sup>	φ	SSE
		<i>k</i> (1/min)				
50	0,7	0,0190		0,993	144,89	0,00095
	0,8	0,0330		0,990	90,408	0,00150
60	0,7	0,0342		0,990	129,03	0,00123
	0,8	0,0304		0,986	58,122	0,00160
70	0,7	0,0566		0,996	218,95	0,00037
	0,8	0,0494		0,992	201,98	0,00081
80	0,7	0,0549		0,995	295,21	0,00037
	0,8	0,0418		0,992	171,62	0,00098

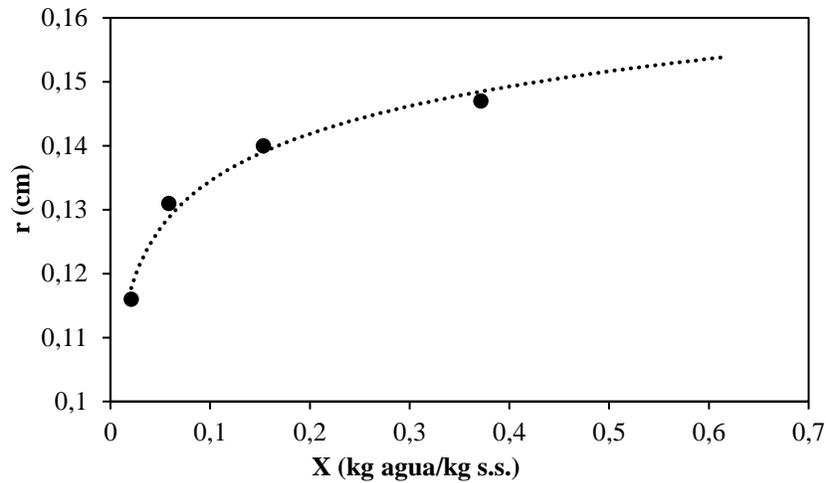
Temperatura (°C)	Concentración (%)	Modelo: Henderson - Pabis		R <sup>2</sup>	φ	SSE
		<i>k</i> (1/min)	<i>a</i> (-)			
50	0,7	0,0271	0,933	0,992	186,52	0,00054
	0,8	0,0243	0,913	0,989	155,58	0,00084
60	0,7	0,0315	0,927	0,989	238,92	0,00079
	0,8	0,0267	0,898	0,985	96,414	0,00094
70	0,7	0,0554	0,979	0,996	255,73	0,00029
	0,8	0,0468	0,950	0,991	304,93	0,00062
80	0,7	0,0537	0,976	0,996	307,76	0,00032
	0,8	0,0391	0,938	0,991	269,77	0,00074

## 7.5. Determinación de la longitud característica: Espesor

La determinación de la longitud característica se realizó mediante medición del espesor de las placas durante el proceso de secado. A modo de ejemplo, se muestra el resultado obtenido para el secado de una emulsión con una concentración de quitosano al 0,7% a 70°C,

Figura 7.20. Similares resultados para la relación espesor-humedad fueron obtenidos bajo otras condiciones de secado.

Se observa que los datos experimentales obtenidos se ajustan satisfactoriamente mediante una relación logarítmica entre el espesor y la humedad del sistema, y que está definida por la Ecuación 7.17:



**Figura 7.20:** Variación del radio con la humedad del sistema (Concentración de quitosano de 0,7%, temperatura de secado de 70°C).

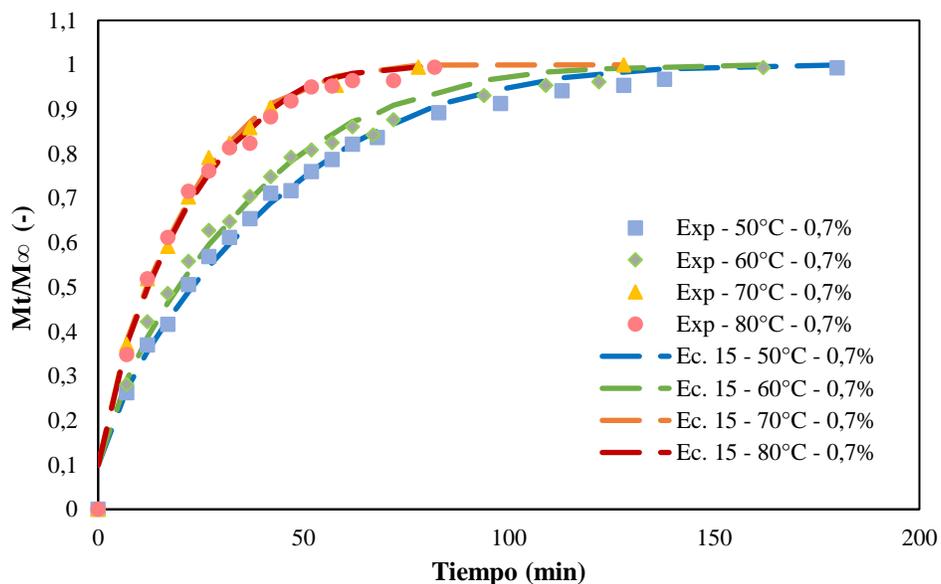
$$r(X) = 0,0107 \ln(X) + 0,159$$

Ecuación 7.17

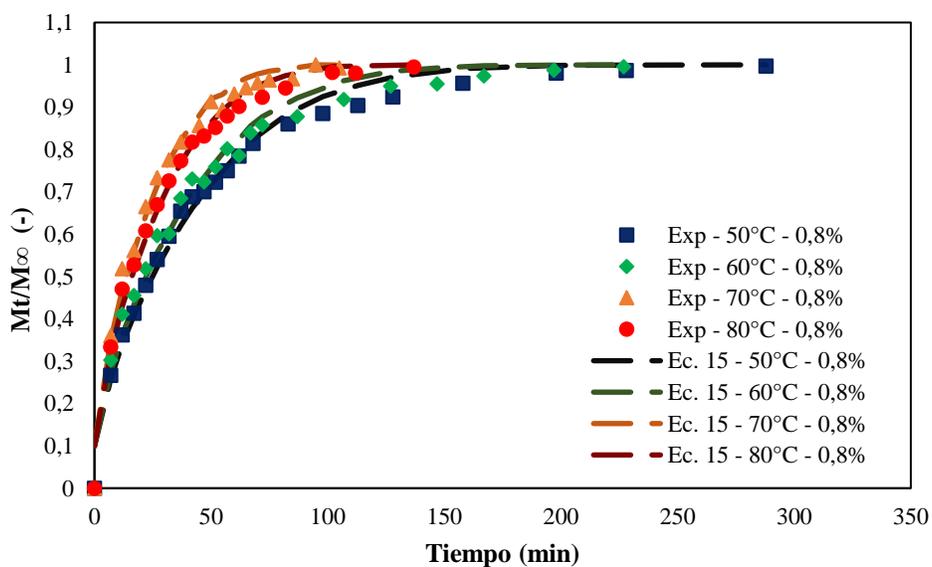
donde  $r$  corresponde al espesor (cm) y  $X$  es la humedad absoluta en base seca (kg agua/kg s.s.) que contiene el sólido cuando se lleva a cabo la medición de espesor.

La bondad del ajuste se comprueba mediante la determinación del coeficiente de determinación (Ecuación 7.10), obteniendo un valor de 0,979 y un valor de RMSE (Ecuación 7.12) de 0,00575.

### 7.6. Ajuste de la cinética mediante el modelo difusional



**Figura 7.21:** Ajuste del modelo difusional en la determinación de la difusividad efectiva para el sistema con concentración de quitosano de 0,7% en peso.



**Figura 7.22:** Ajuste del modelo difusional en la determinación de la difusividad efectiva para el sistema con concentración de quitosano de 0,8% en peso.

## 7.7. Relación entre coeficiente de difusividad efectivo del agua y la temperatura

El coeficiente de difusión se puede correlacionar con la temperatura, utilizando un modelo lineal y el modelo de Arrhenius, los cuales se definen en la Ecuación 7.18 y la Ecuación 7.19 (Akgun & Doymaz, 2005)<sup>52</sup>.

$$D_{eff} = a + b \cdot T \quad \text{Ecuación 7.18}$$

$$\ln(D_{eff}) = \ln(D_o) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación 7.19}$$

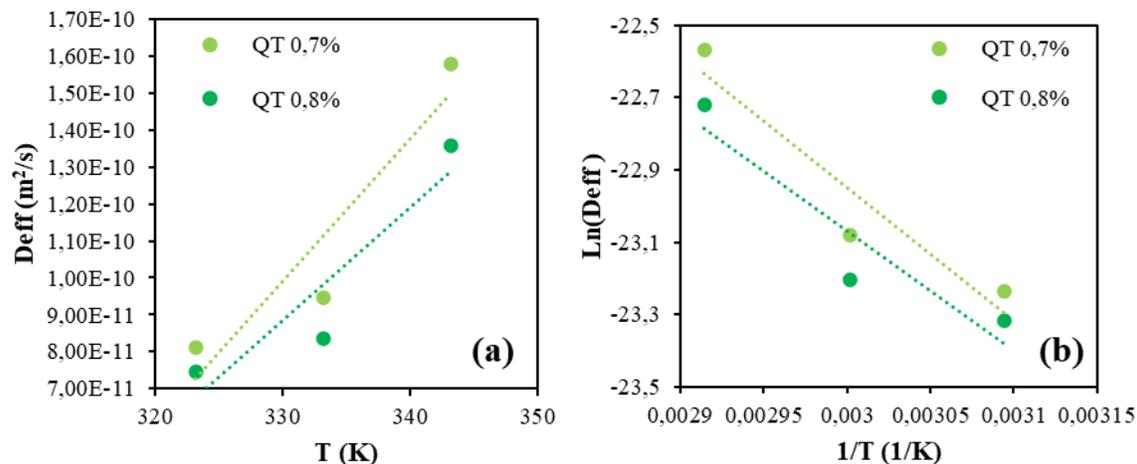
donde  $D_{eff}$  es la difusividad efectiva del agua ( $m^2/s$ ),  $T$  es la temperatura (K),  $D_o$  es un factor preexponencial ( $m^2/s$ ), y  $a$  ( $m^2/s$ ) y  $b$  ( $m^2/(s \cdot K)$ ) son parámetros de las ecuaciones.  $E_a$  corresponde a la energía de activación (J/mol) y  $R$  es la constante universal de los gases (8,314 J/(mol·K)). Cabe mencionar que el parámetro de energía de activación es llamado así únicamente porque el tipo de relación que se trabaja es de Arrhenius, en donde originalmente se encuentra la energía de activación. Sin embargo, no se corresponde con una energía de activación propiamente dicha dado que no se produce ninguna reacción. Este parámetro ( $E_a$ ) sirve de referencia para cuantificar la dependencia que tiene la difusividad de agua con la temperatura. Valores altos de  $E_a$  implican fuertes dependencias de la difusividad con la temperatura.

Los resultados de la aplicación de las Ecuaciones 7.18 y 7.19, limitado al rango de 50 a 70°C por el comportamiento ya descrito de la cinética de secado a 80°C, se pueden observar en la Figura 7.23. Aplicando una línea de tendencia del tipo lineal en cada una de las gráficas se pueden obtener los parámetros de ajuste de las Ecuaciones 7.18 y 7.19. La calidad de los ajustes es, en ambos casos, mejorable y esto puede ser debido al efecto no esperable de la disminución de la velocidad de secado a altas temperaturas ya comentado que indudablemente afecta a la relación de la difusividad efectiva con la temperatura a temperaturas próximas a 70°C. Los resultados se pueden observar en la Tabla 7.4.

---

<sup>52</sup> Akgun, N., & Doymaz, I. (2005). Modelling of olive cake thin-layer drying process. *Journal of Food Engineering*, 68(4), 455-461. doi:10.1016/j.jfoodeng.2004.06.023

Los valores de  $E_a$  obtenidos concuerdan con lo mencionado previamente, ya que cuando la emulsión es más concentrada, la dependencia de la difusión con la temperatura disminuye, debido a que el sistema está mejor estructurado, haciendo que la  $E_a$  disminuya.



**Figura 7.23:** Relación lineal (a) y Arrheniusana (b) entre la difusividad de agua y la temperatura de secado.

En la bibliografía relacionada no ha sido posible encontrar valores de energía de activación en sistema de oleogeles, pero sí en sistemas vegetales, tal como sucede con los coeficientes difusionales. Por ejemplo, en estudios del secado de manzana, se han obtenido valores para este parámetro comprendidos entre 21,31 y 43,20 kJ/mol (Vega-Gálvez, et al., 2008)<sup>53</sup>, o en el secado y análisis de la cinética de la papaya, se han obtenido valores comprendidos entre 28,32 y 34,44 kJ/mol (Lemus-Mondaca, et al., 2009)<sup>54</sup>. Estos rangos son similares a los obtenidos por el sistema de oleogel.

<sup>53</sup> Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Bilbao-Sainz, C., & Uribe, E. (2008). Empirical modeling of drying process for apple (cv. Granny Smith) slices at different air temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*, 32(6), 972-986. doi:10.1111/j.1745-4549.2008.00227.x

<sup>54</sup> Lemus-Mondaca, R., Betoret, N., Vega-Gálvez, A., & Lara-Aravena, E. (2009). Dehydration characteristics of papaya (*Carica pubescens*): Determination of equilibrium moisture content and diffusion coefficient. *Journal of Food Process Engineering*, 32(5), 645-663. doi:10.1111/j.1745-4530.2007.00236.x

**Tabla 7.4:** Coeficientes de las relaciones entre difusividad de agua y temperatura de secado.

Concentración de quitosano (%)	0,7	0,8
$R^2$ (Figura 7.23.(a))	0,879	0,857
$R^2$ (Figura 7.23.(b))	0,904	0,875
$a$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
$b$	$-1,0 \cdot 10^{-9}$	$-9,0 \cdot 10^{-10}$
$\ln(D_0)$	-11,9	-13,2
$E_a$ (kJ/mol)	30,62	27,42

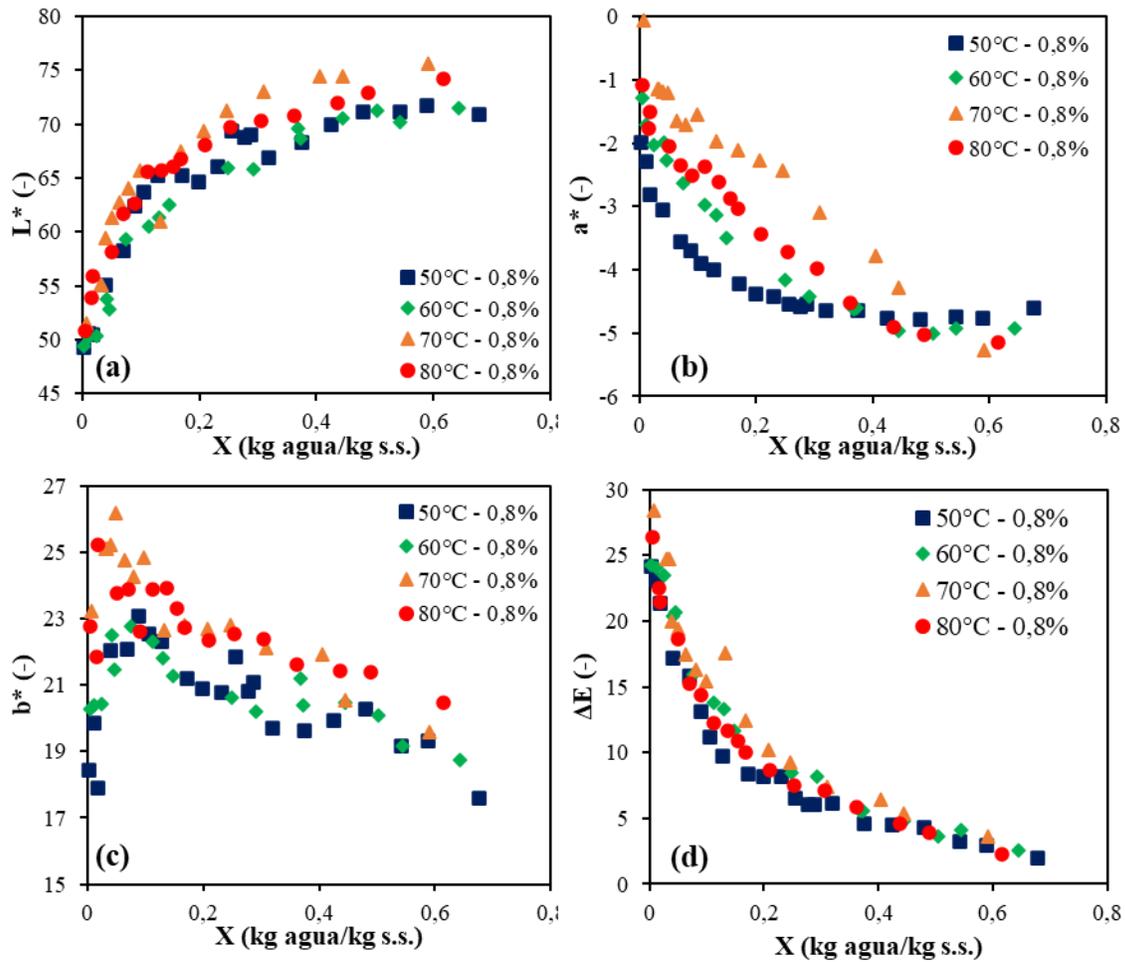
## 7.8. Colorimetría durante el secado

Los valores iniciales de las coordenadas en cada sistema se presenta en la Tabla 7.5. Estos serán la referencia para determinar la variación de color en cada secado. A pesar de tener diversas mediciones, solo se agrega la desviación estándar de la medición y no se agrupa según significancia, dado que la variación de las coordenadas en este caso es solo por concentración y al tener únicamente dos datos de concentración, no es posible hacer tal análisis.

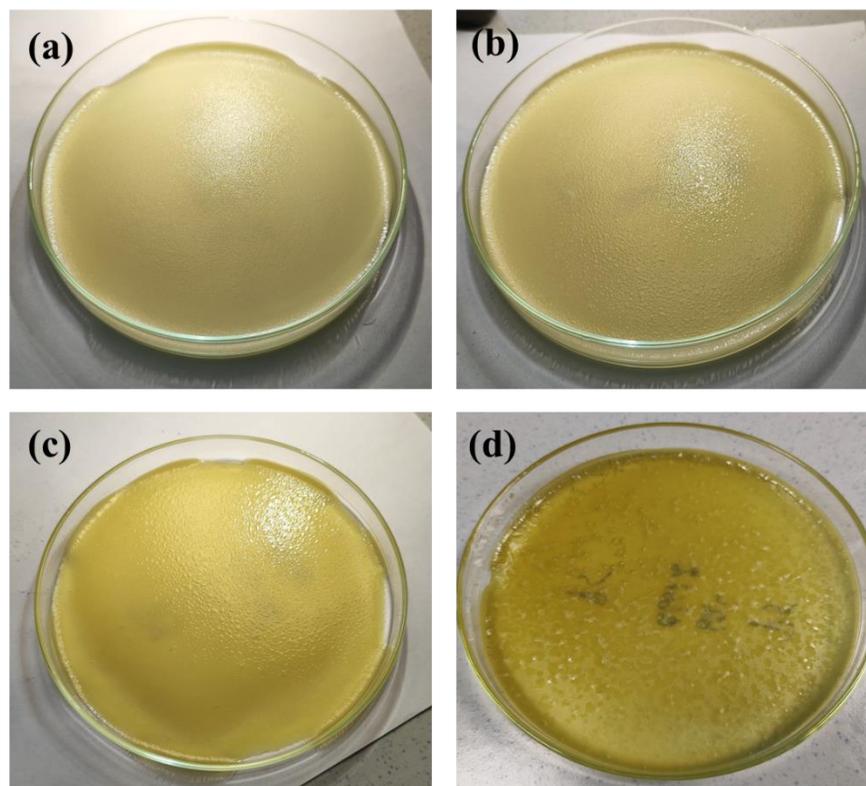
**Tabla 7.5:** Valores iniciales de las coordenadas colorimétricas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) para cada sistema secado  $\pm$  desviación estándar.

Muestra/Coordenada	$L^*$	$a^*$	$b^*$
50°C - 0,7%	$72,38 \pm 0,94$	$-4,26 \pm 0,08$	$16,58 \pm 0,82$
50°C - 0,8%	$72,78 \pm 1,27$	$-4,11 \pm 0,09$	$16,57 \pm 0,69$
60°C - 0,7%	$71,12 \pm 1,05$	$-4,36 \pm 0,10$	$15,74 \pm 0,87$
60°C - 0,8%	$73,44 \pm 0,98$	$-4,48 \pm 0,05$	$17,15 \pm 0,56$
70°C - 0,7%	$74,15 \pm 2,74$	$-4,50 \pm 0,07$	$16,17 \pm 0,44$
70°C - 0,8%	$77,99 \pm 1,21$	$-4,75 \pm 0,09$	$16,97 \pm 0,70$
80°C - 0,7%	$76,68 \pm 1,13$	$-4,43 \pm 0,08$	$17,12 \pm 0,67$
80°C - 0,8%	$76,20 \pm 0,53$	$-4,66 \pm 0,04$	$19,18 \pm 0,36$

A pesar de tener diversas mediciones, solo se agrega la desviación estándar de la medición y no se agrupa según significancia, dado que la variación de las coordenadas en este caso es solo por concentración y al tener únicamente dos datos de concentración, no es posible hacer tal análisis.



**Figura 7.24:** Variación de las coordenadas colorimétricas con la humedad para el sistema con 0,8% en peso de quitosano. (a) Corresponde a la coordenada de luminosidad (L\*). (b) Corresponde a la coordenada rojo-verde (a\*). (c) Corresponde a la coordenada amarillo-azul (b\*). (e) Corresponde a la variación de color total del sistema.



**Figura 7.25:** Muestra con concentración 0,7% de quitosano secadas mediante secado convectivo a 50°C. (a)  $X = 0,46$  kg agua/kg s.s., (b)  $X = 0,27$  kg agua/kg s.s., (c)  $X = 0,08$  kg agua/kg s.s., (d)  $X < 0,01$  kg agua/kg s.s.

## 7.9. Oxidación

Un punto importante a destacar es que según normativas europeas (Reglamento Delegado (UE) 2022/2104)<sup>55</sup>, el índice de peróxidos que puede estar presente en un aceite para su comercialización ha de ser inferior a 20 meqO<sub>2</sub>/kg. Este valor no es superado por ninguna de las muestras estudiadas, por lo cual se encuentran dentro del marco legal para ser utilizados en la comercialización del oleogel. Sin embargo, dentro del mismo reglamento se especifica que los coeficientes de extinción a 233 nm deben ser inferiores a 2,5, mientras que para 268 nm debe ser inferior a 0,25. Estos valores no son cumplidos por ninguna de las muestras obtenidas, por lo tanto, no se podrían comercializar los oleogeles producidos.

<sup>55</sup> Reglamento Delegado (UE) 2022/2104 de la Comisión, de 29 de julio de 2022, relativo a las normas de comercialización del aceite de oliva. Diario Oficial de la Unión Europea, L284, de 04 de noviembre de 2022. <https://www.boe.es/doue/2022/284/L00001-00022.pdf>

Considerando que el límite de coeficiente de extinción no cumple en ninguna muestra ensayada, se hace un análisis al aceite fresco, con la finalidad de generar una comparativa de cuanto realmente se oxida la muestra en los procesos de secado que se aplican a estas. Cabe mencionar que la botella de aceite se encuentra oculta de la luz directa y cerrada en todo momento, para evitar oxidaciones por luz y el flujo de oxígeno respectivamente. Los resultados de oxidación primaria en cuanto a coeficientes de extinción llaman la atención pues se obtiene un  $K_{233}$  de  $3,05 \pm 0,29$  y un  $K_{268}$  de  $1,08 \pm 0,23$ , los cuales son superiores a lo indicado en la normativa. Por lo tanto, el aceite fresco desde un inicio ya no cumplía la normativa establecida y la diferencia de coeficientes de extinción dado los métodos no es tan alto como parecía inicialmente. Esto se comprueba mediante la determinación de la variación del coeficiente de extinción con respecto al valor obtenido del aceite fresco. Las variaciones se presentan en la Tabla 7.6.

Se observa que la tendencia de la variación concuerda con la tendencia obtenida con los valores de coeficiente de extinción determinados previamente; cuando la cinética es más lenta, se tiene una mayor oxidación de la muestra, generando una mayor variación, principalmente del coeficiente de extinción a 268 nm, relacionado a los trienos.

**Tabla 7.6:** Variación de los coeficientes de extinción entre el aceite fresco y las muestras secadas.

Temperatura (°C)	Concentración (%)	$\Delta K_{233}$	$\Delta K_{268}$
50	0,7	0,800	3,049
	0,8	1,512	3,953
60	0,7	0,731	2,675
	0,8	0,679	3,085
70	0,7	1,560	1,029
	0,8	1,783	1,002
	0,7	0,665	1,562
80	0,8	0,966	1,878
	0,8	7,378	15,644

Adicionalmente, se dispuso en el secadero una muestra de aceite con una masa idéntica de aceite en las emulsiones para medir cuanto es la oxidación de este tras el tiempo de secado. Se seleccionó la temperatura de 70°C, pues es la temperatura óptima en cuanto a la cinética de secado. Se realizaron dos mediciones principales, a los tiempos finales que estuvieron las emulsiones originales en el secado a esa temperatura, 78 y 105 minutos para las concentraciones de 0,7 y 0,8% respectivamente. Las variaciones de coeficientes de extinción (a 233 nm/268 nm) de esta experimentación son 0,133/0,00017 a los 78 minutos y 0,185/0,174 a los 105 minutos.

Se observa que la variación de los coeficientes de extinción es menor a las muestras de los oleogeles. Estos resultados inicialmente sorprendentes pueden deberse a que en el aceite que se mide en las muestras de oleogeles puede contener vainillina, la cual posee dienos conjugados, interfiriendo en los resultados, haciendo que la comparativa entre el aceite libre y el aceite obtenido del oleogel no sea posible. A pesar de ello, se puede suponer que, si la variación de los coeficientes de extinción en el aceite libre es baja, la variación del aceite puro de las muestras de oleogel pueda ser inferior aún, dada la protección que otorga la red de autoensamblaje, lo cual es positivo.

