



# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA ESCUELA DE POST GRADO

Modelamiento de la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico, en el proceso térmico de la pulpa de mango (*Mangifera indica* L.) variedad Haden y Kent.

### TESIS

Para optar el grado académico de Doctor en Ingeniería de Alimentos

> Presentado por: Damián Manayay Sánchez

Revisado y aprobado por el Asesor

My lea

Dr. Albert Ibarz Ribas Universidad de Lleida España



# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SANTA ESCUELA DE POST GRADO

Modelamiento de la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico, en el proceso térmico de la pulpa de mango (Mangifera indica L.) variedad Haden y Kent.

Tesis para optar el grado académico de Doctor en Ingeniería de Alimentos

Sustentado por: Damián Manayay Sánchez

Aprobado por el siguiente jurado: Dr. Raúl Benito Siche Jara (Presidente) ...... Dra. Elza Berta Aguirre Vargas (Secretaria).... Dr. Gilbert Nilo Rodríguez Paucar (Miembro)...

Nuevo Chimbote 29 de Setiembre del 2015

## DEDICATORIA

A mi querida esposa, Martha Benigna

A mis adoradas hijas, Edith Nataly, Clara Angélica y Estela Luz

A mi adorado nieto, Khaled Damián

A mi hermano, Santiago

A mis padres, Miguel, Eclementina y Juanita, que desde la eternidad me siguen guiando por el camino del bien.

## AGRADECIMIENTO

A mi asesor, Dr. Albert Ibarz Ribas, por sus enseñanzas como maestro y amigo, por su sencillez con sus conocimientos científicos y por su paciencia para mostrarme que las deficiencias se superan con trabajo dedicado.

A mi esposa e hijas por su comprensión y apoyo permanente en estos años de esfuerzo por lograr este anhelo.

A mis colegas Williams Castillo Martínez y Lenin Palacios Ambrocio, por su apoyo permanente y desinteresado en la realización de la parte experimental

A la Escuela Académica profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional del Santa, por darme las facilidades de poder desarrollar la experiencia en sus laboratorios.

A los trabajadores administrativos de la Universidad Nacional del Santa, por brindarme siempre su apoyo moral en la realización de esta tesis.

## INDICE

CAPITULO I: Introducción	21
1.1.Realidad problemática	21
1.2.Estado del arte del tema de investigación	24
1.3.Caracterización y naturaleza del objeto de investigación	50
1.4.Formulación del problema	51
1.5.Formulación de la hipótesis	51
1.6.Formulación de los objetivos de la investigación	52
1.7.Importancia y justificación de la investigación	53
CAPITULO II: Marco Teórico	66
2.1. Fundamentos filosóficos teóricos de la investigación	56
2.2. Marco conceptual	56
2.2.1. Modelización matemática	57
2.2.2. Modelación del deterioro en alimentos	58
2.2.3. Cinética del deterioro y determinación de parámetros cinéticos	58
2.2.4. Modelación del deterioro de características fisicoquímicas	
y organolépticas	63
2.2.5. Pardeamiento no enzimático	68
2.2.6. El mango, origen y características botánicas	79
CAPITULO III: Metodología	97
3.1. Método empleado en la investigación	97
3.2. Metodología para la prueba de hipótesis	97
3.2.1. Obtención de pulpa de mango variedad Haden y Kent	97

3.2.2. Distribución experimental	97
3.3. Técnicas e instrumentos empleados	102
3.4. Procedimiento de la recolección de datos	104
CAPITULO IV: Análisis e interpretación	106
4.1. Evaluación de la materia prima	106
4.1.1. Rendimiento en pulpa de mango variedad haden y Kent	106
4.1.2. Composición físico-química de la pulpa de mango Haden y Kent	106
4.1.3 Análisis microbiológico	108
4.2. Cinética del pardeamiento no enzimático en pulpa simple	108
4.2.1. Comportamiento cinético de la luminosidad (L*)	108
4.2.2. Comportamiento cinético de la variación de color ( $\Delta E^*$ )	112
4.2.3. Comportamiento cinético de la variación de azúcares reductores	118
4.2.4. Comportamiento cinético de la variación de Vitamina C	121
4.2.5. Comportamiento cinético de la variación de hidroximetilfurfural	
(HMF)	125
4.2.6. Evolución del índice de consistencia (k) y de comportamiento al	
flujo ( <i>n</i> )	129
4.3. Cinética del pardeamiento no enzimático en pulpa concentrada	
(28° Brix)	134
4.3.1. Comportamiento cinético de la luminosidad (L*)	134
4.3.2. Comportamiento cinético de la variación del color ( $\Delta E^*$ )	138
4.3.3. Comportamiento cinético de la variación de azúcares reductores	143
4.3.4. Comportamiento cinético de la variación de vitamina C	148

(HMF)	153
4.3.6. Comportamiento cinético de la variación del índice de formol (IF)	158
4.5. Caracterización reológica de pulpa simple de mango Haden y Kent	162
4.5.1. Caracterización tixotrópica	162
4.5.2. Umbral de fluencia y caracterización al flujo	164
4.5.3. Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia $(k)$	168
4.6. Caracterización reológica de pulpa concentrada de mango (28,25	
y 20 °Brix)	170
4.6.1. Caracterización tixotrópica	170
4.6.2. Umbral de fluencia y caracterización al flujo	174
4.6.3. Variación del índice de consistencia $(k)$ con la temperatura	
y concentración de sólidos solubles	181
4.6.4. Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia $(k)$	
de la pulpa	183
4.6.5. Efecto de la concentración de sólidos solubles sobre el índice de	
Consistencia en pulpa concentrada de mango (k)	184
4.6.6. Efecto combinado de temperatura y concentración de sólidos solubles	
sobre el índice de consistencia $(k)$ en pulpa concentrada de mango	185
CAPITULO V: Conclusiones y sugerencias	187
5.1. Conclusiones	187
5.2. Recomendación	192
REFERENCIA BIBLIOGRAFICA	193

7

4.3.5. Comportamiento cinético de la variación de hidroximetilfurfural

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1: Meses de cosecha de mango en el mundo	87
TABLA 2: Valor nutricional de la pulpa de mango	93
TABLA 3: Ficha técnica de pulpa de mango variedad Haden y Kent congelada	94
TABLA 4: Distribución de tratamientos de temperatura y tiempo en pulpa	
Simple	99
TABLA 5: Distribución de tratamientos de temperatura y tiempo en pulpa	
concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden y Kent	100
TABLA 6: Distribución de tratamientos de concentración y temperatura en la	
evaluación reológica de pulpa de mango	101
TABLA 7: Rendimiento en pulpa de mango Haden y Kent	106
TABLA 8: Composición físico-química y parámetros de color de la pulpa	
de mango	107
TABLA 9: Determinaciones microbiológicas en pulpa de mango	108
TABLA 10: Ajustes de la variación de luminosidad (L*) en pulpa simple	
de mango	111
TABLA 11: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para pérdida de	
luminosidad (L*)	111
TABLA 12: Ajustes de la variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ), en pulpa	
simple de mango variedad Haden y Kent, con ajuste a una cinética	de
orden cero ( $\Delta E^* = k_1 + k_2 t$ )	114
TABLA 13: Ajustes de la variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ), en pulpa	
simple de mango variedad Haden y Kent, con ajuste a una cinética	

de pseudo-primer orden ( $\Delta E^* = k_1 - k_2 \exp(-k_3 t)$ )	114
TABLA 14: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la diferencia de	
color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa de mango variedad Haden y Kent	117
TABLA 15: Ajustes de la variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa de	
Mango Variedad Haden y Kent	123
TABLA 16: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la variación de	
Vitamina C (mg/100g) en pulpa de mango variedad	
Haden y Kent	124
TABLA 17: Ajustes de la variación de HMF (mg/kg) en pulpa simple de	
mango variedad Haden y Kent	127
TABLA 18: Evolución del índice de consistencia (k) y de comportamiento	
al flujo $(n)$ de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent a	
80°C	132
TABLA 19: Variación del índice de consistencia (k) con la temperatura en	
pulpa simple de mango variedad Haden y Kent a 10 minutos de	
proceso térmico	133
TABLA 20: Parámetros del modelo de Arrhenius para el índice de	
consistencia $(k)$ , de pulpa simple de mango variedad Haden	
y Kent	133
TABLA 21: Parámetros del modelo de Arrhenius para el índice de	
comportamiento al flujo $(n)$ , de pulpa simple de mango variedad	
Haden y Kent	134

TABLA 22: Ajustes de la variación de luminosidad (L\*) en pulpa concentrada

(28°Brix) de mango variedad Haden y Kent	136
TABLA 23: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden	
cero y uno para la luminosidad (L*) de pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Haden y Kent	137
TABLA 24: Ajustes de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) a una cinética de orden cerc	)
para pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent	140
TABLA 25: Ajustes de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) a una cinética exponencial	
para pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent	141
TABLA 26: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden cero y	
exponencial para diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango Haden y Kent	142
<ul> <li>TABLA 27: Ajustes de la evolución de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent</li> <li>TABLA 28: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden cero y</li> </ul>	145
uno para evolución de azúcares reductores en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango variedad Haden y Kent	146
TABLA 29: Parámetros cinéticos de la variación de vitamina C (mg/100g)	
En pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden	
y Kent	149
TABLA 30: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de primer y	
segundo orden para variación de vitamina C en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango Haden y Kent	151
TABLA 31: Ajustes de la variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango Haden y Kent	155

TABLA 32: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de primer	
orden y auto catalítico de 2 <sup>do</sup> orden para variación de HMF en	
pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent	156
TABLA 33: Ajustes de la variación del índice de formol en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango Haden y Kent	161
TABLA 34: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de cero y prime	er
orden para variación del índice de formol pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango Haden y Kent	161
TABLA 35: Parámetros del modelo de Herschel y Bulkley $\sigma = \sigma_0 + \eta (\dot{\gamma})^n$	
para pulpa simple de mango Haden y Kent	166
TABLA 36: Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia de pulpa	
simple de mango Haden y Kent ( $k = K_0 * e^{Ea/RT}$ )	169
TABLA 37: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e$	-kt,
para pulpa concentrada de mango (28°Brix)	172
TABLA 38: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e^{-\frac{1}{2}}$	<sup>kt</sup> ,
para pulpa concentrada de mango (25°Brix)	173
TABLA 39: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e^{-2\sigma_e}$	kt,
para pulpa concentrada de mango (20°Brix)	173
TABLA 40: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$ para	
pulpa concentrada de mango 28°Brix.	176
TABLA 41: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$	

Para pulpa concentrada de mango 25°Brix 176

TABLA 42: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$	
para pulpa concentrada de mango 20°Brix	177
TABLA 43: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + \eta (\dot{\gamma})^n$	
para pulpa concentrada de mango 15°Brix	177
TABLA 44: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + \eta (\dot{\gamma})^n$	
para pulpa concentrada de mango 10°Brix	178
TABLA 45: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$ a 35°	С
para pulpa de mango a diferentes concentraciones	180
TABLA 46: Variación del índice de consistencia (k) Herschel-Bulkley con la	
temperatura y concentración de sólidos solubles en pulpa de	
mango	182
TABLA 47: Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia de	
pulpa de mango: Modelo de Arrhenius ( $k = k_0 * e^{Ea/RT}$ )	184
TABLA 48: Efecto de la concentración de sólidos solubles sobre el índice	
de consistencia en pulpa concentrada de mango: ( $k = K_2 e^{A_2 * C}$ )	185

 TABLA 49: Efecto combinado de la temperatura y concentración de sólidos

 solubles sobre el índice de consistencia de pulpa concentrada

 de mango
 186

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Floración y fructificación del mango	84
Figura 2: Cadena productiva del mango consumido en el Perú	88
Figura 3: Cadena productiva del mango de exportación	89
Figura 4: Cadena de valor agregado del mango	90
Figura 5: Diagrama de bloques para obtención de pulpa simple y	
pulpa concentrada	98
Figura 6: Variación de la luminosidad (L*) en pulpa simple de mango variedad	
Haden, con ajuste a un modelo cinético de orden cero	99
Figura 7: Variación de la luminosidad (L*) en pulpa simple de mango variedad	
Kent, con ajuste a un modelo cinético de orden cero	109
Figura 8: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la cinética de	
pérdida de luminosidad en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).	112
Figura 9: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Haden	113
Figura 10: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent	113
Figura 11: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad	
Haden, a 95°C, con ajuste a una cinética de orden cero	115
Figura 12: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent,	
a 95°C, con ajuste a una cinética de orden cero	115
Figura 13: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad	
Haden, a 80°C, con ajuste a una cinética de orden uno	116
Figura 14: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent,	
a 80°C, con ajuste a una cinética de orden uno	116

diferencia de color (DE\*) en pulpa simple de mango Haden (a) y kent (b)
Figura 16: Variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango variedad Haden
Figura 17: Variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango variedad Kent
Figura 18: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b)

Figura 15: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la

- Figura 19: Variación de vitamina C en pulpa de mango variedad Haden 121
- Figura 21: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación

Figura 20: Variación de vitamina C en pulpa de mango variedad Kent

- de Vitamina C en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b)124Figura 22: Variación de HMF en pulpa simple de mango variedad Haden125
- Figura 23: Variación de HMF en pulpa simple de mango variedad Kent126
- Figura 24: Formación de HMF en pulpa simple de mango Haden a 80°C,

con ajuste a una cinética de primer orden

- Figura 25: Formación de HMF en pulpa simple de mango Kent a 80°C,
- con ajuste a una cinética de primer orden128
- Figura 26: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación
- de HMF en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b) 129 Figura 27: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en
- pulpa simple de mango variedad Haden a 80°C 131
- Figura 28: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa simple de mango variedad Kent a 80°C 131

118

119

119

121

122

128

Figura 29: Variación de la luminosidad (L*) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Haden	134
Figura 30: Variación de la luminosidad (L*) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Kent	135
Figura 31: Variación de la luminosidad (L*) a 95°C, con ajuste a una cinética	
de orden cero	137
Figura 32: Comportamiento de media estadística de la pérdida de luminosidad	
de pulpa concentrada 28°Brix de mango variedad Haden (a) y Kent (b)	138
Figura 33: Variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango variedad Haden	139
Figura 34: Variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango variedad Kent	139
Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix)	
Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero	
Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden	142
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix)</li> <li>de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero</li> <li>orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color</li> </ul>	142
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y</li> </ul>	142
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> </ul>	142 143
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> <li>Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada</li> </ul>	142 143
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> <li>Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden</li> </ul>	142 143 144
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> <li>Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden</li> <li>Figura 38: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada</li> </ul>	142 143 144
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> <li>Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden</li> <li>Figura 38: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent</li> </ul>	142 143 144 145
<ul> <li>Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden</li> <li>Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b)</li> <li>Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden</li> <li>Figura 38: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent</li> <li>Figura 39: Evolución de azúcares reductores en pulpa concentrada (28°Brix),</li> </ul>	142 143 144 145

Figura 40: Comportamiento de la media estadística de la variación de azúcares reductores en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden

(a) y Kent (b)	147
Figura 41: Variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Haden	148
Figura 42: Variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Kent	148
Figura 43: Degradación de vitamina C en pulpa concentrada de mango variedad	d
Haden y Kent a 80°C con ajuste a una cinética de primer orden	152
Figura 44: Comportamiento de la media estadística de la velocidad de	
degradación de vitamina C en pulpa concentrada (28°Brix) de mango	
variedad Haden (a) y Kent (b)	153
Figura 45: Variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada (28°Brix) de	
mango variedad Haden	153
Figura 46: Variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Kent	154
Figura 47: Variación de HMF en pulpa concentrada de mango Haden a 85°C,	
con ajuste a un modelo auto catalítico de 2 <sup>do</sup> orden	157
Figura 48: Variación de HMF en pulpa concentrada de mango Kent a 95°C,	
con ajuste a un modelo auto catalítico de $2^{do}$ orden	157
Figura 49: Comportamiento de la media estadística de la formación de	
Hidroximetilfurfural (HMF) en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mango variedad Haden (a) y Kent (b)	158
Figura 50: Variación del índice de formol en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mano variedad Haden	159

Figura 51: Variación del índice de formol en pulpa concentrada (28°Brix)	
de mano variedad Kent	159
Figura 52: Comportamiento de la media estadística de la velocidad de	
disminución del índice de formol en pulpa concentrada	
(28°Brix) de mango variedad Haden (a) y Kent (b)	162
Figurara 53: Evolución del esfuerzo de corte con el tiempo en pulpa simple	
de mango variedad Haden	163
Figura 54: Evolución del esfuerzo de corte con el tiempo en pulpa simple	
de mango variedad Kent	163
Figura 55: Comportamiento de la media estadística de la variación del esfuerzo	
de corte en pula simple de mango variedad Haden (a) y Kent (b)	164
Figura 56: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en	
pulpa simple de mango variedad Haden	165
Figura 57: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en	
pulpa simple de mango variedad Kent	165
Figura 58: Reograma de pulpa simple de mango Haden a 80°C, con ajuste	
al modelo Herschel-Bulkley	166
Figura 59: Reograma de pulpa simple de mango Kent a 80°C con ajuste	
al modelo Herschel-Bulkley	167
Figura 60: Comportamiento de la media estadística de la variación del	
esfuerzo de corte en pulpa simple de mango variedad Haden (a)	
y Kent (b)	168
Figura 61: Comportamiento de la media estadística del efecto de la	
temperatura sobre el índice de consistencia de la pulpa simple de	
mango variedad Haden (a) y Kent (b)	169

Figura 62: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación	
en pulpa de mango concentrada a 28°Brix	171
Figura 63: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación	
en pulpa de mango concentrada 25°Brix	171
Figura 64: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación	
en pulpa de mango concentrada 20°Brix	172
Figura 65: Comportamiento de la media estadística de la variación del esfuerz	0
de corte en pulpa concentrada de mango a 28°Brix (a), 25°Brix (b)	
Y 20°Brix (c)	174
Figura 66: Reograma de pulpa concentrada de mango (28°Brix), con ajuste	
a un modelo Herschel-Bulkley	179
Figura 67: Reograma de pulpa concentrada de mango (25°Brix), con ajuste	
a un modelo Herschel-Bulkley	180
Figura 68: Comportamiento de la media estadística del esfuerzo de corte	
en pulpa concentrada de mango a 25°Brix (a), 28°Brix (b) y	
20°Brix (c)	181
Figura 69: Comportamiento de la media estadística de la disminución	
del índice de consistencia (k) en pulpa de mango	183

#### RESUMEN

En la presente investigación, se ha estudiado el modelamiento de la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico de pulpa simple de mango de las variedades Haden y Kent, así como de pulpa concentrada a 28°Brix. La metodología seguida ha consistido en obtener pulpa de mango maduro comercial entre 15 a 17°Brix, pasteurizar a 85°C/ 5 min y luego analizar las mediciones instrumentales de las variaciones de los parámetros de color; a\*, b\* y L\*, azúcares reductores, vitamina C, hidroximetilfurfural (HMF) e índice de formol a temperaturas de 85, 90, 95 y 98°C, y, tiempos de proceso térmico de entre 10 a 60 minutos para pulpa simple y entre 0 a 240 minutos para pulpa concentrada; asimismo, se ha evaluado el índice de consistencia (k), el índice de comportamiento al flujo (n), esfuerzo umbral y ruptura tixotrópica, estableciendo los reogramas característicos.

Los análisis de correlación han mostrado que los resultados obtenidos en este estudio se contrastan adecuadamente con los publicados por reconocidos investigadores del mundo, por cuanto muestran tendencias similares en la mayoría de los casos.

Como resultado más saltante, por la importancia comercial de la materia prima utilizada en esta investigación, se indica que la pulpa de mango pierde su color característico de forma permanente con la variación del tiempo y temperatura de proceso térmico, siguiendo una cinética de reacción de pardeamiento no enzimático de orden cero, factor que deberá tenerse presente en el proceso térmico industrial.

#### ABSTRACT

In the present investigation , we have studied the kinetics modeling of non-enzymatic browning reactions and the rheological behavior of simple pulp mango variety Haden and Kent , and the pulp concentrated to 28 ° Brix , the methodology consisted to obtain commercial mature mango pulp from 15 to 17 ° Brix , pasteurized at 85 ° C / 5 minutes and then analyze instrumental measurements of changes in the color parameters , a \*, b \* and L\*, reducing sugars , vitamin C , hydroxymethylfurfural (HMF ) and index of formaldehyde at temperatures of 85, 90 , 95 and 98 ° C , and thermal processing times of 10 to 60 minutes for simple pulp and between 0 to 240 minutes concentrated pulp , likewise , has been evaluated consistency coefficient (k), the flow behavior index (n), yield stress and thixotropic break , establishing characteristic rheograms .

Correlational analyzes have shown that the results obtained in this study are compared well with those published by leading researchers in the world; they show similar trends in most cases.

As most striking result, for the commercial importance of the raw material used in this investigation indicated that mango pulp, loses its color permanently with the variation of time and temperature of thermal process, following reaction kinetics nonenzymatic browning zero-order factor that must be considered in the thermal process industry.

### **CAPÍTULO I: Introducción**

#### 1.1.Realidad Problemática

Aun cuando las cifras publicadas por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (**FAO**, **2007**), muestran que el principal país productor de mango en el mundo es la India, con 11.500.000 toneladas métricas, equivalente a un 44,6 % de la producción mundial, seguida de China con un 12,7 % que equivale a 3.262.900 toneladas, América representada por México con un 6,4 % equivalente a 1.644.200 toneladas y Tailandia que ocupa el cuarto lugar con una cifra de 1.633.500 toneladas, equivalente al 6,3 % de la producción mundial al año 2002;América Latina, no deja de ser importante en este contexto del comercio exterior, pues según cifras mundiales reportado por (**PROM PERU, 2007**), el principal exportador de mango fresco es Brasil, en tanto que los principales importadores son Estados Unidos y Holanda.

En el Perú, las exportaciones de mango fresco han mantenido una trayectoria creciente en los últimos cinco años, de tal forma que durante el año 2011, por exportaciones de mango, los ingresos crecieron en 28.7 % más que en el año 2010, resaltándose asimismo, que entre finales del 2011 e inicios del 2012 el 70% de la producción nacional se ha destinado para exportación.

El mango peruano ofrece un alto potencial económico, debido a que su producción se realiza en un trópico seco, donde las lluvias son escasas, permitiendo que el cultivo se maneje con mayor facilidad respecto a otros países. Las variedades de mayor importancia que se cultivan en el Perú son el "criollo" de Chulucanas y el "chato" y "rosado" de Ica, que se destinan tanto para el mercado interno como para la producción de pulpa y jugos concentrados para exportación, destacando que dentro

de las variedades las que se exportan en estado fresco son el "Kent", "Haden", "Tommy Atkins" y "Edward".

Es importante resaltar el ranking de las principales frutas de exportación del Perú a los principales mercados de destino EE.UU. (53%), los Países Bajos (18%), Francia (11%) y España (7%), en donde el mango está ubicado en el primer lugar, destacando la variedad Kent por ser la de mayor exportación en fresco (82% del total). El precio FOB promedio del mango fresco peruano, después de haberse encontrado para el periodo 1998-2004 en valores inferiores a US\$ 2, se ha ubicado actualmente en el intervalo entre US\$ 2 y US\$ 4 por caja de 4 kg, obteniéndose en el año 2011 la mejor cotización en Francia, donde el costo de la caja de 4 kg alcanzó en promedio los US\$ 5,14.

En este marco de comportamiento de las relaciones comerciales del Perú con el mundo, se ubica el problema de un excedente no exportable de mango fresco, que es destinado en un 60% al consumo nacional en fresco y entre 20 a 25% a la exportación en pulpa simple o concentrada y congelada. Es aquí en donde el tema del manejo de los parámetros de la cinética de degradación de la calidad organoléptica y nutricional en el proceso y almacenaje de la pulpa de mango, se convierte en el problema central del presente estudio.

La temática referida al modelamiento de la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico, en el procesado térmico de pulpas y jugos de fruta, tienen referentes muy antiguos; sin embargo, cobra importancia científica cuando al revisar el estado en que se encuentran estos estudios desde la década del 90 hasta el año 2012, se encuentra que los modelos matemáticos que se han definido son en su mayoría para zumos o jugos filtrados y muy específicas por la naturaleza de la composición del material estudiado, hecho que permite continuar ampliando la discusión de los modelamientos cinéticos en materiales cuya composición no es un líquido claro sino una suspensión, como es el caso de las pulpas. Todo ello, adicionado a la importancia comercial de la pulpa de mango, genera la necesidad de estudiar el caso de la pulpa de mango Haden y Kent, por su marcada importancia comercial a nivel internacional, tanto en fresco como en pulpa simple y concentrada.

El concepto de cinética química, definida como el estudio de la velocidad de las reacciones, es un tema que ha sido estudiado de manera permanente, por la importancia que ésta tiene para la dinámica de evaluación de los procesos de degradación de los conceptos de calidad organoléptica y nutricional de los alimentos como son las frutas, que, por la complejidad de elementos de su constitución orgánica, están dispuestas a responder positiva o negativamente frente a la acción física como la temperatura en el proceso de manufactura y físico química como la concentración por saturación con solutos o por concentración por eliminación del agua.

Entre los parámetros cinéticos que orientan a visualizar los niveles de deterioro de la calidad organoléptica y nutricional de las frutas y pulpas de fruta, cuyos estudios han sido realizados por renombrados investigadores desde la década del 70 hasta la actualidad, destacan el color, que amparado en el modelo principal de la diferencia de color  $\Delta E = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$ , ha sido estudiado y validado en diversos frutos; sin embargo, no se ha encontrado para el caso específico de pulpa de mango por lo menos en los últimos 10 años, período en el que destaca la agroindustria del mango. Igual resultado se ha encontrado para el caso de la cinética de degradación de vitamina C, la variación del contenido de azúcares reductores como indicador del

deterioro de la sacarosa, la cinética de los niveles de generación de 5hidroximetilfurfural (HMF) como resultado de las reacciones de Maillard, que, fundamentalmente, confiere al producto final una coloración oscura englobada bajo el término de pardeamiento no enzimático.

La reología o ciencia de la deformación de la materia, se ocupa preferentemente de la deformación de los cuerpos aparentemente continuos y coherentes, justifica su accionar por cuanto permite conocer la estructura de los cuerpos fluidos y sólidos que facilitan dimensionar correctamente los equipos para su transporte durante el proceso. Ampliar el estudio de esta temática en la presente investigación, no hará más que continuar alimentando la validez de las teorías que configuran los diagramas reológicos para la ingeniería del diseño para el manejo continuo de pulpas simples y concentradas. La dinámica del avance de los estudios en la ciencia de la reología muestra que a partir de la década del 90 hasta la actualidad se ha venido aportando con parámetros reológicos para fluidos del tipo Newtoniano sean éstos de baja o alta viscosidad, son muy pocos los aportes en pulpas simples y concentradas de fruta, razón fundamental que apertura la necesidad del aporte científico que se propone hacer en la presente investigación.

#### 1.2. Estado del arte del tema de investigación

Se aborda el tema del estado del arte de la presente investigación, partiendo de la concepción fundamental de dar respuesta teórica basado en los antecedentes científicos que la realidad problemática requiere y que se expresa en la necesidad de validar los modelos cinéticos teóricos que perfilan los niveles de deterioro de las características organolépticas y nutricionales de la pulpa de mango, específicamente

de la de mango Haden y Kent, considerando como punto de partida el potencial comercial y las cualidades físico-químicas y organolépticas de esta materia prima.

Es importante aclarar que este estado del arte se apoya en la sistematización cronológica de resultados de investigaciones desarrolladas en zumos o jugos clarificados y pulpas de fruta desde 1988 hasta la actualidad, auncuando ninguna de ellas se refiere a trabajos en pulpa de mango, permiten consolidar la idea central de un comportamiento no igual pero posiblemente similar para el caso de esta materia prima.

En la búsqueda de aportar a la teoría fundamental del pardeamiento no enzimático que (Berk y Braverman, 1958) habían definido al estudiar el pardeamiento no enzimático en la concentración de cítricos, y, fundamentado en aquello que (Braverman, 1980), en su libro Introducción a la Bioquímica de los Alimentos sostiene; "Además del oscurecimiento de los productos frutícolas debido a las enzimas, durante el tratamiento y almacenamiento ocurren, muy a menudo, numerosos fenómenos de pardeamiento, de naturaleza exclusivamente química", "No existe duda de que en los alimentos como son las frutas, que son sistemas muy complejos sucedan con frecuencia combinaciones de reacción de Maillard o condensación de melanoidinas, la oxidación del ácido ascórbico y la generación del aldehído activo o hidroximetil furfural (HMF), que al ocasionar variación de sus colores característicos a tonalidades oscuras, se convierten en los principales indicadores del deterioro de las características nutricionales y organolépticas de este tipo de alimentos". En este marco se encuentra el estudio teórico de la aplicación de los modelos cinéticos en las reacciones de pardeamiento no enzimático de zumos de fruta, presentado por (González et al., 1988), que al mostrar una descripción y análisis de los modelos cinéticos a utilizar en la determinación de la velocidad de formación de color y los factores que influyen en ésta, configura la base más sólida para abordar el tema de pardeamiento no enzimático en el proceso de manufactura tanto de zumos como de pulpas de frutas. Tiene importancia capital para el sustento teórico de la presente investigación, cuando los autores en sus conclusiones destacan con precisión, que si las cinéticas de pardeamiento no enzimático no dependen de la concentración de los componentes reaccionantes que ocasionan la aparición de los compuestos poliméricos coloreados, tendrán un comportamiento de orden cero; es decir la variación de la absorbancia del zumo con el tiempo es constante;

$$dA/dt = kp_0 \rightarrow$$
 (1)

ó  $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 + \mathbf{k} \mathbf{p}_0 * \mathbf{t}$  → (2)

en la que **A** es la absorbancia aun tiempo dado,  $A_0$  la absorbancia inicial del zumo, **t** el tiempo y  $\mathbf{kp}_0$  la constante de orden cero, concordando con los autores que la relación  $\mathbf{A}/\mathbf{A}_0$  corresponde a la medida de la variación del color con respecto al color inicial o de partida, determinado antes de iniciar el proceso de manufactura, resultando que:

 $A/A_0 = 1 + (\mathbf{kp}_0 / A_0)^* \mathbf{t} \rightarrow (3)$  en la que al ser  $\mathbf{Kp}_0 = \mathbf{kp}_0 / A_0 \rightarrow (4)$ , indica que la variación del color del zumo debida a las reacciones de pardeamiento no enzimático es directamente proporcional a una constante  $\mathbf{Kp}_0$  y al tiempo de reacción.

En el caso que la velocidad de formación de color en el zumo sea proporcional a su absorbancia, es decir, que dependa de la concentración de compuestos que dan color a la muestra, la cinética del pardeamiento no enzimático es de primer orden;

$$dA/dA_t = kp_1 * A \rightarrow (5) \quad \acute{o} \quad A = A_0 \exp(kp_1 * t) \rightarrow (6)$$

en donde  $\mathbf{kp_1}$  es la constante de velocidad de reacción de primer orden, siendo la relación de medida de la variación del color  $A/A_0 = \exp(\mathbf{kp_1} * \mathbf{t}) \rightarrow$  (7)

Los temas de investigación cuyos resultados se adicionan al sustento de la concepción principal asumida en los párrafos anteriores de esta teorización, no hacen más que corroborarla, dando parámetros a los modelos teóricos que fundamentalmente diseñan la tendencia supuesta de la cinética de pardeamiento no enzimático, tal como se observa en los resultados de la investigación, pardeamiento no enzimático de zumo concentrado de melocotón, desarrollado por (**González** *et al.*, **1988**),que al estudiar el comportamiento cinético en el intervalo de temperatura de concentración de 50° a 90°C, obtienen una reacción de pardeamiento no enzimático ro enzimático de velocidad de reacción de pardeamiento no enzimático de la constante de velocidad de reacción de pardeamiento no enzimático con la temperatura es;

$$k_1 = 2.7 * 10^9 \exp(8685/T) \rightarrow$$
 (8)

en la que **k\_1es** min<sup>-1</sup> y **T** es la temperatura absoluta (K),no dejando de referir que a temperaturas de 50° y 60°C se torna difícil diferenciar entre una cinética de primer orden con la de orden cero.

En el estudio del efecto de la temperatura en la cinética de pardeamiento no enzimático en zumos clarificados de pera con diferente contenido en sólidos solubles, desarrollado por (**Ibarz** *et al.*, **1989b**), al evaluar la velocidad de pardeamiento no enzimático a temperaturas de 50°, 60°, 70°, 80° y 90°C, a un nivel de probabilidad del 99%, determinan que en los concentrados de zumos de frutas, las reacciones de

variación del color ocurren con el tiempo pudiendo describirse óptimamente por un modelo cinético de orden cero o de primer orden, mientras que el análisis de correlación de los valores de las constantes cinéticas a distintas temperaturas a través del modelo de Arrhenius también corresponden a cinéticas de cero y primer orden. Sin embargo, para los autores con los que concordamos plenamente, la actividad de agua del zumo afecta la cinética regular de pardeamiento no enzimático, por cuanto los parámetros de la ecuación de Arrhenius crecen con el incremento de la actividad

$$E_a = K' \exp(b^* a_w), K_o = K' \exp(b^* a_w) \rightarrow (9)$$

que a pesar de no tener resultados significativos para cinéticas de orden cero, son tan importantes para las cinéticas de primer orden. Los resultados de la investigación, cinética de pardeamiento no enzimático de concentrado de zumo de pera almacenado a diferentes temperaturas, reportado por (**Ibarz** *et al.*, **1989a**), al referir que el desarrollo del color con el tiempo muestra una cinética cuyo comportamiento corresponde a la ley potencial:

$$dA/dt = K (A)^{\eta} \rightarrow$$
(10)

en la que **A** es una medida del color, **t** el tiempo, **K** la constante cinética de la reacción y  $\eta$  el orden de reacción, reafirma la concepción teórica de la necesidad de definir para  $\eta$  la correlación de correspondencia óptima entre la ocurrencia del cambio y el factor tiempo de permanencia en almacenamiento, indicando que a temperaturas de 50° y 37°C el modelamiento cinético de primer orden describe mejor el pardeamiento no enzimático que se produce en los zumos de pera concentrados, y,

a bajas temperaturas de almacenamiento (entorno a 5° C) tanto la cinética de orden cero como la de primer orden son apropiados para describir tal comportamiento, permitiendo justificar la intensidad de las velocidades con que ocurren las reacciones de pardeamiento con respecto al tiempo de permanencia bajo las condiciones ambientales de almacenaje.

Por otro lado (Ibarz et al., 1989), al desarrollar la investigación; cinéticas deformación de hidroximetilfurfural (HMF) en concentrado de zumo de pera almacenado a diferentes temperaturas, consolida la concepción de que la presencia de este aldehído activo, es otra de las vías de evaluación del pardeamiento no enzimático. La ruta de formación mayoritaria de este aldehído activo es la reacción de Maillard que se caracteriza fundamentalmente por la aparición de color por pardeamiento no enzimático en los zumos concentrados de manzana y pera durante el almacenamiento, sostienen además los autores, que el proceso se inicia con la condensación entre los grupos carbonilo de azúcares reductores y los aminos libres de aminoácidos, formándose una glicosilamina-N-sustituida que rápidamente se reestructura a una cetosamina (compuesto de Amadori), prosiguiendo el mecanismo a través de deshidrataciones catalizadas por los ácidos, llegando a la formación de HMF. Asimismo, para los autores de esta investigación, la deshidratación ácida de hexosas para formar HMF está catalizada precisamente por MHF, que conlleva a una reacción auto catalítico de segundo orden. Con base en esta concepción teórica, los investigadores, con el objeto de evaluar la cinética de formación de HMF en concentrados de zumo de pera, midieron la variación de HMF con el tiempo de almacenamiento a cuatro temperaturas distintas; 4°, 37°, 50° C y temperatura ambiente (25,6° C <sub>DS=2,25</sub>), concluyendo que la concentración de HMF varía con el tiempo de almacenamiento para las cuatro temperaturas ensayadas, agregan además

que la cantidad de HMF crece con el incremento de la temperatura, en tanto que la velocidad de reacción aumenta cuando la temperatura crece, sostienen también, que al ajustar los resultados experimentales a los modelos;

$$C_F = (1/(1/C_o) + B * e^{-K^*t}) \rightarrow (11)$$

$$\mathbf{B} = (\mathbf{C}_{\mathrm{o}} - \mathbf{C}^{\mathrm{o}}_{\mathrm{F}}) / (\mathbf{C}^{\mathrm{o}}_{\mathrm{F}} - \mathbf{C}_{\mathrm{o}}) \rightarrow$$
(12)

$$\mathbf{K} = \mathbf{C}_{\mathrm{o}} \ast \mathbf{k} \to \tag{13}$$

$$C_F = C^o{}_F * \exp(K^*t) \rightarrow$$
(14)

Para determinar las constantes cinéticas de formación de HMF para 37°C, 50°C y temperatura ambiente, observaron que a lo largo de todo el proceso de almacenamiento, las concentraciones de glucosa y fructosa, no sufren variación apreciable, siendo sus valores medios de  $23,06_{DS=1,29}$  y  $29,52_{DS=1,56}$  g/L respectivamente, en tanto que la concentración de HMF es despreciable, siendo: Co = C<sub>H</sub> = 0,292 moles de hexosa.

C<sub>F</sub> = Concentración de HMF

C<sub>o</sub> = Concentración global de HMF en cualquier instante

 $C^{o}_{F}$  = Concentración inicial de HMF

C<sub>H</sub> = Concentración de hexosa

Finalmente, refieren que los valores de las constantes cinéticas para los modelos, auto catalítico de segundo orden y exponencial, ensayados en la presente investigación,

tanto en el ajuste como en los estimados de los parámetros resultan significativos en un nivel de probabilidad del 95 %.

Al investigar la evolución del color, por efecto de la temperatura, en pulpa de ciruela, melocotón y albaricoque, tratadas térmicamente a 60°, 70°, 80°, 90° y 97°C de temperatura, (**Remacha** *et al.*, **1992**),sostienen que el pardeamiento no enzimático se puede evaluar por la variación del color  $\Delta E^*$ , previa medición de los parámetros L<sup>\*</sup>, a<sup>\*</sup> y b<sup>\*</sup>, resaltando que los valores de las constantes cinéticas de orden cero son mayores a medida que aumenta la temperatura, siendo también más rápida la reacción de Maillard cuanto más alta es la temperatura. Asimismo, al comparar las constantes de orden cero y primer orden, encontraron que este último muestra constantes ligeramente superiores, sin embargo concluyen que la variación de la  $\Delta E^*$  puede ser descrita mediante una cinética de orden cero:

$$\Delta E^* = (\Delta E^*)_0 - k^* t \rightarrow \tag{15}$$

Aun cuando, según los resultados experimentales, la cinética de orden cero posee mejor nivel de correlación para las pulpas de albaricoque y melocotón, en tanto que para el caso de la ciruela, al encontrar una  $E_a$  relativamente baja y un coeficiente de correlación alta no permite precisarlo.

En su momento (**Ibarz et al., 1993**),al evaluar el efecto de altas temperaturas(100°C, 102°C, 104°C, 106°C y 108°C) en el pardeamiento no enzimático y la formación de HMF en jugo clarificado de melocotón de 64,5° Brix, y en muestras diluidas de 15°, 30°, 45° y 55° Brix, reportan que la variación de las constantes cinéticas de pardeamiento con la temperatura se ajustan al modelo exponencial tipo ecuación de Arrhenius:

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}^* \exp\left(\mathbf{E}_{\mathbf{a}}/\mathbf{R}\mathbf{T}\right) \rightarrow \tag{16}$$

Mientras que la variación de la energía de activación  $(E_a)$  y el factor de frecuencia  $(K^*)$ , para una cinética de primer orden depende del contenido de sólidos solubles.

En lo que respecta al cálculo de las constantes cinéticas de pardeamiento, considerando los niveles de concentración de sólidos solubles expresados en °Brix y temperatura, los autores indican que la variación de las constantes se ajustan óptimamente mediante una regresión lineal múltiple a una ecuación exponencial:

$$K_1 = a_1 \operatorname{*exp} (b_1 \operatorname{*} C + E_a/RT) \rightarrow$$

(17)

correspondiente a una cinética de pardeamiento de primer orden, pudiéndose de esta manera definir el cálculo de las constantes cinéticas de formación de HMF para un nivel de concentración en sólidos solubles y temperatura determinados.

Las investigaciones esbozadas hasta este nivel de esta historia del arte, se constituyen en la base fundamental de caracterización de los parámetros a tener en cuenta, para el modelamiento de la cinética de reacciones de pardeamiento no enzimático en el procesado térmico de pulpa de fruta; sin embargo, se considera que es importante tener en cuenta el número de reportes científicos que se refieran a temas similares o iguales al estudio central de la presente investigación. En ese camino de búsqueda, se han encontrado otros resultados de investigaciones, que si bien no corresponden a la materia prima en estudio, permiten consolidar la importancia científica del tema y sobre todo corroboran y validan la metodología utilizada para las determinaciones experimentales. En este sentido se encuentra a (**Ibarz et al., 1995**), que al estudiar la cinética de pardeamiento no enzimático de zumos clarificados de dos variedades de manzana (Granny Smith y Jonagold) con diferentes contenidos de sólidos solubles y sometidas a temperaturas de 60°, 70°, 80°, 85°, 90° y 95° C, y, ensayando distintos modelos, obtienen los mejores ajustes con el modelo que describe la cinética de orden cero. El efecto de la temperatura sobre las constantes cinéticas de pardeamiento lo determinan mediante ecuaciones del tipo Arrhenius:

$$k = K_0 \exp(E_a/RT) \rightarrow$$
(18)

mientras que el efecto del contenido en sólidos solubles sobre los parámetros de la ecuación de Arrhenius lo hacen mediante ecuaciones del tipo potencial:

$$E_a = aC^b \rightarrow \tag{19}$$

$$\mathbf{K}_{\mathrm{o}} = \mathbf{a}\mathbf{C}^{\mathrm{b}} \longrightarrow \tag{20}$$

Terminan aclarando que, tanto el ajuste como los valores estimados de los parámetros, resultan significativos para un nivel de probabilidad estadística de 95 %. Al investigar la evolución del color, azúcares y HMF en el tratamiento térmico de zumo de manzana, (Garza et al., 1996) demuestran que resulta difícil aseverar si es el modelo cinético de orden cero o de primer orden, el que expresa adecuadamente la cinética de la variación del color; sin embargo, indican que los coeficientes de correlación del modelo cinético de primer orden son ligeramente superiores que los de orden cero para la mayoría de las variaciones de temperatura estudiadas. En cuanto a las constantes cinéticas de pardeamiento, los autores encuentran que incrementan con la temperatura, confirmando que un aumento en la temperatura de tratamiento favorece el proceso de pardeamiento no enzimático. En cuanto a la evolución de los azúcares (fructosa, glucosa y sacarosa) y del HMF, refieren que mostraron una

dependencia directa de la temperatura de tratamiento, aun cuando indican que, para todas las variaciones de temperatura estudiadas, la glucosa y la fructosa no presentan una tendencia definida respecto a su variación con el tiempo y temperatura de tratamiento, aduciendo que puede deberse a que si bien desaparecen a través de las reacciones de Maillard, aparecen por la hidrólisis de la sacarosa, en tanto que la sacarosa disminuye de forma ininterrumpida con el tiempo y temperatura. Para la evolución del HMF, ensayaron las cinéticas de primer orden y otro auto catalítico de segundo orden:

$$C_F = C_F^{\circ} \exp(k_1 * t) \to$$
(21)

$$C_F = (1/(1/C_o) + B \exp(-k_2 *t)) \rightarrow$$
 (22)

Finalmente, mencionan que respecto al efecto de la temperatura sobre las constantes de velocidad de pardeamiento no enzimático la ecuación del tipo Arrhenius resulta ser apropiada al encontrar coeficientes de correlación superiores al 91.6%.

Al estudiar el efecto del tratamiento térmico a tres niveles de temperatura (90°C, 80°C y 70°C) sobre zumos clarificados de tres variedades de pera (Alexandrine, Douillard y Flor de invierno), con diferente contenido de sólidos solubles (52°, 62° y 72° Brix), (**Ibarz** *et al.*, **1997**), determinan que la cinética de pardeamiento de los zumos es de orden cero, en tanto que para la aparición de HMF y la desaparición de los aminoácidos tienen una cinética de primer orden.

Al investigar el efecto de los tratamientos térmicos a 80°C, 85°C, 90°C, 95°C y 98°C, sobre un zumo clarificado y despectinizado de pera con 11° Brix, considerando; la evolución de diferentes parámetros colorimétricos (absorbancia relativa a 420 nm, diferencia de color, diferencia de croma y parámetros CIELAB), la evolución de las

hexosas (glucosa y fructosa) y la desaparición de sacarosa y formación de 5hidroximetilfurfural, (**Ibarz** *et al.*, **1998**),determinan la velocidad de pardeamiento no enzimático haciendo uso de los modelos cinéticos de cero y primer orden, mientras que para cuantificar el efecto de la temperatura sobre las constantes cinéticas de velocidad de pardeamiento no enzimático utilizaron adecuadamente la ecuación tipo Arrhenius. En lo referente a la evolución del color mostraron que, a pesar de que las cinéticas de cero y primer orden describen adecuadamente esta evolución, resulta mejor el de primer orden, por encontrarse que los coeficientes de regresión son relativamente superiores. También sostienen que la variación de la luminosidad con el tiempo de tratamiento térmico disminuye, ajustándose de modo adecuado a una cinética de primer orden;

$$(L/L_o = \exp(k_{p1} * t)) \rightarrow$$
(23)

Respecto al parámetro colorimétrico  $\mathbf{a}^*$ , indican que este valor muestra las tonalidades verde y roja para el intervalo de  $-\mathbf{a}^* \mathbf{y} + \mathbf{a}^*$ , respectivamente; mientras que el parámetro b<sup>\*</sup> muestra tonalidades azul y amarillo para  $-\mathbf{b}^*$  y b<sup>\*</sup>, respectivamente. Asimismo, reportan que determinaron el valor inicial de a<sup>\*</sup> de - 0,73 con tendencia a ir en aumento hacia valores más positivos, pero sin llegar al cero, mientras que el parámetro b<sup>\*</sup> parte de un valor inicial de 20,68 y también tiende a valores mayores. Refieren también, que el cálculo de la diferencia de color lo realizaron a partir de los parámetros L<sup>\*</sup>, a<sup>\*</sup> y b<sup>\*</sup>en la ecuación de Hunter-Scotfield;

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \rightarrow (24)$$

obteniendo que el modelo cinético de orden cero es el que mejor ajuste tiene para los datos experimentales. En cuanto a la evolución de azúcares y HMF, manifiestan que
no observaron una tendencia clara en la evolución de hexosas, pudiendo ser debido al hecho de que las hexosas desaparecen del medio de reacción a través de las reacciones de Maillard, caramelización y formación de HMF, apareciendo en el zumo debido a la hidrólisis de la sacarosa, mientras que la sacarosa desaparece del medio de reacción, siendo más pronunciada a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, ajustándose esta desaparición adecuadamente a un modelo cinético de primer orden con un nivel de probabilidad del 95%.

Al evaluar la evolución específica de HMF, observaron que la aparición de HMF es constante y mucho más pronunciada cuando las temperaturas de tratamiento son más elevadas, reportando para dicho trabajo que el contenido inicial de hexosas es de 0,4672 mol/L, mientras que el de HMF es de 4,5x 10<sup>-4</sup> mol/L, sensiblemente inferior al de hexosas, concluyendo que el modelo cinético de pseudo-primer orden es el que describe de modo adecuado la cinética de formación de HMF con el tiempo de tratamiento.

Al evaluar y modelar cinéticamente los efectos del tratamiento térmico a temperaturas de 80°C, 85°C, 90°C, 95°C y 98°C, sobre cremogenado de naranja con niveles de sólidos solubles de 20°, 30° y 40° Brix, (Garza et al., 2001), reportan que la degradación del ácido ascórbico corresponden a cinéticas de primer y segundo orden, en tanto que la formación de 5-hidroximetilfurfural (HMF) corresponde a una cinética de primer orden y una auto catalítica de segundo orden. Manifiestan además, que la sacarosa se hidroliza ajustándose a una cinética de primer orden, mientras que para los azúcares reductores, fructosa y glucosa, no lograron definir un modelo cinético que describa adecuadamente su evolución.

36

Dicen los autores, para el caso del ácido ascórbico, que las energías de activación se incrementan con la concentración de sólidos solubles, obteniéndose valores de 105 kJ/mol a 20° Brix y de 156 kJ/mol a 40° Brix, para una cinética de primer orden, mientras que para 5-hidroximetilfurfural, las energías de activación disminuyen al incrementarse la concentración de sólidos solubles encontrándose para una cinética auto catalítico, valores de 108 kJ/mol a 20° Brix y 58 kJ/mol a 40° Brix, de igual forma las energías de activación para la sacarosa presentan también una tendencia a disminuir al incrementarse la concentración, con valores de 82 kJ/mol a 20° Brix y 74 kJ/mol a 40°Brix.

Los estudios efectuados para establecer un modelo cinético de formación del color oscuro, realizado por (**Ibarz** *et al.*, **2001**), conducen a la propuesta de un mecanismo en dos etapas: una primera etapa de formación de color de orden cero, y una segunda de destrucción de orden uno. Los factores más importantes que influyen sobre la velocidad de las reacciones de Maillard son: la temperatura, la concentración de monosacáridos y aminoácidos, la actividad del agua y el pH.

Los estudios del efecto de la temperatura de almacenamiento y la concentración de sólidos solubles en °Brix en el pardeamiento no enzimático de jugo concentrado de melocotón, realizado por (**Buedo** *et al.*, **2001**), muestran que los resultados de pardeamiento encontrados, comparado con datos correspondientes a otros zumos de fruta almacenada a 37° C, es relativamente superior, en tanto que las muestras almacenadas a 3, 15 y 30° C con una concentración de sólidos solubles en el intervalo de 12° a 89° Brix, corresponden a una cinética de pardeamiento no enzimático que satisfactoriamente puede ser ajustada a un modelo parabólico. Asimismo, refieren que la tasa máxima de pardeamiento fue hallada a altas concentraciones de sólidos solubles, en tanto que la disminución de la temperatura de almacenamiento provocó

el descenso de la máxima tasa hacia las concentraciones más bajas, probablemente debido al efecto que la viscosidad ejerce sobre la movilidad de las especies reactantes que intervienen en la reacción, mientras que la tasa de pardeamiento por efecto de la temperatura ha seguido la tendencia de la ecuación del tipo Arrhenius.

Finalmente, los autores determinaron que el jugo concentrado de melocotón almacenado a 3º C no sufrió cambios de color, sugiriendo que es una buena opción de almacenamiento en lugar de -20º C adoptadas por algunos fabricantes.

Los resultados de investigar la cinética de pardeamiento no enzimático de jugos concentrados de manzana a 65°, 70° y 75° Brix, de las variedades Golden Delicious y Amasya, almacenados a 5°, 20° y 37° C, y 37°, 50° y 65° C, realizado por (**Selen and Karadeniz, 2002**), indican que al medir el desarrollo del color por el índice de oscurecimiento a A<sub>420</sub> y el sistema CIE-LAB, el nivel de pardeamiento de todos los concentrados de jugo de manzana, muestran un incremento de reacción con una cinética de orden cero, mientras que las energías de activación de los concentrados entre 65° a 75° Brix de la variedades Golden y Amasya variaron desde 21,4 kcal/mol hasta 21 kcal/mol y de 33,7 kcal/mol hasta 32,5 kcal/mol, respectivamente. Finalmente, los autores hacen notar que la influencia de la concentración de los sólidos solubles en la velocidad de pardeamiento fue insignificante, en tanto que la concentrado de manzana de la variedad Golden y entre 0,52 mg/kg y 190 mg/kg para el caso de la variedad Amasya.

Por su parte (**Chutintrasri and Noomhorm, 2005**), al estudiar la cinética de degradación de color de puré de piña durante el tratamiento térmico entre 70° y 110° C, con la finalidad de cubrir el intervalo de temperaturas que se utilizan en el

precalentamiento y la esterilización aséptica de puré comercial de piña, determinaron que los cambios de color asociados a los efectos del tratamiento térmico, fueron evaluados mediante el colorímetro Hunter (**L**, **a**, **b**, la diferencia de color total  $\Delta E$ ) y el índice de pardeamiento por medio de la absorbancia a 420nm. Además refieren los autores, la variación de los parámetros calorimétricos **L** y **b** se ajustan adecuadamente a un modelo cinético de primer orden, mientras que  $\Delta E$ , valor "**a**" y el índice de pardeamiento se ajustan al modelo cinético de orden cero, mientras que la constante de velocidad relacionada con la temperatura, se ajusta a la ecuación del tipo Arrhenius.

Asimismo, reportan que los resultados sugieren que la  $\Delta E$  y la mayor fluidez del puré, por efecto de la energía de activación, son las medidas más sensibles a los cambios de color y consistencia en el intervalo de temperaturas de 70° – 90° C y 95° -110° C, respectivamente.

Al investigar la cinética del pardeamiento no enzimático de jugo concentrado de manzana a diferentes niveles (entre 0,74 - 0,99) de actividad de agua (a<sub>w</sub>) y tratadas a temperaturas de 60°, 70°, 80° y 90° C, (**Vaikousi** *et al.*, **2007**)determinan que el análisis de regresión revela que entre las cinéticas de orden cero, primer orden, Weibull, logístico y parabólico, el modelo logístico es el más adecuado para describir el pardeamiento no enzimático del jugo de manzana, resaltan también que tanto la actividad de agua como la temperatura de procesamiento, tienen una influencia significativa sobre la cinética de oscurecimiento del jugo de manzana.

Al estudiar el efecto del tratamiento térmico en el cambio de color del jugo clarificado de marañón, sometida a temperaturas de entre 88° y 121°C, (Leandro *et al.,* 2007), refieren que resulta apropiado evaluar el cambio en color a través de los

parámetros calorimétricos como reflectancia, espectro, diferencia de color y CIELAB, mientras que la medida de la variación en ácido ascórbico, 5hidroximetilfurfural y contenido de azúcar, permiten evaluar el pardeamiento no enzimático. Asimismo, indican que durante la investigación el jugo fue afectado mayormente por la degradación del ácido ascórbico, por cuanto el contenido de azúcar remanente es constante durante el tratamiento térmico, por lo tanto, no influye en el pardeamiento no enzimático. Mencionan además, que al evaluar el efecto de la temperatura sobre las constantes cinéticas, encontraron que la ecuación tipo Arrhenius es el apropiado.

Al investigar el pardeamiento no enzimático de un zumo de manzana calentada a 95°C durante 30 y 60 min, y almacenada por 6 días, utilizando la fluorescencia como metodología de detección, (**Dazhou** *et al.*, **2008**),demostraron que el análisis multivariante es adecuado para evaluar las relaciones de los espectros de emisión de fluorescencia con los indicadores comunes, resultando que, por ejemplo, para la predicción del índice de pardeamiento no enzimático (NEBI), parámetro colorimétrico (b<sup>\*</sup>) y el hidroximetilfurfural (HMF), los coeficientes de correlación se ubican por encima de 0,8. Sostienen también que los análisis espectrofotométricos de los productos fluorescentes nuevos, formados en el proceso, como el HMF, proporcionan un enfoque viable para controlar la ocurrencia del pardeamiento no enzimático del jugo.

En lo referente al <u>comportamiento reológico</u> de jugos y pulpas de fruta, la revisión sistemática de las investigaciones relacionadas con el tema de la presente investigación, han permitido delinear los siguientes resultados:

40

El resultado de la investigación, para el comportamiento reológico del zumo de manzana despectinizado a elevadas concentraciones (69.5°, 65° y 60° Brix) y bajas temperaturas (0° a 10°C), desarrollado por (**Ibarz** *et al*, **1989**), indica ausencia de tixotropía, determinando que el valor del índice de comportamiento al flujo (*n*) es muy cercano a la unidad, hecho que permite caracterizar a este fluido como de comportamiento Newtoniano; asimismo, el estudio muestra que para la expresión del efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del flujo de estos fluidos alimentarios, puede ser utilizada la relación tipo Arrhenius como satisfactoria para definir la variación de la viscosidad ( $\eta$ ) con la temperatura:

$$\eta = K_o * \exp(E_a / RT) \rightarrow$$
(25)

en la que:

E<sub>a</sub> = Energía de activación del flujo

R = Constante de los gases

T = Temperatura absoluta en K

 $K_o = Constante o factor de frecuencia$ 

El estudio de las propiedades reológicas del jugo clarificado de pera concentrados a 40°, 45°, 50°, 55°, 60°, 65° y 71° Brix, realizado por (**Ibarz** *et al.*, **1989**), muestra que el cambio de la viscosidad con la temperatura puede ser descrito satisfactoriamente por la ecuación (24), en tanto que el efecto de la concentración lo describe satisfactoriamente la ecuación del tipo exponencial:

$$\eta = K_1 \exp (AC + BC^2) \rightarrow$$
(26)

endone  $K_1$ , A y B son constantes, mientras que C es la concentración en °Brix; asimismo, reportan que el efecto combinado de la temperatura y la concentración para este caso específico, es descrito por el modelo exponencial siguiente:

$$\eta = K_2 \exp\left((E_a/RT) + K_3C + K_4C^2\right) \rightarrow$$
(27)

que al mostrar tanto para el ajuste como para los estimados de las constantes una significación del 95 % de probabilidad confirman su uso en esta investigación.

(**Ibarz** *et al*, **1991**), al publicar los resultados de la investigación, **Reology of clarified fruit juices I: Peach juices**, determinan que el efecto de la temperatura sobre la variación de la viscosidad lo describe óptimamente el modelo tipo Arrhenius (ecuación 24), en tanto que el efecto de la concentración de sólidos solubles, puede ser descrito por dos modelos matemáticos, siendo la primera del tipo potencial:

$$\eta = \mathbf{K}_1(\mathbf{C})^{\mathbf{A}_1} \rightarrow \tag{28}$$

y la segunda de tipo exponencial:

$$\eta = K_2 \exp(A_2 C) \rightarrow$$
(29)

donde:  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $A_1$  y  $A_2$  son constantes, mientras que C es la concentración de sólidos solubles del jugo en °Brix; mientras que el estudio del efecto combinado de la temperatura y la concentración de sólidos solubles, sobre la variación de la viscosidad, reportan valores satisfactoriamente ajustados de  $E_a$  y  $K_0$  siguientes:

$$E_a = 1148 \exp(0.0346 \text{ C}) \rightarrow$$
 (r =0.997)  
(30)  
 $K_o = 6.46 \exp(-0.343 \text{ C}) \rightarrow$  (r =0.996)  
(31)

Del mismo modo, los resultados de la investigación, **Reology of clarified fruit juices II: blackcurrant juices,** realizado por(**Ibarz et al., 1991**), definen que el jugo despectinizado y clarificado de grosella negra se ajusta al modelo Newtoniano, resaltan también que el efecto de la temperatura sobre la variación de la viscosidad, se describe satisfactoriamente por el modelo cinético del tipo Arrhenius, encontrando que la energía de activación del flujo viscoso se ubica en el intervalo de 4.55 – 10.57 kcal/g-mol, con notoria dependencia de la concentración, en tanto que el efecto de la concentración, es descrito por dos ecuaciones, una correspondiente a la ley de la potencia y otra exponencial. Finalmente reportan el desarrollo de la viscosidad dinámica, siendo ésta:

$$\eta = 2.13 \times 10^{-5} (a_w)^{-17.6} \exp(3380/T) \rightarrow$$
 (32)

donde a<sub>w</sub> es la actividad de agua.

La investigación Rheology of concentrated peach and plum pulps, reportado por (**Ibarz** *et al.*, **1992**), refieren que al determinar diversos parámetros reológicos en muestras de pulpas concentradas de ciruela y melocotón (26.3 % y 34.2 % de concentración de sólidos solubles) y a intervalos de temperaturas de 30° a 55°C, observaron en ambas muestras una ligera tixotropía caracterizada por una cinética de

pseudo-primer orden, mientras que el comportamiento al flujo fue bien representado por el modelo de la potencia, resultando las muestras de melocotón con un mayor índice de consistencia, asociado al mayor contenido de sólidos solubles, fibras y pectinas, en tanto que el efecto de la temperatura es representado por una ecuación del tipo Arrhenius, siendo el valor de la energía de activación  $E_a$  de 4,4kJ/mol y 10,5 kJ/mol para ciruela y melocotón, respectivamente.

Asimismo, el resultado de la investigación Rheology of Clarified Jueces III: Orange Juices, publicado por (**Ibarz** *et al.*, **1993**), muestra que el comportamiento del jugo de naranja despectinizado y clarificado es Newtoniano, en tanto que el efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico, se describe con la ecuación del tipo Arrhenius, cuya energía de activación se encuentra en el intervalo de 4,23kcal/mol – 9,59 kcal/mol con dependencia de la concentración de sólidos solubles. Indican también que el efecto de la concentración de sólidos solubles sobre el comportamiento reológico, es descrito por una ecuación de la ley de potencia y una exponencial, concluyendo que la viscosidad dinámica del jugo de naranja despectinizado y clarificado depende de la temperatura y la actividad de agua, habiendo obtenido la siguiente ecuación:

$$\eta = 1.03 \times 10^{-4} (a_w)^{-19.9} \exp(3065/T) \rightarrow$$
(33)

Los resultados de la investigación, Thixotropic Behaviour of Concentrated Fruit Pulps, desarrollado por(**Lozano e Ibarz, 1993**),indican que el comportamiento tixotrópico de una muestra de pulpa de melocotón, a concentraciones de sólidos solubles de 26°, 30° y 34.2° Brix, fue medido en un reómetro de cono y plato, determinando que el tiempo de evolución del esfuerzo de corte a una velocidad de deformación (dv/dy) de 1,0 s<sup>-1</sup> fue aceptablemente representado por una cinética de primer orden, en tanto que el equilibrio final del esfuerzo de corte está relacionado linealmente con el incremento de los sólidos solubles. Refieren además, que observaron diferencias considerables entre los parámetros tixotrópicos al comparar muestras de pulpas de melocotón y ciruela a las mismas concentraciones de sólidos solubles, pectina y niveles de fibra, atribuyendo que la diferencia encontrada entre los comportamientos tixotrópicos de estas dos pulpas se debe a la estructura microscópica de las muestras.

Al evaluar el comportamiento reológico de jugo de kiwi con concentraciones de 22.5° a 63,0°Brix y a temperaturas de 4° hasta 70°C, (**Ibarz et al., 1994**),reportan que a concentraciones por debajo de 55,7° Brix, el comportamiento se ajusta al modelo de la ley de la potencia, mientras que a concentraciones por encima de 55,7°Brix, corresponde a la ecuación de Herschel-Bulkley. Indican además, que los valores máximos y mínimos del índice de consistencia se ubican entre los valores de 62225 y 16 mPa.s<sup>n</sup>, en tanto que el esfuerzo a concentraciones de 55.7°Brix, tienen crecimientos de 5 a 11Pa y de 19 a 53 Pa, respectivamente, siguiendo una correlación óptima para una ecuación lineal. Finalmente, resaltan que las energías de activación de Arrhenius, se ubican en el rango de 28,97 hasta 33.89 kJ/mol, mientras que los índices de comportamiento varían desde 0,85 para la muestra de 22.5°Brix hasta 0,59 para la muestra de 63,0°Brix, hecho que propone el uso de ecuaciones simples para describir el efecto combinado de la temperatura y contenido de sólidos solubles o el índice de consistencia y el índice de consistencia y el índice de comportamiento reológico.

La investigación del comportamiento reológico de endrina con bajo contenido de pulpa y pectina, realizado por (**Ibarz** *et al.*, **1995**), define que los jugos con contenido de pectina y pulpa se comportan como fluidos no Newtonianos con crecimiento del

esfuerzo de corte. El modelo de Bingham describe adecuadamente la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación, mientras que la ecuación del tipo Arrhenius describe satisfactoriamente los efectos de la temperatura sobre la viscosidad plástica. Refieren también que el efecto del contenido de los sólidos solubles puede describirse por dos tipos de ecuaciones, una correspondiente a la ley de la potencia y una segunda correspondiente a una expresión exponencial.

Finalmente, reportan que el efecto combinado de la temperatura y concentración de sólidos solubles sobre la viscosidad plástica del jugo, lo describe satisfactoriamente la ecuación

$$\eta = \eta \exp(E_a/RT + b_3C) \rightarrow$$
(34)

cuyos parámetros específicos son:

$$\eta$$
 3=3,40 x 10<sup>-5</sup> mPa s  
b3=0.103 ± 0,004 ° Brix<sup>-1</sup>

 $E_a = 5.38 \pm 0.80$  kcal/mol

Por su parte, los resultados de la investigación**Rheological Behaviour of Loquat** (*Eriobotrya Japonica*) Juices, desarrollado por (**Ibarz** *et al.*, 1996), sostienen que los jugos con contenido de pulpa y pectina muestran un comportamiento no Newtoniano con incremento del esfuerzo de corte, mientras que cuando se extrae la pulpa y la pectina, tienen comportamiento Newtoniano. Refieren también, que el modelo de Bingham describe la relación existente entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación para el jugo con contenido de pectina, mientras que para

el caso del jugo con contenido de pulpa lo define el modelo Newtoniano, en tanto que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad plástica de Bingham y la viscosidad Newtoniana se describe con la ecuación de Arrhenius, y, el efecto del contenido de sólidos solubles puede describirse por dos ecuaciones, una correspondiente a la ley de la potencia y otra exponencial.

También (**Giner** *et al.*, **1996**),al publicar los resultados de investigar el comportamiento reológico del jugo de cereza con concentraciones de sólidos solubles entre 22 a 74°Brix y a temperaturas entre 5° y 70°C, determinan que estos jugos muestran un comportamiento Newtoniano; asimismo, indican que la energía de activación de flujos viscosos varía desde 3.44 hasta 14.6 kcal/mol, mientras que el efecto del contenido de sólidos solubles sobre la viscosidad se describe por una ecuación exponencial. Destacan finalmente que los datos experimentales, con la finalidad de describir el efecto combinado de la temperatura y el contenido de sólidos solubles, fueron ajustados a diferentes modelos en orden, determinando que la ecuación siguiente es el resultado de ajuste:

$$\eta = 1.12 \text{ x } 10^{-6} \exp(0.09\text{C} + 3523/\text{T}) \rightarrow$$
 (35).

En otro trabajo (**Villarán** *et al.*, **1997**), al publicar los resultados de la investigación, Influence of Temperatura on Rheological Behaviour of Jams of Apricot (*Prunas Armeniaca*), Bilberry (*Vaccinium Myrtillus*) and Rose Hip (*Rosa Canina*), indican que en un intervalo de temperaturas de 5° a 65°C, las tres mermeladas tienen un comportamiento tixotrópico ajustándose adecuadamente a una cinética de pseudoprimer orden, mientras que el comportamiento al flujo se describe mediante las ecuaciones de Herschel–Bulkley y ley de la potencia, indicando que la variación de la viscosidad aparente con la temperatura se relacionó con la ecuación de Arrhenius-Guzman:

$$\eta_{a} = (K_{o})exp(-E/RT) \rightarrow$$
 (36).

La investigación **Thixotropy of Orange Concentrate and Quince Puree**, desarrollada por (**Ramos** *et al.***, 1998**), muestra que el jugo de naranja con contenido de pulpa y pectina a concentraciones de sólidos soluble de 55° y 60°Brix, en el intervalo de temperaturas de 0° a 20°C y a unas velocidades de deformación de 7.2 hasta 57.6 s<sup>-1</sup>, tiene un comportamiento tixotrópico, creciendo este comportamiento con el incremento de la concentración y la reducción de la temperatura. Sostienen además, que la estructura tixotrópica del jugo de naranja, cuando se aplica una velocidad de deformación de 57.6 s<sup>-1</sup> se destruye en 5 minutos, mientras que para el puré de membrillo se requieren 10 minutos. Refieren también que el puré de membrillo muestra mayores características tixotrópicas que el jugo de naranja.

Los resultados de la investigación Rheological Behavior of Pineaplle and Mango Pulps, ejecutada por (**Pelegrine** *et al.*, 2002), indican que los reogramas son ajustados con los modelos Casson, Oswald-de-Waelle y Mizrahi-Berk (M-B) de manera adecuada, aun cuando el mejor ajuste se logra con el modelo M-B, definiendo que las pulpas tienen comportamiento pseudoplástico y el contenido de sólidos solubles tiene gran influencia en el índice de consistencia.

(Hamniniuk *et al.*, 2005), al desarrollar la investigación Influence of Temperatura on the Rheological Behavior of Whole Araza pulp (Psidium cattleianum sabine), reportan que la pulpa íntegra se describe apropiadamente con el modelo de la ley de la potencia, indicando que la viscosidad decrece con el incremento de la temperatura, aun cuando éste muestra una tendencia de incremento hasta 60°C. Asimismo, refieren que el modelo de Arrhenius, describe el efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de la pulpa, siendo su energía de activación ( $E_a$ ) de 11.03 kJ/mol para una velocidad de deformación de 50 s<sup>-1</sup>.

Los resultados de la investigación, Rheological Properties of Blueberry Puree for Processing Applications, reportada por (**Nindo** *et al.*, **2005**),indican que el comportamiento del puré es descrito por el modelo de Sisko de tres parámetros, observándose que la energía de activación del flujo (E<sub>a</sub>) calculada con respecto a la viscosidad aparente a 100 s<sup>-1</sup>, se incrementó de 11.4 kJ/mol a 17.1 kJ/mol, para el puré con 10% y 25% de sólidos solubles respectivamente; sin embargo, la evaluación en términos de coeficiente de consistencia, la energía de activación varió entre 10.7 kJ/mol y 21.7 kJ/mol dentro del intervalo de contenido de sólidos solubles, finaliza indicando que para las condiciones investigadas ha determinado un modelo matemático apropiado para describir la influencia de la temperatura y el contenido de sólidos solubles sobre la viscosidad aparente del puré de arándano, que en el intervalo de 10 a 20 °Brix predice muy bien (R<sup>2</sup>= 0.99); sin embargo, recomienda realizar mayores investigaciones en pro de la mejora del modelo con la finalidad de ampliar el intervalo de los °Brix.

Al estudiar el comportamiento reológico de purés de frambuesa, fresa, durazno y ciruela, mediante un viscosímetro rotacional, usando un intervalo de temperaturas de 20 a 40°C, una velocidad de deformación en el intervalo de 17.8 a 445 s<sup>-1</sup> y analizando los resultados experimentales mediante los modelos reológicos de Ostwald de Waele y Herschel-Bulkley,(**Maceiras** *et al.,* 2006), indican que muestran un ajuste razonable con un  $R^2 = 0.998$ , finalizan resaltando que proponen modelos lineales para correlacionar los parámetros reológicos con la temperatura y que las medidas experimentales encontradas para los purés estudiados muestran un comportamiento

no Newtoniano, en tanto que la viscosidad aparente se ve influenciada por el cocimiento.

El estudio de modelar el comportamiento reológico de jugo concentrado por congelación de pomelo, con la finalidad de investigar los efectos de la temperatura y concentración sobre el tipo de fluido y viscosidad, usando un viscosímetro rotacional, con intervalo de velocidad de deformación de 1s<sup>-1</sup> hasta 400 s<sup>-1</sup>, realizado por (Chin et al., 2009), muestra que el efecto de la concentración, medido en contenido de sólidos solubles, define en el jugo de pomelo concentrado una tendencia hacia una pseudo- plasticidad, observándose un índice de comportamiento de flujo (n<1), en tanto que el incremento de la temperatura de 6° hasta 75°C, produce un efecto inverso al comportamiento pseudo plástico con notable incremento de los valores de "n", para las tres concentraciones investigadas; 20°, 30° y 50°Brix.Asimismo, al modelar el comportamiento reológico del jugo de pomelo concentrado, usando el máster-curve o curva maestra, determinan que por encima del intervalo de temperaturas se superponen en una línea individual, lo cual permite la generalización del comportamiento del flujo y sus características, finalmente el *máster-curve* o curva maestro por el alto coeficiente de regresión reportado ( $R^2 =$ 0.98), ha confirmado que la viscosidad y la pseudo plasticidad del jugo se incrementa con la concentración.

## 1.3. Caracterización y naturaleza del objeto de investigación

La presente investigación es de enfoque **cuantitativo-experimental**, por cuanto centra su atención en el análisis experimental de la variación numérica de los parámetros que delinean el pardeamiento no enzimático de una pulpa de fruta, como

es el caso del mango variedades Haden y Kent, a través de mediciones instrumentales de laboratorio, tiene como fundamento base la búsqueda de la precisión en la obtención de los resultados de cada análisis, y, nace la necesidad de aportar en la ciencia y tecnología de los alimentos, con modelos característicos para la evaluación del pardeamiento no enzimático de la pulpa de mango Haden y Kent que de acuerdo a los reportes científicos no se han realizado estudios iguales o similares sobre este material. Por lo tanto, tiene como objeto principal el modelamiento de la cinética de reacciones de pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico de la pulpa de mango Haden y Kent, a través de la cuantificación de las velocidades de variación de los parámetros de evolución del color, azúcares, hidroximetilfurfural (HMF), índice de formol y pérdida de vitamina C con las variaciones de temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa.

## 1.4.Formulación del problema

Luego del análisis de las diversas investigaciones relacionadas con la presente tesis, se considera pertinente formular el problema de investigación en los siguientes términos:

¿Qué modelo o modelos de cinética de reacciones, correlaciona óptimamente, entre las diferentes temperaturas y tiempos de proceso térmico, con la evolución del color, azúcares, hidroximetilfurfural (HMF), pérdida de vitamina C y el índice de formol en la pulpa de mango Haden y Kent?

¿Qué modelo o modelos correlaciona óptimamente la temperatura y tiempo de proceso térmico con el comportamiento reológico de la pulpa de mango variedad Haden y Kent?

## 1.5.Formulación de la hipótesis

Conforme al problema de investigación, se prevé dar respuesta a través de la siguiente hipótesis:

 $H_{1:}$  La cinética de la reacciones de evolución del color, azúcares reductores, vitamina C,hidroximetilfurfural (HMF) e índice de formol; con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa de mango variedad Haden y Kent, se ajustan a modelos cinéticos de cero, primer orden y auto catalítico.

**H<sub>2</sub>:** La variación de los parámetros reológicos de viscosidad, índice de consistencia, índice de comportamiento al flujo y el esfuerzo umbral, con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa de mango Haden y Kent, se ajustan al modelo no lineal de la ley de la potencia.

## 1.6.Formulación de los objetivos de la investigación

Con la finalidad de tener mayor orientación en la ejecución de la presente tesis, se ha considerado un objetivo general, que resume el fin principal de la investigación y objetivos específicos que expresan las actividades experimentales que se desarrollarán para el logro del objetivo general.

# 1.6.1. Objetivo general

Modelizar la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa de mango variedad Haden y Kent.

# 1.6.2. Objetivos específicos

-Evaluar mediante métodos espectrofotométricos, fotocolorimétricos y cromatográficos la evolución del color, azúcares reductores, vitamina C e

hidroximetilfurfural (HMF), con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa de mango variedad Haden y Kent.

-Evaluar mediante métodos reométricos, la variación de los parámetros reológicos de viscosidad, índice de consistencia, índice de comportamiento al flujo y esfuerzo umbral; con la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de la pulpa de mango variedad Haden y Kent.

#### 1.7. Importancia y justificación de la investigación

La importancia del tema de investigación radica, en determinar los parámetros cinéticos más importantes que delineen el proceso térmico de pulpa de mango, que permita tener una producción enmarcada en las exigencias de calidad en la agro exportación de este alimento, que resulta como consecuencia de que en la comercialización internacional del mango fresco, al ceñirse ésta estrictamente a la aplicación delas normas de calidad para exportación en este estado, genera en la actualidad un excedente que supera entre el 30 a 35 % de mango entero que no se exporta, con las alternativas de ser consumida en fresco en el mercado nacional o exportadas en forma de pulpa simple o concentrada; asimismo, el mercado nacional de pulpas, a pesar de tener capacidad para insumir las cantidades que se producen, no ha logrado cubrir las expectativas económicas del productor, que opta prioritariamente por exportarlo pero cumpliendo con los requerimientos de calidad del mercado internacional. Por ejemplo, el mercado Norteamericano y el europeo consumen pulpa de mango simple tratada únicamente con calor y congelada o concentrada hasta 28° Brix, no existiendo demanda actual significativa de pulpa de fruta que contenga conservantes químicos. Sin embargo, el tratamiento térmico de la pulpa, de acuerdo a la severidad de la utilización del calor, deteriora el atributo de

color y sus características reólogicas que requieren ser atendidos con estudios científicos, que, además de garantizar la inocuidad microbiológica, garanticen también la calidad organoléptica y nutricional, y, sobre todo cumpla con los estándares de calidad que imponen los consumidores nacionales e internacionales. Asimismo, esta investigación tiene como sustento de su justificación en la concepción de apoyar con una nueva experiencia a la teoría bioquímica del pardeamiento no enzimático, que en el área de alimentos lo han venido sustentando científicos como; Maillard desde 1912 y Braverman a partir del año 1953, quienes a partir de sus estudios de la acción de los aminoácidos sobre los azúcares y los mecanismos de interacción del bisulfito (SO<sub>2</sub>) con ciertos azúcares respectivamente, concluyen que durante el tratamiento y almacenamiento de los alimentos ocurren, muy a menudo, numerosos fenómenos de pardeamiento de naturaleza exclusivamente química, (**Braverman, 1980**).

También el presente estudio, conforme a los reportes de investigaciones realizados por (**Ibarz y Navés, 1995; Garza et al., 1996; Ibarz et al., 1997; Garza et al., 2001; Buedo et al., (2001), Vaikousi et al., 2007; Dazhou et al., 2008**) y otros, considera que resulta muy importante realizar un estudio de la variación del color de pulpa simple y concentrada de mango a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, con la finalidad de determinar las constantes cinéticas de pardeamiento no enzimático y comportamiento reológico, que permitan prever el manejo óptimo del flujo y el aumento de color, que además, puede ser de desarrollo paralelo con los cambios de sabor y aroma a las condiciones de operación de los equipos del proceso térmico. Finalmente, esta investigación tiene importancia y está ampliamente justificada por encontrar muchos antecedentes de investigaciones relacionadas, que si bien no

corresponden a materiales iguales, pero que ya tienen la metodología establecida y

contrastada que muy bien orienta y genera los niveles de rigor en la ejecución de los experimentos que servirán de base para las discusiones y conclusiones con la más alta exigencia científica y tecnológica.

## **CAPITULO II: Marco teórico**

## 2.1. Fundamentos filosóficos teóricos de la investigación

La presente investigación se fundamenta en el principio filosófico de que la investigación científica es un proceso de ejercicio del pensamiento humano que implica la descripción, en este caso experimental, de aquella porción de la realidad no conocida, tal como ocurre con el problema central de modelizar matemáticamente la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático de la pulpa de mango variedad Haden y Kent, cuando ésta es sometida a diferentes niveles de temperatura y tiempo en el proceso de conservación mediante el uso del calor, que es objeto de estudio, la explicación de las causas que determinan las particularidades de la ocurrencia, la aproximación predictiva del desarrollo de los análisis estudiados, la valoración de las implicaciones, así como la justificación o no de sus resultados. Asimismo, basa su ejecución en el principio tecnológico de generar conocimientos nuevos con la mayor aplicabilidad posible y en el marco de la más alta calidad moral y ética.

Esta investigación, por su característica de cuantitativa-experimental, se basará en la recopilación y análisis de datos numéricos obtenidos en laboratorio que, una vez sistematizados y analizados a través de evaluaciones regresionales, permitirán aceptar o desechar las hipótesis planteadas.

#### 2.2. Marco conceptual

El marco conceptual de la presente investigación está basada en la teoría básica de la modelización matemática de la cinética bioquímica de formación de color y cinética de variación de los parámetros reológicos con la acción de la temperatura en el proceso térmico de jugos o pulpas de fruta, no dejará de ser importante tratar la teoría

de una cinética de reacciones de cero y primer orden, así como una cinética auto catalítica, que de acuerdo a los antecedentes suelen ocurrir.

#### 2.2.1. Modelización matemática

Un modelo matemático es una relación entre ciertos objetos matemáticos y sus conexiones por un lado, y por otro, una situación o fenómeno de naturaleza no matemática, en tanto que una teoría sobre modelización matemática se funda en las definiciones de modelo matemático, modelización y competencia en modelización; sin embargo, la teoría que aún está en desarrollo, es más que sólo estas definiciones y una comprensión general de la modelización matemática, (**Blomhoj, M., 2004**). Para el autor, la modelización matemática consiste brevemente en formular un problema de la vida cotidiana o situación técnica en términos matemáticos, lo que finalmente se denomina modelo, resolverlo si es posible e interpretar los resultados en términos de la necesidad del problema y de la situación planteada puntualmente. Por su parte, (Niss,1989), sostiene que modelo es una terna (A,M,f) donde A representa una situación del mundo real que se desea analizar y estudiar, M un conjunto de objetos y relaciones matemáticas y f una correspondencia que permite relacionar elementos de A con elementos de M, y termina indicando que en esencia, la modelización matemática es el arte de aplicar las matemáticas a situaciones de la vida real.

(Niss, 1989), menciona también, que el modelaje matemático es cada vez más útil, su importancia radica en su aplicación a problemas específicos o particulares, pudiendo caracterizarse al modelaje matemático como una herramienta innovadora de enseñanza eficiente y una correa de trasmisión que proporciona la adquisición de conocimientos y hermana matemática y realidad; por lo tanto, es de entender que la

aproximación del ingeniero o científico a las matemáticas es de una naturaleza eminentemente práctica y está orientada a la resolución de problemas concretos.

## 2.2.2. Modelación del deterioro en alimentos

La calidad es un conjunto de propiedades que influye en el grado de aceptación de un alimento por el consumidor, debido a la naturaleza de éstos como sistemas biológicos y físico-químicamente activos, su calidad es un estado dinámico continuo hacia menores niveles (**Labuza, 1985**); no obstante, la determinación de estos menores niveles presenta dificultades en los diferentes tipos de productos, dada la diversidad de factores que intervienen en el deterioro (**Singh, 1999**).

Los avances más importantes relacionados a la determinación del límite de su vida útil se fundamentan en los principales cambios que ocurren en el producto. Las formas de deterioro pueden ser descritas mediante modelos matemáticos útiles para expresar los cambios en la calidad. La importancia de estos modelos radica en que proporcionan vías objetivas para medir la calidad y determinar los límites de la vida útil del alimento siempre que se fundamenten en el conocimiento de los diferentes mecanismos de deterioro, así como en un análisis sistemático de los resultados, (**Saguy and Karel, 1980; Singh, 1999**), debido a que un alimento es un sistema fisicoquímico de alta complejidad que involucra numerosas variables físicas y químicas, (**Taoukis et al., 2000**).

## 2.2.3. Cinética del deterioro y determinación de parámetros cinéticos

La cinética química se ocupa del estudio de la velocidad y los mecanismos por los cuales una especie química se convierte en otra, (**Romero, 2008**). De forma general, se puede considerar una reacción química como:



$$[k_b] \qquad [k_f]$$

En esta expresión, A y B son los reactivos, C y D, los productos y **a**, **b**, **c** y **d** los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos.  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad de la reacción en un sentido y otro. La velocidad a la cual reacciona la especie Ase representa por la expresión:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{\rm f}[A]^{\alpha}[B]^{\beta} - k_{\rm b}[C]^{\gamma}[D]^{\delta} \rightarrow$$
(37)

Donde [A], [B], [C] y [D] son las concentraciones de reactivos y productos,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son los órdenes de reacción respecto de cada reactivo o producto y t es el tiempo. Estas ecuaciones generales no se pueden resolver porque existen muchos datos desconocidos y se recurre, por ello, a simplificaciones. Por ejemplo, se puede considerar que la reacción se desarrolla prácticamente en un sólo sentido, hacia la formación de C y D, con lo cual  $k_b$  es despreciable frente a  $k_f$ . Si se considera que la concentración del reactivo **B** se mantiene muy alta, se puede admitir que el cambio es prácticamente nulo y por lo tanto [B] permanecería constante, (Romero, 2008). Un alimento es un sistema complejo en el que ocurren diferentes tipos de reacciones. Para determinar la vida útil en estas condiciones, se propone identificar reacciones químicas y biológicas que influyen en la calidad y seguridad del alimento y entre éstas identificar cuáles son las reacciones que muestran mayor impacto sobre las características de calidad, sin considerar en un inicio el efecto de factores ambientales, (Labuza, 2000). El objetivo final de este procedimiento es modelizar el cambio en las concentraciones de los constituyentes relacionados con la calidad en función del tiempo, lo que permite expresar la tasa de pérdida de calidad a través de una ecuación en términos de reactantes específicos como sigue:

$$r = \frac{\pm d[A]}{dt} = Kf'[A]^a \longrightarrow$$
(38)

donde A es componente o característica del alimento; **'a'** orden o pseudo orden de la reacción para el componente A;  $k_{f'}$  constante aparente de reacción;  $\pm$  aumento de una característica indeseable (+) y pérdida de una característica deseable (-)

A partir de esta ecuación base se pueden obtener ecuaciones para expresar la pérdida de característica deseable (A) y el incremento de una característica (B) con sus respectivas constantes cinéticas de cambio en el tiempo:

$$rA = \frac{-d[A]}{dt} = K[A]^m \longrightarrow$$
(39)

$$rB = \frac{\pm d[B]}{dt} = K^{\star}[B]^{m^{\star}} \longrightarrow$$
(40)

donde: K y K', son constantes aparentes de reacción, A, característica deseable y B, característica indeseable. En la práctica los atributos de calidad A y B son cuantificables como parámetros químicos, físicos, microbiológicos o sensoriales característicos del alimento en particular, de manera que el deterioro se determina de manera práctica por la pérdida de parámetros de calidad deseables, como nutrientes, sabores y olores, o bien por la formación de características indeseables como pérdida de sabor, de nutrientes o decoloración, (Labuza, 2000). El autor refiere además, que en esta cinética de deterioro es necesario considerar el efecto de los factores ambientales, ya que existe evidencia del efecto que éstos presentan sobre los cambios en la calidad durante el almacenamiento, de tal forma que, por ejemplo, la pérdida de calidad de un alimento respecto al tiempo, puede expresarse como una función de la composición y los factores ambientales, (Taoukis et al., 2000), como sigue:

$$\frac{dQ}{dt} = f(C_i E_j) \longrightarrow$$
(41)

• -

donde; Q, característica de calidad, 't' tiempo, C<sub>i</sub> factor de composición (concentración de compuestos reactivos, enzimas, inhibidores de reacción, pH, a W y poblaciones microbianas), E<sub>j</sub> factor ambiental (temperatura, humedad relativa, presión total y parcial de diferentes gases, luz y estrés mecánico.

Refiere el autor que entre los factores ambientales, es particularmente marcado el efecto de la temperatura, debido a la influencia de ésta sobre la velocidad de reacción y para describir el efecto de la temperatura sobre las reacciones de deterioro de alimentos la ecuación de Arrhenius es usada ampliamente:

$$k_{\rm T} = {\rm K}_0 \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \quad \rightarrow \tag{42}$$

donde;  $k_{\rm T}$  es la constante cinética, K<sub>0</sub> factor pre-exponencial, E<sub>A</sub> energía de activación (Jmol<sup>-1</sup>), R constante universal de los gases (8,3145 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) y T temperatura absoluta (K).Menciona además que esta ecuación fue derivada empíricamente en 1889 para la hidrólisis de azúcares y confirmada posteriormente, mediante principios termodinámicos y estadísticos, en la actualidad es extensamente aplicada para modelizar la dependencia de las reacciones de deterioro de alimentos respecto a la temperatura.

Otro parámetro importante, utilizado para describir la relación entre la temperatura y la constante de reacción, es el valor  $Q_{10}$  definido como;

$$Q_{10} = \frac{K_1}{K_2} \quad \rightarrow \tag{43}$$

donde:  $K_1$  es constante de reacción a la temperatura (T + 10) (°C),  $K_2$  es la constante de reacción a la temperatura T (°C), (**Salinas et al., 2007**).

Reemplazando en esta última relación las constantes de reacción en función de la temperatura se obtiene la ecuación:

$$\operatorname{Ln} Q_{10} = \frac{10}{[T(t+10)]} \longrightarrow$$
(44)

descrita por (**Singh y Heldman, 1993**), ecuación que relaciona el parámetro Q<sub>10</sub> con la energía de activación, (**Curia et al., 2005**).

La descripción de los parámetros cinéticos, como la constante de reacción y la energía de activación, permiten expresar la influencia de la temperatura; sin embargo, en estudios cinéticos experimentales no es posible determinar la constante de reacción propiamente, en su lugar se mide directa o indirectamente la concentración de A o B, para posteriormente graficar los cambios en función del tiempo y ajustarlas, ya sea por métodos gráficos o estadísticos. De esta manera, los órdenes aparentes de reacción y las constantes de reacción de las ecuaciones que delinean el cambio en los componentes deseables e indeseables en el alimento, son determinadas mediante este ajuste a un modelo de cambio en el tiempo de los valores de las características deseable e indeseables en el producto medidos experimentalmente, (**Salinas et al., 2007**).

Asimismo, indica el autor que los métodos utilizados para estimar los valores de los parámetros cinéticos se basan en:

Regresión lineal, que corresponde a representar gráficamente el logaritmo de la constante cinética respecto al inverso de la temperatura absoluta, con la finalidad de determinar el valor de la pendiente y la ordenada en el origen, a partir de los cuales se obtienen valores para el factor pre-exponencial y la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius.

Regresión no lineal, usada para determinar la energía de activación directamente de los datos de la concentración o nivel de calidad del producto en función del tiempo, (Labuza, 2000).

# 2.2.4. Modelación del deterioro de características fisicoquímicas y organolépticas

El cambio en el tiempo, de una característica de calidad puede expresarse de la siguiente manera:

Tomando como base la ecuación (1):

$$\pm \frac{dQ}{dt} = kQ^n \quad \rightarrow \tag{45}$$

donde; Q es característica de calidad, 'n' orden aparente pseudo orden de la reacción para la característica de calidad Q, k es constante aparente de reacción, (**Salinas, et al., 2007**).

Estos autores refieren que para la mayoría de las reacciones que han sido estudiadas respecto al deterioro de alimentos, se caracterizan por tener una cinética de orden cero o primer orden. Al integrar la ecuación (9) se determinan las ecuaciones correspondientes a estas cinéticas de reacción, es decir si n=0, la reacción es de orden cero siendo su modelo:

$$\pm Q = Q_0 - kt \quad \rightarrow \tag{46}$$

donde; Q<sub>o</sub> es valor inicial del atributo de calidad, Q valor del atributo en el tiempo t, k constante aparente de reacción, mientras que si n = 1, la reacción es de primer orden, siendo su modelo  $Ln\frac{Q}{Qo} = -kt \rightarrow$  (47) Aun cuando se han realizado diversos estudios en alimentos, relacionados con la modelización del deterioro aplicando estos criterios, es necesario considerar que los modelos de deterioro de la calidad desarrollados para un alimento en particular, sólo tienen uso en éstos. Ello es debido a que un cambio en la composición del sistema tiene efecto en las constantes cinéticas de las reacciones involucradas en la pérdida de calidad, efecto que no es posible predecir; por lo tanto, es necesario generar a partir de criterios cinéticos, modelos específicos para el alimento de interés en particular, (**Taoukis y Labuza, 1989**).

En una cinética de orden cero, se considera que la variación de la característica de calidad considerada es independiente de la concentración de los reactivos, mientras que en una cinética de primer orden se considera que la velocidad a la que varía la característica de calidad considerada en el estudio, es proporcional a la misma característica; así, en el caso de pardeamientos, lo será a la concentración de compuestos poliméricos coloreados que se están formando (Labuza, 1982).

En la cinética de "orden cero" la evolución del parámetro *Q* es lineal con el tiempo, y es útil para describir reacciones como la degradación enzimática, el pardeamiento no enzimático y la oxidación lipídica (**Labuza, 1982; Singh, 1994**).

La representación gráfica de la cinética de primer orden es una curva, es lo que (**Labuza, 1982**) define como "pérdida variable de vida útil". La velocidad de cambio no es constante durante el proceso y está relacionada con la magnitud del parámetro de calidad Q en el momento en que se considere.

Entre los procesos relacionados con la vida útil de los alimentos que siguen cinéticas de primer orden se pueden mencionarlas pérdidas vitamínicas, el crecimiento y

destrucción microbiana y la pérdida de calidad de proteínas en los alimentos deshidratados (Labuza, 1982).

En algunos casos, los modelos descritos anteriormente, no representan adecuadamente la cinética de las reacciones del pardeamiento no enzimático, por lo que se ha desarrollado una cinética combinada en la que se considera que el pardeamiento no enzimático tiene dos etapas, (González et al., 1988). Sostienen estos autores, que la primera consiste en la formación de compuestos poliméricos coloreados, y sigue una cinética de orden cero; en cambio, la segunda supone la descomposición de los polímeros coloreados en compuestos no coloreados, y sigue una cinética de primer orden; por lo tanto:

$$\frac{d_{Ai}}{dt} = K_0 - K_1 A \longrightarrow$$
(48)

Integrando y agrupando los términos, se obtiene el modelo de la cinética combinada:

$$A = \frac{ko}{k1} \left[ k_{\downarrow} o / K_{\downarrow} \mathbf{1} - A_{\downarrow} o \right] \exp \left[ \left( -k_{\downarrow} \mathbf{1} \right) \right] \quad t) \rightarrow \quad (49)$$

Pudiendo escribirse para la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) y diferencia de croma ( $\Delta C^*$ ) como;

$$\Delta E^* = \frac{ko}{k1} \left( 1 - exp(-k_1 t) \right) \longrightarrow$$
(50)

$$\Delta C^* = \frac{ko}{k_1} (1 - exp(-k_1 t)) \rightarrow$$
(51)

El HMF puede formarse por diferentes vías: por deshidratación en medio ácido de hexosas y por reacción de Maillard a partir de azúcares reductores y grupos amino libres de los aminoácidos (**Feather, 1982; Hoseney, 1984**). La deshidratación ácida de hexosas para formar HMF está catalizada por el mismo HMF, por lo que se puede

considerar que la reacción de formación de HMF es auto catalítica de segundo orden (Shallenberger y Mattick, 1983), siendo la reacción global: Hexosas + HMF  $\rightarrow$  2 HMF

(**Ibarz et al., 1989a**), sostienen que la variación de la concentración de HMF con respecto al tiempo es:

$$\frac{dC_{HMF}}{d_t} = K C_H C_{HMF} \longrightarrow$$
(52)

donde;  $C_{HMF}$  y  $C_H$  son las concentraciones de HMF y de hexosas respectivamente, y K es la constante de velocidad en L·mol<sup>-1·</sup>t<sup>-1</sup>. Al integrar la ecuación diferencial, es preciso expresar  $C_H$  en función de la  $C_{HMF}$ , razón que permite indicar que por cada mol de hexosas que desaparece aparece uno de HMF, cumpliéndose:

$$C_0 = C_{HMF} + C_H = C_{HMF}^0 + C_H^0 = Constante \rightarrow (53)$$

donde;  $C_0$  en la concentración global en cualquier momento y  $C^0_{HMF}$  y  $C^0_H$  son las concentraciones iníciales de HMF y de hexosas, respectivamente. Esta igualdad permite expresar la concentración de azucares en función de la de HMF, es decir:

$$\frac{dC_{HMF}}{d_t} = k \left( C_0 - C_{HMF} \right) C_{HMF} \longrightarrow$$
(54)

Al integrar esta relación considerando a t =  $0 \rightarrow C_{HMF} = C_{HMF}^0$  se obtiene:

$$C_{\rm HMF} = \frac{1}{\frac{1}{C_o} + B \exp(-kt)} \quad \longrightarrow \tag{55}$$

Dónde:

$$\mathbf{B} = \frac{C_0 - C^0 HMF}{C^0 HMF C_0} \quad \rightarrow \tag{56}$$

y
$$K = C_{\circ} k \quad \rightarrow \qquad (57)$$

Si se cumpliera que  $C_H > C_{HMF}$ , la concentración de hexosas puede englobarse dentro de la constante de velocidad dando origen a una expresión correspondiente a una cinética de primer orden:

(57)

$$C_{HMF} = C_{\downarrow}(HMF)^{\dagger} 0 \exp \left[ (k_{\downarrow} 1 ] \right]_{t} \rightarrow (58)$$

siendo en este caso

$$k_1 = k C_H \to \tag{59}$$

Según esta cinética de primer orden la concentración de HMF es una función exponencial del tiempo de reacción. Para cualquiera de los modelos descritos, para tiempos pequeños de reacción se obtiene que la concentración de HMF coincide con la inicial, (Ibarz et al., 1989a).

Shallenberger y Mattick, (1983), estudiaron la desaparición de las hexosas (glucosa y fructosa) durante la reacción de Maillard, definiendo que a pH mayor de 2 la formación de HMF a partir de los azúcares sigue una cinética de primer orden, sin embargo indicanque los resultadossobre desaparición de azúcares obtenidos en soluciones patrones son aún cuestionables, dado que el medio en donde realmente ocurren las reacciones es más complejo que una solución modelo hecha en laboratorio. Por lo tanto, las reacciones en la realidad no tienen un orden bien definido y, con bastante probabilidad la cinética se ve afectada por muchos factores; además, las reacciones de los azúcares cambian con el pH del medio y como el pH por lo general varía a lo largo de los procesos, no será posible describir perfectamente por un modelo simplificado.

Asimismo, estos autores afirman que el HMF se forma casi exclusivamente a partir de la fructosa, siendo despreciable la proporción de HMF procedente de la glucosa, que tiene la misma reacción que la fructosa una vez isomerizada en ésta.

Existe una pérdida gradual de azúcares con el tiempo y la temperatura de almacenamiento de jugos de cítricos, (Lee et al., 1992), siendo la fructosa la mayor fuente para la formación del HMF, siendo confirmado por (Trifiro et al., 1995) al estudiar esta cinética en jugo fresco de naranja.

Por su parte (**Baisier y Labuza, 1992**), al estudiar la reacción de Maillard en soluciones patrón de glucosa y glicina, encontraron que la glucosa desaparece siguiendo una cinética de pseudo-primer orden.

## 2.2.5. Pardeamiento no enzimático

Además del oscurecimiento de los productos frutícolas debido a los enzimas, durante el tratamiento y almacenamiento de los alimentos, ocurren numerosos fenómenos de pardeamiento de naturaleza exclusivamente química. Con la excepción de ciertos fenómenos beneficiosos de este tipo, tales como el color castaño de ciertas cervezas, de la corteza del pan, del café, etc., todos los demás pardeamientos de los restantes productos alimenticios son perjudiciales, ya que a simple vista constituyen un claro signo de deterioro del aroma, color y del valor nutritivo del alimento, (**Braverman, 1984; Cheftel y Cheftel, 1982**).

En los jugos concentrados, uno de los motivos principales de deterioro es la aparición del pardeamiento no enzimático, este pardeamiento se produce por la reacción de Maillard entre los azúcares reductores y grupos amino libres (Hodge, 1953; Cornwell y Wrolstad, 1981).

Este tipo de pardeamiento se ve favorecido por altas temperaturas existentes en la etapa de evaporación en la concentración de los jugos, siendo diferente el grado de pardeamiento según el contenido de sólidos solubles (**Beveridge y Harrison, 1987**).

En la reacción de Maillard se ven involucrados los grupos amino, y es importante poder medir su evolución en el proceso. El índice de formol es una medida que ha permitido determinar el contenido de aminoácidos totales en el jugo, que en algunos casos no puede ser adecuado, ya que no sólo se pueden determinar los aminoácidos presentes en el jugo, sino también algunos compuestos intermedios de la reacción de Maillard, (**Babsky et al., 1986**).

El proceso de pardeamiento no enzimático, se inicia normalmente por reacciones de Maillard o condensación de la melanoidina. Es una reacción de deshidratación que involucra la reacción de un grupo NH<sub>2</sub>, normalmente de un aminoácido, con un aldehído (grupo carbonilo) de un azúcar reductor. Los aminoácidos se consideran como catalizadores biológicos y el compuesto carbonílico como sustrato. Posteriormente, el producto de esta reacción de Maillard, sufre una serie de reacciones aún no completamente establecidas, que dan lugar por último a compuestos poliméricos oscuros. Cabe señalar que durante la reacción, en un momento determinado, se libera la amina produciéndose compuestos muy reactivos que son los precursores de la polimerización; por otra parte, la formación de estos compuestos muy reactivos está catalizada por ácidos, compuestos amino, temperatura elevada y a veces oxígeno, (González et al., 2000).

La condensación de los azúcares con los aminoácidos y proteínas fue estudiada por primera vez por Maillard en 1912. Se sabe hoy que los aldehídos, cetonas y azúcares reductores se combinan fácilmente con los aminoácidos, péptidos y proteínas por condensación aldólica para formar, primero, una base de Schiff, y después, una glicosamina N-sustituida, sólo los carbohidratos que poseen un grupo carbonilo libre pueden combinarse con los compuestos amino(**Braverman, 1984**).

La velocidad de formación de las melanoidinas de color castaño que depende de la concentración de la forma aldehídica de cadena lineal de los azúcares, fue demostrado por Katchalsky en 1941; por lo tanto, cualquier azúcar en el que el grupo carbonilo funcional esté de alguna forma bloqueado no se combinará con el compuesto amino. Esta es la razón por la que los sulfitos suelen inhibir el pardeamiento no enzimático. La fructosa pura no se condensa con los compuestos amino, según lo demostró también Katchalsky en 1941, del mismo modo, como lo demostró Braverman en 1953, tampoco se combina con los sulfitos, (Cheftel y Cheftel, 1980).

La segunda fase corresponde a la redisposición o reorganización de Amadori, que consiste en la isomerización de las aldosilaminas N-sustituida a la correspondiente 1-amino-1-desoxi-2-cetosa N-sustituida. En estas dos primeras fases de condensación melanoidínica, todas las reacciones son reversibles, y los productos incoloros.

La tercera fase de la reacción de Maillard es la degradación de Strecker, es decir, la pérdida en el sistema de una molécula de CO<sub>2</sub>. En este estadio de la reacción

comienza a manifestarse la coloración y las determinaciones espectro fotométricas presentan una absorción máxima en la región de los 277 a 285 nm, es decir, es la región del furfural, (**Braverman, 1984**).

La glucosilación no enzimática de proteínas, denominada reacción de Maillard y más recientemente llamada glicación, ha sido estudiada sistemáticamente desde principios del siglo XX (Maillard, 1912) a partir de su aplicación en la industria alimentaria en la mejora del aspecto y el sabor de los alimentos. Estos alimentos modificados se ingieren diariamente con la dieta y se sabe actualmente que algunos de ellos pueden ser nocivos para el organismo.

Desde el punto de vista químico, la glucosilación se define como la reacción de grupos amino primarios de aminoácidos, péptidos y proteínas con el grupo carbonilo de los azúcares reductores. A lo largo de esta reacción se pueden distinguir tres etapas: inicialmente se produce la asociación del azúcar con la proteína, formando un compuesto denominado base de Schiff; la estructura de este compuesto se reordena hacia una forma más estable, denominada producto de Amadori; éste posteriormente sufre una serie de complejas transformaciones que conducen a la formación de compuestos generalmente coloreados y/o fluorescentes; asimismo, refieren que en condiciones fisiológicas la aparición de estos compuestos está determinada por la concentración de azúcares reductores y por el tiempo de exposición de la proteína a los mismos (vida media de la proteína), (González et al., 2000).

En proteínas de recambio rápido, el proceso de glucosilación no enzimática no supera, en general, las etapas iniciales (formación de la base de Schiff y
eventualmente del producto de Amadori), mientras que las de vida media larga llegan a formar los productos de glucosilación avanzada.



PRODUCTOS DE GLUCOSILACION AVANZADA

Fuente: González et al., 2000.

La glucosilación no enzimática de proteínas o pardeamiento no enzimático es una reacción en la que "por acción del calor los compuestos pertenecientes a la misma familia del azúcar de mesa y los aminoácidos reaccionan entre sí dando lugar a la formación de diversos aromas". Se produce por la acción del calor, al reaccionar un grupo carbonilo (-C=O) de un azúcar libre o del almidón (carbono-hidrato) con un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) de un aminoácido libre, NH<sub>2</sub>CHRCOOH o de uno unido a una cadena de proteínas provocando una compleja serie de productos de reacción, **(Cervantes et al., 1996)**.

Asimismo, (**Cervantes et al., 1996**) refieren, hasta llegar al producto final del efecto de Maillard se producen diferentes reacciones y en fases diferentes. En la primera fase se produce la unión entre los azúcares y los aminoácidos (no existe coloración), seguidamente se da un proceso denominado reestructuración de Amadori (azúcares + proteínas); la siguiente fase se caracteriza por la formación inicial de colores amarillos muy ligeros, así como la producción de ciertos olores; una última fase donde se produce la deshidratación de azúcares formándose las reductonas o dehidrorreductonas y tras esto se sobreviene la fragmentación; en el paso posterior, conocido como degradación de Strecker, se generan compuestos reductores que facilitan la formación de los pigmentos. En esta última fase se produce la formación de los conocidos pigmentos oscuros que se denominan melanoidinas, el mecanismo no es completamente conocido, pero es seguro que implica la polimerización de muchos de los compuestos formados en la segunda fase,

Respecto al pardeamiento no enzimático por el ácido ascórbico, se menciona que por ejemplo el pardeamiento no enzimático de los jugos cítricos, sobre todo en los concentrados y muy especialmente en los de limón y pomelo, se debe a la descomposición del ácido ascórbico. Muchas investigaciones han mostrado que este tipo de pardeamiento se produce cuando desaparece todo el ácido ascórbico, (**Cheftel** 

## y Cheftel, 1980).

Cuando el ácido ascórbico se calienta con un ácido, se transforma finalmente con formación de CO<sub>2</sub> en furfural, éste experimenta una polimerización y pardeamiento, de otra parte, dado que se trata de un aldehído activo, puede experimentar con facilidad la reacción de Maillard, incluso con cantidades tan pequeñas de proteínas o aminoácidos como las que se encuentran en las frutas cítricas, (**Braverman, 1984**). Destaca este autor que es importante recordar que cuando las pectonas se calientan, en presencia de ácidos, se transforman en furfural, igualmente, diferentes reductonas,

que poseen la misma configuración dienol que el ácido ascórbico, se pardean siguiendo idéntico esquema.



#### Ácido ascórbico

La vitamina más sensible o lábil es el ácido ascórbico o vitamina C, que se pierde fácilmente por parámetros tales como, oxidación, interacción con otros metales, temperatura, etc. Por esta razón es considerada como índice de retención de vitaminas, (**Acevedo et al., 2004**).



La estabilidad del ácido ascórbico se ve afectada por diversas condiciones ambientales, tales como la luz, el oxígeno, la actividad de agua y la temperatura, porque esta vitamina es la más sensible a estas condiciones, (**Fennema, 1996**).

Se han realizado estudios para determinar la cinética de pérdidas de las vitaminas, estableciéndose que siguen una cinética de primer orden, cuya constante de degradación está regida por el modelo de Arrhenius, (**Cañizares et al., 2000**).

El ácido ascórbico o vitamina C, es un compuesto muy soluble, que posee a la vez propiedades ácidas y reductoras. Estas características se deben a su estructura enediol, que se encuentra conjugado con el grupo carbonilo en el anillo lactona, (Fennema, 1996).

El ácido ascórbico actúa directamente como antioxidante y se encarga de formar compuestos para inhibir la formación de nitrosaminas carcinogénicas. La ingesta diaria recomendada es de aproximadamente 50 mg (**Badui, 1994**).

La vitamina C o ácido ascórbico es un nutriente esencial en la dieta humana y es bien conocido por su capacidad de reducir las reacciones de oxidación, (**Rock et al., 1996;** Halliwell, 1997).

Los jugos cítricos tienen elevados tenores de ácido ascórbico y otros ácidos orgánicos y sus sales, los que provocan la degradación de azúcares, aminoácidos y fenoles durante el procesamiento y posterior almacenamiento (**Lee et al., 1988**).

Entre las funciones del ácido ascórbico, están la fijación del oxígeno; cuando los alimentos se embotellan o se enlatan, éstos contienen oxígeno, que podría reaccionar con varias moléculas del alimento, provocando rancidez, pérdida de color, entre otras características, al agregar ácido ascórbico, éste fija o elimina el oxígeno, tal como se observa en la figura siguiente, (**Gutiérrez et al., 2007**).



Por sus características de fijar los radicales libres y control del pardeamiento, esta vitamina es uno de los aditivos más empleados en la industria alimentaria, (**Gutiérrez** et al., 2007).

El ácido ascórbico, es conocido como una vitamina termolábil. Se ha estudiado la cinética de degradación térmica en jugos y frutas naturales, bajo diferentes condiciones de tratamiento; por ejemplo, la oxidación del ácido ascórbico a ácido

dehidroascórbico y dicetogulónico, hace que se pierda la actividad vitamínica, razón por la cual el seguimiento de la variación en la concentración del ácido ascórbico en los alimentos es relevante para establecer los mecanismos que afectan su estabilidad y por tanto influyen en el tiempo de vida útil de los mismos, (Johnson et al., 1995; Viera et al., 2000).

El tercer posible mecanismo del pardeamiento no enzimático es la degradación de los azúcares con la correspondiente formación de aldehídos muy activos. Ya se ha tratado sobre la formación de furfural en las soluciones ácidas; sin embargo. las hexosas, lo mismo que todos los ácidos urónicos, se degradan con facilidad cuando se calientan en un medio ácido, como por ejemplo la hidrólisis ácida del almidón para la formación de jarabes de glucosa que contienen dextrinas, o bien en la elaboración de cerveza, etc. Todos estos productos son pardos o castaños debido a la llamada caramelización de los azúcares, que se produce incluso en ausencia de proteínas o aminoácidos, este fenómeno de caramelización son debidos a la



Deshidratación (simplificada) de cetohexosas para formar H.M.F.

El hidroximetifurfural puede polimerizarse como tal, siendo además un aldehído muy activo que se combina con los compuestos amino, aunque se encuentre en cantidades muy escasas, (Cheftel y Cheftel, 1980; Badui, 1994; Braverman, 1984).

La desintegración de la glucosa en polisacáridos y 5-HMF y a su vez, este último, en otros, se considera como ejemplo de reacciones sucesivas o consecutivas, una versión

simplificada de la desintegración de la glucosa. El agotamiento en disolución ácida se representa en la figura siguiente, en el que, como se observa, están comprendidas todas las reacciones de tipo complejo; reversible, paralelas y consecutivas.



Cuando la concentración de glucosa es baja y el catalizador es ácido, puede despreciarse la formación de polisacáridos. Además, debido a la naturaleza indefinida de los productos originados en la degradación del 5-HMF, éstos pueden considerarse, en su conjunto, como un solo constituyente, (**Rada et al., 2002**)



5-Hidroximetilfurfural

(5-HMF)

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_1} C$$

El hidroximetilfurfural, HMF o 5-hidroximetilfurfural, es un aldehído y un furano formado durante la descomposición térmica de los glúcidos. El HMF se ha identificado en una variedad de alimentos procesados incluyendo leche, jugos de frutas, bebidas alcohólicas, miel, etc. El HMF también se encuentra en los cigarrillos, **(Rada et al., 2002).** 

El National Institute of Environmental Health Sciences (NTP), designó a la dieta que contiene HMF como potencial carcinógeno (**Rada et al., 2002**).

La caramelización o pirólisis de los azúcares monosacáridos ocurre cuando se calientan por encima de su temperatura de fusión, con reacciones de enolización, deshidratación y fragmentación, formándose derivados furánicos que por polimerización forman pigmentos oscuros. Si se trata de disacáridos debe existir una hidrólisis previa, los citados derivados furánicos, como el furfural y el 5-HMF pueden a su vez reaccionar con compuestos amínicos (reacción de Maillard) (**Garza, 1998**).

Es importante destacar que bajo las mismas condiciones, la temperatura de tratamiento es el factor que más influye sobre la velocidad de reacción; asimismo, influye también en la composición de los productos finales, (Benzing-Purdie et al., 1985, citado por Garza, 1998). En general, un aumento de la temperatura de tratamiento provoca un aumento de la velocidad de reacción del pardeamiento no enzimático, incluso en ausencia de catalizadores amino (Danehy y Wolnak, 1983, citado por Garza, 1998); mientras que la duración del tratamiento influye en el número y diversidad de los productos finales de la reacción (**Garza, 1998**).

Otro factor que es importante en el pardeamiento no enzimático, es la actividad de agua (a<sub>w</sub>), que tiene una gran influencia sobre la velocidad de reacción de Maillard. A valores altos de a<sub>w</sub> la velocidad de reacción es baja debido a que los reaccionantes se encuentran diluidos en el agua del medio; mientras que a valores bajos de a<sub>w</sub>, como en alimentos sólidos, la reacción es rara debido a la reducida movilidad de los reaccionantes; por lo tanto, la velocidad de reacción es máxima cuando la actividad

de agua se ubica en el intervalo de 0,6-0,7 (Loncin et al., 1968; Eichner y Karel, 1972, citados por Garza, 1998).

El factor pH tiene efecto en la reacción de Maillard, investigaciones en sistemas modelo y en alimentos, han mostrado que en general la reacción es inhibida por valores de pH bajos y favorecida por valores altos (**Ashoor y Zent, 1984**)

La velocidad de la reacción de Maillard depende también de la composición del medio, y en especial, de las características de los diferentes azúcares y aminoácidos que lo forman, así como de la proporción entre ellos, (Garza, 1998). Al estudiar la capacidad de reacción de los azúcares en sistemas modelo, a pH 5.8, calentados a 100°C por 10 horas, concluyen que la glucosa es más reactiva que la fructosa, ésta más que la lactosa, y que la sacarosa es la menos reactiva de los cuatro azúcares (Young et al., 1975).

En el caso de muchos jugos y pulpas de frutas, se destaca su contenido en sacarosa la cual, a las temperaturas de tratamiento durante su procesado, puede hidrolizarse generando glucosa y fructosa, por tanto, aumenta el contenido en azúcares reductores que pueden intervenir en las reacciones de pardeamiento no enzimático, como es el caso de la reacción de Maillard (**Basbky et al., 1986**).

#### 2.2.6. El mango, origen y características botánicas

#### A. Origen

El mango está reconocido en la actualidad como uno de los 3 ó 4 frutos tropicales más finos, ha estado bajo cultivo desde los tiempos pre-históricos. Las sagradas escrituras en sánscrito, las leyendas y el folklore hindú 2000 años antes de Cristo se refieren a él como de origen antiguo, aún desde entonces. El árbol de mango ha sido

de gran veneración en la india y sus frutos constituyen un artículo estimado como comestibles a través de los tiempos.

El mango está distribuido por todo el sureste de Asia y el Archipiélago Malayo desde épocas antiguas, se le ha descrito en la literatura China del siglo VII como un cultivo frutal bien conocido en las partes más cálidas de China e Indochina. La temprana prominencia del mango en su tierra nativa sale a la luz por el hecho de que Akbar, el gran Moguel de la India del siglo XVI, tenía un huerto conteniendo 100.000 árboles de mango.

El mundo occidental se relacionó con el mango e inició su actual distribución mundial con la apertura, por los portugueses, de las rutas marítimas hacia el lejano oriente al principio del siglo XVI. También se lo llevó de Indochina a la isla de Mindanao y a Sulus por el siglo XIII, no siendo sino hasta fines del siglo XIV y principio del siglo XV que los viajeros españoles llevaron la fruta desde la India hasta Manila, en Luzón. Mientras tanto, los portugueses en Goa, cerca de Bombay, transportaron fruta de mango al sur de África, de allí hacia Brasil, alrededor del siglo XVI y unos 40 años después a la isla de Barbados.

Del mismo modo, los españoles introdujeron este cultivo a sus colonias del continente americano, por medio del tráfico entre las Filipinas y la costa oeste de México por el siglo XV y XVI. Jamaica importó sus primeros mangos de Barbados hacia 1782 y las otras islas de las indias occidentales, al principio del siglo XVII. Los mangos fueron llevados de México a Hawái, en 1809, y a California alrededor de 1880, mientras que la primera plantación permanente en Florida data de 1861 (FAO, 2000)

El mango es originario de la India, Birmania e Indonesia, el árbol del mango, que pertenece a la familia de las Anacardiáceas, se produce en el Perú básicamente en los valles costeros de la zona norte, desde Ancash hasta el límite con el Ecuador (**OEI**, **1998**).

#### **B.** Características botánicas

El mango (*Mangífera indica* L.) es una especie tropical arbórea, de vegetación permanente, que puede alcanzar entre 10 a 40 m. de altura (los árboles injertados son generalmente más pequeños).Su sistema radicular es bastante particular, cuando la planta es joven su sistema radicular se profundiza rápidamente, pero tiene muy pocas raíces laterales. El mayor porcentaje de las raíces del mango se encuentra concentrado a 1.20 m. de profundidad; su distribución lateral alcanza hasta1.20 -1.50 m de radio.El mango es una especie alternante en su producción y sus ciclos vegetativos y florales se encuentran estrechamente interrelacionados. La brotación del mango se produce en ciclos periódicos, cuya frecuencia está determinada por condiciones climáticas y por características varietales.

La corona es densa y ampliamente oval o globular. Las ramitas son gruesas y robustas, frecuentemente con grupos alternos de entrenudos largos y cortos que corresponden al principio y a las partes posteriores de cada renuevo o crecimientos sucesivos, son redondeados, lisas de color verde amarillento y opaco cuando jóvenes; las cicatrices de las hojas son apenas prominentes.

Las hojas son alternas, espaciadas irregularmente a lo largo de las ramitas, de pecíolo largo o corto, oblongo lanceolado, coriáceo, liso en ambas superficies, de color verde oscuro brillante por arriba, verde amarillo por abajo, de 10 a 40 cm de largo, de 2 a 10 cm de ancho y enteros con márgenes delgados transparentes, base agua o acuñada y un tanto reducida abruptamente, ápice acuminado. Las hojas tienen nervaduras laterales más o menos prominentes, ellas expiden un olor resinoso cuando se les tritura; el pecíolo es redondeado, ligeramente engrosado en la base, liso y de 1.5 a 7.5 cm de largo. Las hojas jóvenes son de color violeta rojizo o bronceado, posteriormente se tornan de color verde oscuro.

La inflorescencia tiene panículas muy ramificadas y terminales, de aspecto piramidal de 6 a 40 cm de largo, de 3 a 25 cm de diámetro; las raquias son de color rosado o morado, algunas veces verde amarillentas, redondeadas y densamente pubescentes o blancas peludas; las brácteas son oblongas lanceoladas u ovadas oblongas, intensamente pubescentes, se marchitan y caen pronto y miden de 0.3 a 0.5 cm de largo.

Las flores polígamas, de 4 a 5 partes, se producen en las cimas densas o en las últimas ramitas de la inflorescencia y son de color verde amarillento, de 0.2 a 0.4 cm de largo y 0.5 a 0.7 cm de diámetro cuando están extendidas. Los sépalos son libres caedizos, ovados u ovados oblongos, un tanto agudos u obtusos, de color verde amarillento o amarillo claro, cóncavos, densamente cubiertos (especialmente en la parte exterior) con pelos cortos visibles, de 0.2 a 0.3 cm de largo y 0.1 a 0.15 cm de ancho.

Los pétalos permanecen libres del disco y son caedizos, ovoides u ovoides oblongos, se extienden con las puntas curvadas, finamente pubescentes o lisos, de color blanco amarillento con venas moradas y tres o cinco surcos de color ocre, que después toman el color anaranjado; ellos miden de 0.3 a 0.5 cm de largo y 0.12 a 0.15 cm de ancho; los pétalos viejos a veces tienen márgenes rosados, el disco es grande notoriamente de cuatro o cinco lóbulos arriba de la base de los pétalos, surcado, esponjoso, de color

de limón, convirtiéndose después a blanco translúcido, durante la antesis es mucho más ancho que el ovario y de 0.1 a 0.15 cm de alto.

Los estambres pueden ser de cuatro a cinco, desiguales en su longitud, siendo fértiles sólo uno o dos de ellos, el resto esta reducido a diminutos estaminoides de color morado o blanco amarillento; los estambres perfectos miden de 0.2 a 0.3 cm de largo, con las anteras ovoide oblongas, obtusas, lisas. Las flores estaminadas carecen de ovario rudimentario y sus estambres son centrales, reunidos cercanamente por el disco. El ovario en la inflorescencia es conspicuo, globoso, de color limón o amarillento y de 0.2 a 0.15 cm de diámetro; el estilo es lateral curvado hacia arriba, liso y de 0.15 a 0.2 cm de largo; el estigma es pequeño y terminal.

La polinización del mango es esencialmente entomófila, siendo los principales polinizadores insectos del orden díptero.

El fruto del mango es una drupa de características muy variables, según la variedad. La pulpa es gruesa y rodea al carozo duro, que contiene en su interior una sola semilla. La pulpa que es la parte comestible, puede ser firme o acuosa, con o sin fibras, de color amarillo o anaranjado y de sabor variable. El peso del fruto a la madurez varía de100 g hasta 2 kg por unidad.

El mango se adapta bien a climas tropicales o sub-tropicales secos, cuyos intervalos de temperatura óptima media se encuentren entre los 20 y 25°C, teniendo como mínimo temperaturas mayores a 15°C, no soporta heladas. La humedad relativa debe situarse por debajo de 70% (**MINAG PERU, 2008**).

La temperatura tiene un rol determinante en períodos previos a la floración, así como en el tiempo del cuajado del fruto. Este frutal se adapta a cualquier tipo de suelo que sea bien drenado, con una altitud máxima de 600 msnm, pero se adapta mejor a suelos profundos (de 1.5a 2 m.), de textura intermedia (franca arcillosa, franca limosa o franca arenosa), con un pH que varíe entre 5.5 a 7.5 (**FAO**, **2000**).







Figura 1: Floración y fructificación del mango

Fuente: FAO, 2000

## C. Variedades

Existe una gran diversidad de variedades; sin embargo, las más conocidas comercialmente, se pueden agrupar en tres grupos:

Variedades rojas: Edward, Haden, Kent, Tommy Atkins, Zill, Keitt

Variedades verdes: Alphonse, Julie y Amelie

Variedades amarillas: Ataulfo y Manila

De los tres grupos de variedades, destacan comercialmente el grupo de las variedades rojas y dentro de éstas, las que a continuación se indican sus características:

**Mango Kent;** es de tamaño grande, de 500 a 800 g, de color amarillo anaranjado con chapa rojiza a la madurez, es de forma ovalada orbicular, de agradable sabor, jugoso de poca fibrosidad y de alto contenido de azúcares, destaca por ser una variedad semitardía.

**Mango Haden;** es de tamaño medio a grande, de 380 a 700 g, a la madurez adquiere un color rojo-amarillo, con chapa rojiza, es de forma ovalada, de pulpa firme y de color y sabor agradable, destaca por ser una variedad de media estación.

**Mango Tommy Atkins;** de tamaño grande, de 600g, de forma oblonga, oval, resistente a daños mecánicos y con mayor período de conservación, pero no tiene las mejores características en cuanto a sabor y aroma, destaca por ser la variedad más común en los mercados y por ser tardía (FAO, 2000; MINAG PERÚ, 2008).

## D. Cosecha y rendimiento

De acuerdo a la floración, la maduración de los frutos de mango es variable en las diferentes ciudades del mundo y se pueden sintetizar en la Tabla1:

La cosecha se realiza anualmente, para el caso específico de cosecha para fines de exportación, se realizan en horas de menor calor, mediante separación individual de los frutos, una técnica recomendada es la de trabajar en parejas al momento de la recolección; mientras uno cosecha, el otro recibe la fruta y lo coloca con el pedúnculo cortado a no más de 4cm hacia abajo, sobre el suelo, para efectuar lo que se denomina "deslechado", es decir la eliminación del látex, ya que de no tomar esta precaución, éste puede manchar la fruta. Debe existir una supervisión permanente para verificar

que efectivamente se está manejando la fruta en la forma debida, para acondicionarla en jabas y luego ser transportadas a la planta procesadora (**MINAG PERÚ, 2008**).

Entre los indicadores de madurez para la cosecha, se consideran al contenido total de sólidos solubles, mayormente azúcares solubles, determinados en °Brix mediante un refractómetro; si la fruta es para un período corto de almacenamiento debe poseer 10°Brix, para transporte a distancias medias 9° Brix y para distancias largas 8° Brix. La forma del fruto debe corresponder a la forma típica de la variedad, la cáscara debe presentar un tono de verde hacia tonos amarillo, anaranjado, a rojizo, mientras que el color de la pulpa está apta para la cosecha cuando ha adquirido el tono amarillo-anaranjado (AGROBANCO, 2007).

Respecto al rendimiento, cuando la producción es por semilla, la primera fructificación puede demorar entre 5 a 7 años, si los árboles se instalan ya injertados, su producción puede empezar a partir del tercer año. El máximo rendimiento se alcanza entre los diez y doce años, llegando a producir cada árbol entre 140 y 240 kg de frutos por año (**AGROBANCO**, 2007).

La cosecha se realiza anualmente, Piura y Lambayeque son los principales departamentos productores de mango en el Perú, les corresponde el 85.8% del volumen producido a nivel nacional, en el 2010 los agricultores Piuranos produjeron 222 mil toneladas, mientras que los Lambayecanos 43 mil toneladas (OEEE MINAG, 2011).

**TABLA 1:** Meses de cosecha de mango en el mundo

Hemisferio Norte	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Set	Oct	Nov	Dic
India												
Paquistán												
México												
Indonesia												
Filipinas												
EE.UU (Puerto Rico)												
Costa Rica												
Costa de Marfil												
Israel												
Hemisferio Sur	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Set	Oct	Nov	Dic
Brasil												
Ecuador												
Perú												
Sudáfrica												
Madagascar												

Fuente: Technoserve International Trade Center, CAN (2010)

## E. Cadena productiva del mango consumido en el mercado nacional

En la comercialización en el mercado nacional participan múltiples intermediarios antes de llegar al mercado mayorista, esta intermediación se acorta en los casos en que participan las grandes cadenas de supermercados, Figura 2 (**MINAG**, **2008**).



Figura 2: Cadena productiva del mango consumido en el Perú

## F. Cadena productiva del mango de exportación

Los exportadores adquieren el mango a través de acopiadores o directamente de los agricultores, para luego ubicarlo en el mercado exterior a través del importador, quien recibe la fruta a consignación, cancelándolo 30 o 60 días después de realizada la venta, Figura 3.





**Fuente:** Comercialización de mango fresco en el mercado Norteamericano (MINAG, 2008)

#### G. Cadena de valor agregado del mango

El mango es principalmente consumido en el mercado nacional e internacional en estado fresco, aunque también puede ser utilizado para elaborar diversas presentaciones agroindustriales, como jugos y néctares de mango, los cuales a su vez se pueden emplear para hacer mezclas de frutas tropicales, que son preferidas en el mercado europeo (AGROBANCO, 2007).



Figura 4: Cadena de valor agregado del mango

Fuente: Universidad Autónoma Chapingo, México (2003)

Además, es posible elaborar rebanadas de mango congeladas, deshidratados de mango, conservas de mango (purés, mermeladas y almíbar), las cuales son consumidas principalmente en el mercado externo. Estos derivados agroindustriales pueden ser

utilizados como bases para helados, nieves y refrescos, alimentos infantiles, repostería y dulcería, en general, en el caso de la pulpa concentrada y congelada para consumo directo, y adorno de repostería en el caso de rebanadas congeladas (**AGROBANCO, 2007**).

## H. Pulpa de mango

La pulpa es la parte comestible del mango, es decir, el producto obtenido de la separación de las partes carnosas de la fruta, desechando la cáscara, semilla y bagazo, mediante procesos tecnológicos adecuados, la pulpa entonces condensa los nutrientes, el sabor, color y aroma del mango, y a partir de ella se obtiene un jugo de fruta 100% natural (Quintero et al., 2011).

La pulpa de mango es un producto pastoso, no diluido, ni concentrado, ni fermentado, obtenido por la desintegración y tamizado de la fracción comestible de la fruta fresca, sana, madura y limpia, posee un color intenso y homogéneo, semejante al de la fruta fresca, un aroma característico e intenso de fruta madura y sana, libre de cualquier sabor extraño, amargo, astringente o fermentado, debe sentirse en la boca fluida y homogénea, sin espuma ni partículas extrañas (**Moreno, 2010**).

El proceso de obtención de la pulpa de mango tiene la siguiente secuencia;

**Recepción, higienización y selección;** La fruta que se recibe del campo no llega limpia y por lo tanto es necesario eliminar el polvo, restos de hojarasca, pajas, etc. El lavado se realiza con ayuda de tanques con agitación, cepillos rotatorios y boquillas a presión, complementado con la inspección visual, que se realiza en los transportadores de rodillos donde se separan las frutas que no cumplen las condiciones de calidad para su proceso.

**Clasificación;** Corresponde a la separación de la fruta de mango por grado de madurez, continuando en el proceso aquellas que se encuentran con madurez plena.

**Desinfección de la fruta;** Consiste en sumergir la fruta en 10 litros de agua con 5 mL de hipoclorito de sodio, con la finalidad de eliminar los microorganismos que pudieran encontrarse en la superficie de la fruta.

**Enjuague de la fruta;** Corresponde someter a la fruta a través de rodillos transportadores a boquillas de agua a presión.

**Escaldado;** Corresponde a la inactivación enzimática mediante la exposición de la fruta a vapor vivo o en agua entre 70°C a 85°C, por 1 a 5 minutos.

Adecuación de la fruta; Corresponde al pelado y troceado

**Pulpeado;** Se realiza en pulpeadora mecánica de tambor con selector de tamaño de partícula.

**Pasteurización;** Corresponde a la exposición de la pulpa a 65°C de temperatura durante 30 minutos.

**Empacado;** Se realiza conforme a la necesidad del mercado, pudiendo ser en empaques de <sup>1</sup>/<sub>2</sub> kilo, 5 kilos, 10 kilos, etc.

**Congelación;** Corresponde al almacenamiento inmediato después del empacado en cámaras de congelación cuyas temperaturas se encuentran entre -18° a -20°C (**Moreno**, 2010).

#### I: Ficha técnica: Pulpa de mango

La ficha técnica de la pulpa de mango, define las características fisicoquímicas y microbiológicas que este producto debe reunir para su comercialización en óptimas condiciones, tanto en el mercado nacional como en el internacional, Tabla 3 (SUNAT, 2011).

## J. Valor nutritivo de la pulpa de mango

La pulpa del mango se constituye en un valioso suplemento dietético, es rico en vitaminas A y C, minerales, fibras y antioxidantes, son bajos en calorías, grasas y sodio. Su valor calórico se encuentra en el intervalo de 62 a 64 calorías/100g de pulpa, Tabla 2 (FUNDEAGRO, 2008).

Componentes	100g de muestra
Agua	81,8 g
Carbohidratos	16,4 g
Fibra	0,7 g
Vitamina A	1100 U.I
Proteínas	0,5 g
Ácido ascórbico	80 mg
Fosforo	14 mg
Calcio	10 mg
Hierro	0,4 mg
Grasa	0,1 mg
Niacina	0,04 mg
Tiamina	0,04 mg
Riboflavina	0,07 mg

## **TABLA 2:** Valor nutricional de la pulpa de mango

Fuente: (FAO, 2007).

TABLA 3: Ficha técnica de	pulpa de mango	o variedad Haden y Kent congelada	
---------------------------	----------------	-----------------------------------	--

Pulpa	Características fisicoquímicas			Características microbiológicas			
	° Brix	Acidez expresada en % de ácido cítrico	рН	Recuento de mesófilos aerobios (ufc/g)	NMP de coliformes totales por gramo	NMP de coliformes fecales por gramo	Recuento de hongos y levaduras (ufc/g)
Simple	13 - 17	0.30 - 0.60	3.5 – 4.3	20.000	9	< 3	1.000
Concentrada	27.5 – 28.5	0.60 - 1.15	3.8 - 4.2	Max. 800	-	< 10	Max. 200

Fuente: Alimentos SAS, Colombia; (MINAG, 2009).

Normas técnicas consultadas: NTC 404, NTC 512-1, NTC 4592, NTC 1364, NTC 285, NTC 1 236, NTC 440, NTC 4132

#### K. Dinámica comercial del mango Peruano

El consumo de mango presenta una tendencia creciente en EE.UU con 285 millones de consumidores y en Europa con alrededor de 350 millones. En la actualidad, tanto las perspectivas de consumo como la oferta van en alza, y ello se acompaña del aumento de producción y de nuevos países iniciando en la exportación a bajos precios de producción.

El promedio de consumo de mango en el mundo es de 3.42 kg/hab/año, el mayor consumo se registra en Asia (4.14 kg/hab/año), lo siguen; África (1.78 kg/hab/año), Austria (1.29 kg/hab/año), EE.UU (0.25 kg/hab/año) y Europa (0.09 kg/hab/año) (**FAO**, **2007**).

Las exportaciones de mango fresco han mantenido una trayectoria creciente en los últimos 5 años, por cuanto, durante el año 2007, prácticamente duplicaron el valor obtenido en el año 2002. El mango Peruano ofrece un alto potencial debido a que se produce en un trópico seco, donde no existe lluvia, y el cultivo es manejado con mayor facilidad respecto a otros países. En la campaña del 2007, la producción de mango ascendió a 292,555 t, menor en un 8.7% respecto al 2006, según lo indica el Ministerio de Agricultura (**MINAG, 2009**). El período de cosecha se concentra entre octubre y marzo, y del total de la producción alrededor del 30% se destina a la exportación en estado fresco, el 50% al consumo interno y el 20% a la agroindustria según estimados de la Asociación de Productores y Exportadores de Mango (**APEM, 2012**).

Perú es uno de los principales exportadores de mango a nivel mundial, siendo sus principales competidores, por razones de estacionalidad, Brasil, Ecuador y Sudáfrica, de otro lado, compite en menor medida con México, el principal exportador a EE.UU, pues su producción es contra estacional a la de Perú. Las exportaciones de mango fresco durante la campaña octubre 2007 a marzo 2008, alcanzaron un récord de 115,000TM, un incremento del 65% con relación a la campaña anterior, según lo reportado por (**MINAG**,

). Este volumen exportado generó ingresos por cerca de 80 millones de dólares, mayor en un 63% respecto de la campaña 2006-2007.

Sostenía el analista que para los períodos siguientes al analizado, las exportaciones de mango muestran un panorama positivo. Esta predicción **la** sustenta en el mayor rendimiento esperado de los cultivos, debido a que las plantaciones jóvenes (alrededor de la mitad de las 17 mil hectáreas) que se vienen incorporando a la producción en los últimos años empiezan a alcanzar su madurez y su máximo rendimiento. Por otro lado, se bien se prevé que EE.UU. y Europa continúen siendo los principales mercados de exportación, se estima que el mango peruano accederá a nuevos mercados como México, China y Japón (**Nano, 2008**).

#### CAPITULO III: Metodología

#### 3.1. Método empleado en la investigación

Tal como se ha indicado en el acápite correspondiente a la caracterización y naturaleza del objeto de investigación, el enfoque empleado en esta tesis es **cuantitativo-experimental**, con fundamento en el método **hipotético-deductivo**, por cuanto las respuestas de las hipótesis que se han planteado, tienen como finalidad central, aportar con nuevos experimentos científicos a la teoría de la cinética de reacciones del pardeamiento no enzimático y el comportamiento reológico en pulpas de frutas.

## 3.2. Metodología para la prueba de hipótesis

La metodología utilizada para la prueba de las hipótesis se indica a continuación:

## 3.2.1. Obtención de pulpa de mango variedad Haden y Kent

Para la obtención de la pulpa simple y pulpa concentrada de ambas materias primas se ha considerado el diagrama de flujo que se muestra en la Figura 5.

Este diagrama de flujo y los parámetros con los que se ha procesado, corresponden en parte, a la utilizada en la industria de la exportación de pulpa de mango (**Moreno, 2010**).

#### **3.2.2. Distribución experimental**

La distribución experimental de los parámetros de temperatura y tiempo del tratamiento térmico de la pulpa simple y concentrada de mango Haden y Kent, se muestra en las Tablas 4, 5 y 6.



Figura 5: Diagrama de bloques para obtención de pulpa simple y pulpa concentrada

Tratamientos	Temperatura (°C)	Tiempo de	Evaluaciones en laboratorio		
		exposición			
		(min.)			
$T_0$	Ambiente	Sin exposición	-Composición fisicoquímica		
			-Análisis microbiológico		
T1	80	0, 10, 20, 30, 40,	Registro de la variación de:		
		50, 60	color, azúcares reductores,		
			consistencia.		
			4.		
T2	85	0, 10, 20, 30, 40,	Idem		
		50,60			
Т3	90	0, 10, 20, 30, 40,	Ídem		
10		50 60			
		50, 00			
T4	95	0, 10, 20, 30,40,	Ídem		
		50, 60			
T5	98	0, 10, 20,30, 40,	Ídem		
		50, 60			

**TABLA 4:** Distribución de tratamientos de temperatura y tiempo en pulpa simple de mango variedad Haden y Kent.

**TABLA 5:** Distribución de tratamientos de temperatura y tiempo en pulpa concentrada(28° Brix) de mango variedad Haden y Kent.

Tratamientos	Temperatura (°C)	Tiempo de	Evaluaciones en laboratorio
		exposición	
		(min.)	
T <sub>0</sub>	Ambiente	Sin exposición	-Composición fisicoquímica
			-Análisis microbiológico
T1	80	0, 30, 60, 90,	Registro de la variación de;
		120, 150, 180,	color, azúcares reductores,
		210, 240	vitamina C, HMF e índice de
			formol.
T2	85	0, 30, 60, 90,	Idem
		120, 150, 180,	
		210, 240	
			4.
Т3	90	0, 30, 60, 90,	Idem
		120, 150, 180,	
		210, 240	
	95	0.30.60.90.	Ídem
		120 150 180	
		120, 150, 100,	
		210, 240	
T5	98	0, 30, 60, 90,	Ídem
		120, 150, 180,	
		210, 240	

TABLA	6: Distribución	de tratar	nientos	de conce	ntración	y tempera	atura en	la eval	luación
	reológica d	e pulpa	de mar	ngo					

Tratamientos	Concentración	Temperatura	Evaluaciones reológicas
	(°Brix)	(°C)	
		5, 15, 25, 35, 45,	Tixotropía, umbral de
Т1	28	55, 65 y 75	fluencia, Índice de
	20		consistencia (k), de
			comportamiento al flujo (n),
			efecto de la temperatura y
			concentración de sólidos
			solubles sobre el índice de
			consistencia.
		5 15 25 25 45	Ídam
		5, 15, 25, 55, 45,	Idem
T2	25	55, 65 y 75	
		5, 15, 25, 35, 45,	Ídem
ТЗ	20	55, 65 y 75	
15	20		
		5, 15, 25, 35, 45,	Ídem
Τ4	15	55, 65 y 75	
14	15		
		5, 15, 25, 35, 45,	Ídem
Tr	10	55, 65 y 75	
15	10		
1		1	

#### 3.3. Técnicas e instrumentos empleados

Las técnicas de análisis empleadas en la ejecución de la distribución experimental, son los que se indican a continuación:

**3.3.1. Composición proximal;** Se ha determinado el contenido de agua, carbohidratos, fibra, proteína y vitamina c, mediante los procedimientos estándares de la AOAC (1990).

**3.3.2. Composición fisicoquímica;** Se ha determinado, el contenido de sólidos solubles, azúcares totales, acidez titulable y pH. La determinación de los sólidos solubles es refractométrico, haciendo uso de la guía correspondiente a la NTC 883, los azúcares totales por titulación utilizando la guía de la AOAC 925.36 18<sup>th</sup> ed. 2009, la acidez titulable también por titulación siguiendo la guía de la norma AOAC 17<sup>th</sup>, ed. 2000 y el pH por potenciometría cumpliendo el protocolo establecido por la AOAC 960.19.18<sup>th</sup> ed. 2009.

**3.3.3. Análisis microbiológico;** Se ha realizado el análisis de recuento de mesófilos aerobios, coliformes totales, coliformes fecales y recuento de hongos y levaduras. Para el recuento de mesófilos aerobios se ha hecho uso del método de recuento en placa (ufc/g), norma ISO 4833, 2003; coliformes totales por el método del número más probable (NMP a 30°C), norma ISO 4831, 2006; coliformes fecales por el método del número más probable (NMP), protocolo AOAC 991.14, 2005 y para hongos y levaduras se ha utilizado el método de recuento en placa (ufc/g), norma ISO 4836, 2003; norma ISO 4000; coliformes fecales por el método del número más probable (NMP), protocolo AOAC 991.14, 2005 y para hongos y levaduras se ha utilizado el método de recuento en placa (ufc/g), norma ISO 7954, 1988.

**3.3.4. Análisis de color;** Se ha determinado instrumentalmente a temperatura ambiente de acuerdo a IRAM 15941-2, 1997, haciendo uso de un colorímetro Minolta Modelo CR 400, obteniendo los parámetros **a**, **b** y **L** del sistema Hunter, **a**, representa las tonalidades que abarca del verde (valores negativos) al rojo (valores positivos), **b**, los tonos azules

para los negativos y amarillos para los positivos, el cero equivale al gris para ambos parámetros. La coordenada, **L**, representa la luminosidad, siendo 100 el blanco, 50 el gris y cero el negro.

**3.3.5. Análisis de azúcares reductores;** Se ha determinado por titulación haciendo uso del método de la AOAC 925.36 18<sup>th</sup>, 2009.

**3.3.6. Análisis de Hidroximetilfurfural;** Se ha determinado por fotometría usando el método titulométrico de Winkler, DIN 10751-1: 2010-08.

**3.3.7. Análisis de vitamina C;** Se ha determinado haciendo uso del método de la AOAC 976.22, 2000, por titulación con 2,6-diclorofenolindofenol.

**3.3.8.** Análisis del índice de formol; Se ha determinado por titulación, haciendo uso del método INTI, Manual técnico 1988, el índice de formol son los ml de NaOH 0,1 N necesarios para neutralizar los H<sup>+</sup> liberados en la reacción del formol con 100 ml de muestra.

**3.3.9.** Análisis de comportamiento reológico; Se ha realizado por medidas reológicas de las distintas muestras, mediante un viscosímetro de cilindros concéntricos Brookfield modelo Rheometer RS/Plus, registrando los valores del esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) y la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ).

**3.3.10. Análisis de tixotropía;** Se ha realizado por medidas reológicas de las distintas diluciones de pulpa de mango Haden y Kent, mediante un viscosímetro de cilindros concéntricos Brookfield modelo Rheometer RS/Plus, cizallando la muestra durante 3 minutos a la velocidad máxima del rotor antes de iniciar las lecturas de esfuerzo cortante (Pa) y velocidad de deformación(1/s).

#### 3.4. Procedimiento de la recolección de datos

El promedio de tres repeticiones, de los análisis de laboratorio realizados en muestras de mango Haden y Kent se registran en Tablas de resultados cuyas descripciones se muestran a continuación:

## 3.4.1. Análisis de color

Se registrará la lectura de los parámetros de L\*, a\* y b\*, para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

## 3.4.2. Análisis de azúcares reductores

Se hará registros de concentración de azúcares reductores (mg/100 g) para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

## 3.4.3. Análisis de vitamina C

Se registra la concentración de vitamina C (mg/100 g) para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

#### 3.4.4. Análisis de hidroximetilfurfural

Se registra la concentración de HMF (mg HMF/kg) para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

## 3.4.5. Análisis reológico

Se registra los parámetros del índice de consistencia (k), índice de comportamiento al flujo (n) y la explicación de la variabilidad de los modelos ajustados ( $\mathbb{R}^2$ ).

#### 3.4.6. Análisis del índice de formol

Se registra el valor numérico del indicador de formol para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

## 3.4.7. Análisis de comportamiento reológico

Se hará un registro del esfuerzo cortante (Pa), la velocidad de deformación (1/s) y la viscosidad para cada temperatura y tiempo de exposición de las muestras.

#### 3.5. Análisis de resultados

Los resultados son analizados mediante ajustes regresionales de curvas de comportamiento cinético que permitirán determinar las constantes cinéticas de reacción para cada parámetro de evaluación del pardeamiento no enzimático, con ayuda del Software Statgraphics, versión 5.0.

Los resultados de la investigación con el correspondiente análisis e interpretación se muestran a continuación:

#### 4.1. Evaluación de la materia prima

#### 4.1.1. Rendimiento en pulpa de mango variedad haden y Kent

Los resultados de rendimiento en pulpa de  $70\pm3$  % y  $75.5\pm1.5$ % para la variedad Haden y Kent, respectivamente, mostrados en la Tabla 7, son semejantes a los obtenidos en el estudio; calidad post cosecha de cultivares de mango, reportados por (**Siller et al., 2009**), quienes refieren valores de  $70\pm2.7$  % y  $75\pm1.4$  %.

<b>TABLA 7</b> : Rendimiento en	pulpa de	mango H	laden y Kent
---------------------------------	----------	---------	--------------

Variedad	Peso (g)	Pulpa (%)	Cáscara (%)	Semilla (%)
Haden	263-331	70±3	19-23	7-11
Kent	470-507	75.5±1.5	14-16	8-12

# 4.1.2. Composición físico-química y parámetros de color de la pulpa de mango Haden y Kent

La composición físico-química y parámetros de color mostrados en la Tabla 8, se ubican dentro del rango de valores reportados por (FAO, 2007; Rincón et al., 2008; Siller et al., 2009 y Sumaya, et al., 2012).

Entre las variedades se observan diferencias, si bien no tan significativas, pero que los caracteriza una de otra, por ejemplo, en lo que respecta al contenido de agua la variedad Haden arroja un valor relativamente superior (82.3 g), mientras que en contenido de

carbohidratos es significativamente inferior respecto al Kent, lo que indica que esta última tiene menos contenido de agua pero es más rica en carbohidratos en general.

Componentes	Vari	edad
	Haden	Kent
Agua (g)	82.3	81.2
Carbohidratos (g)	14.53	16.08
Proteína (g)	0.41	0.52
Ácido ascórbico (mg/100g)	28.321	28.435
Azúcares reductores (mg/100g)	0.305	0.376
Luminosidad	81.91	68.01
Ángulo de tonalidad o matiz	82.504	83.211
Cromaticidad	98.35	91.64
°Brix	16	18
Acidez (%)	0.35	0.54
pH	4.1	4.7
Pectina (mg/L)	18.54	20.01

**TABLA 8**: Composición físico-química (en 100g) y parámetros de color de la pulpa de

mango variedad Haden y Kent

Respecto a los parámetros de color, la variedad Haden mostró una luminosidad inicial de 81.91 y de 68.01 la Kent, que al contrastar con el ángulo de tonalidad, corresponden a colores de amarillo anaranjado claro para la primera y amarillo anaranjado livianamente opaco para la segunda (**Carta de color de Chroma meter CR-400**).
#### 4.1.3 Análisis microbiológico

Los valores mostrados en la Tabla 9, indicaron que el proceso de pasteurización a 85°C/5 min es suficiente para tener una pulpa de excelentes características microbiológicas y por lo tanto calificada de buena calidad sanitaria.

TABLA 9: Determinaciones microbiológicas en pulpa de mango Haden y Kent pasteurizada a 85°C/5 min.

Determinaciones	n	HADEN		KENT	
		А	В	А	В
Recuento de m.o termotolerantes: UFC/mL	4	300	0	400	0
N.M.P. de coliformes totales: g/mL	4	3	0	4	0
N.M.P. de coliformes fecales: g/mL	4	1	0	2	0
Recuento de hongos y levaduras: UFC/mL	4	600	0	500	0

n = Número de repeticiones analizadas

B= Pulpa Pasteurizada a 80°C/10 min

### 4.2. Cinética del pardeamiento no enzimático en pulpa simple de mango variedad Haden y Kent

#### 4.2.1. Comportamiento cinético de la luminosidad (L\*)

La luminosidad disminuye de manera permanente para cada temperatura y tiempos de exposición, tal como puede verificarse en las Figuras 6 y 7.



Figura 6: Variación de la luminosidad (L\*) en pulpa simple de mango variedad Haden, con ajuste a un modelo cinético de orden cero.



Figura 7: Variación de la luminosidad (L\*) en pulpa simple de mango variedad Kent, con ajuste a un modelo cinético de orden cero.

La variación de la luminosidad de las pulpas tanto de Haden como de Kent corresponden de manera indistinta a cinéticas de orden cero como de orden uno para las temperaturas y tiempos estudiados, al no mostrar diferencias estadísticas significativas a un nivel de probabilidad de error del 5%, sin embargo los coeficientes de regresión estadística para el modelo cinético de orden cero son sensiblemente mayores al de orden uno, tal como puede verificarse en la Tabla 10; por lo tanto permite concluir que la cinética de orden cero es la que mejor predice la pérdida de la luminosidad y consecuentemente la cinética de pardeamiento no enzimático, asimismo, es importante resaltar que los niveles de correlación estadística tendieron a incrementarse hasta su valor máximo a 98°C, hecho que mostraría que a mayores temperaturas el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico tendría mayor correspondencia estadística.

Al estudiar el efecto de la temperatura sobre la variación de la luminosidad de las muestras (Tabla 11), se ha determinado que para el caso de la variedad Haden las energías de activación son mayores, hecho que induce a concluir que la pulpa de esta variedad es más sensible a los cambios de temperatura, es decir, para las mismas variaciones de temperatura sufre mayor pérdida de la luminosidad y consecuentemente mayor pardeamiento no enzimático, siendo los modelos de la constante cinética de reacción de Arrhenius ( $K_1$ ), respectivamente, los siguientes;

HADEN: 
$$K_1 = 0.92 \exp(1559/RT) \rightarrow (60)$$

KENT: 
$$K_1 = 2.49 \exp(1171/RT) \rightarrow$$
 (61)

donde  $K_1(u.L/min)$  y T es la temperatura absoluta.

Variadad	Ordon do	т	Ordanada arigan	k (min-1)	
varieuau	Orden de		Ordenada origen	к (ппп -)	1
	reaccion	(°C)			
		80	76.52 (±2.32)	-0.26 (±0.06)	0.875
		85	80.90 (±1.40)	-0.30 (±0.04)	0.962
	n = 0	90	77.11 (±1.88)	-0.49 (±0.05)	0.973
		95	73.28 (±1.41)	-0.40 (±0.04)	0.977
Haden		98	66.85 (±1.73)	-0.50 (±0.03)	0.989
		80	4.39 (±0.04)	-0.004(±0.001)	0.889
		85	4.43 (±0.03)	-0.004(±0.001)	0.937
	n = 1	90	4.43 (±0.04)	-0.008(±0.001)	0.957
		95	4.35 (±0.03)	-0.006(±0.001)	0.958
		98	4.33 (±0.04)	-0.010 (±0.001)	0.982
		80	70.13 (±1.90)	-0.201 (±0.051)	0.861
		85	68.37 (±0.90)	-0.131 (±0.031)	0.915
	n = 0	90	65.30 (±1.40)	-0.221 (±0.401)	0.927
		95	72.32 (±0.70)	-0.441 (±0.022)	0.995
Kent		98	62.97 (±0.80)	-0.378 (±0.023)	0.992
		80	4.27 (±0.04)	-0.003(±0.001)	0.760
		85	4.23 (±0.01)	-0.0011(±0.0003)	0.927
	n = 1	90	4.20 (±0.02)	-0.0031(±0.0005)	0.940
		95	4.36 (±0.01)	-0.0071(±0.0004)	0.995
		98	4.22 (±0.02)	-0.0071(±0.0006)	0.985

## TABLA 10: Ajustes de la variación de luminosidad (L\*) en pulpa simple de mango

variedad Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

TABLA 11: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para pérdida de luminosidad (L\*)

en pulpa de mango variedad Haden y Kent

Variedad	Orden de	$K_{o}$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	$\mathbf{n} = 0$	0.92	12.96	0.992
Haden	n = 1	324.94	3.07	0.991
	$\mathbf{n} = 0$	2.49	9.74	0.942
Kent	n = 1	318.51	2.35	0.940

Conforme a la afirmación hecha por (**Ibarz et al., 1998**), si la luminosidad mide los tonos claro-oscuro, el que disminuya indica que las muestras se vuelven más oscuras, la pulpa de mango variedad Haden y Kent se oscurecen de manera permanente a las temperaturas y tiempos de proceso considerados en el estudio, siguiendo una cinética de orden cero.

En el análisis estadístico al mostrarse que los valores-P son inferiores 0.05 indicaron que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto significativo al 95% de nivel de confianza, tal como puede verificarse en el comportamiento de medias, presentado en la Figura 8.



Figura 8: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la cinética de pérdida de luminosidad en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).

#### 4.2.2. Comportamiento cinético de la variación de color (ΔE\*)

La diferencia de color de las pulpas tanto de la variedad Haden como Kent se incrementa de manera permanente para las temperaturas y tiempos estudiados, observándose que estas variaciones son más acusadas a las temperaturas de 95 y 98°C, tal como puede verificarse en las Figuras 9 y 10.



Figura 9: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Haden



Figura 10: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent Con el fin de evaluar la cinética de variación de la diferencia de color, los resultados experimentales mostrados en las Figuras 9 y 10, se ajustaron a cinéticas de orden cero y pseudo-primer orden ( $\Delta E^* = a$ -b exp(-*kt*)) tal como puede visualizarse en las Tablas 12 y 13. Los valores del coeficiente de regresión dados en las Tabla 12 y 13 muestran que, en general, son ligeramente superiores los de orden cero a los de pseudo-primer orden, en tal razón es posible aseverar que al parecer, el modelo cinético de orden cero describe de

un modo más adecuado la evolución de este parámetro colorimétrico ( $\Delta E^*$ ) con el tiempo de tratamiento.

TABLA 12: Ajustes de la variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ), en pulpa simple de mango variedad Haden y Kent, con ajuste a una cinética de orden cero

Variedad	T (°C)	Intercepto (k <sub>1</sub> )	$k_2 (min^{-1})$	r
	80	3.16 (±1.11)	0.55 (±0.05)	0.980
	85	2.71(±0.87)	0.54 (±0.06)	0.969
Haden	90	0.38(±0.11)	0.60 (±0.03)	0.994
	95	0.033(±0.003)	0.67 (±0.06)	0.979
	98	0.90(±0.03)	0.92(±0.04)	0.996
	80	0.87(±0.07)	0.21 (±0.02)	0.984
	85	1.47(±0.92)	0.29 (±0.05)	0.941
Kent	90	0.41(±0.03)	0.26(±0.03)	0.977
	95	0.0021(±0.0002)	0.43 (±0.02)	0.992
	98	3.88(±1.65)	0.62 (±0.05)	0.984

 $(\Delta E^* = k_1 + k_2 * t)$ 

Probabilidad de error = 5%.

TABLA 13: Ajustes de la variación de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ), en pulpa simple de

mango variedad Haden y Kent, con ajuste a una cinética de pseudo-primer

orden ( $\Delta E^* = k_1 - k_2 \exp(-k_3 t)$ )

Variedad	T (°C)	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	r
	80	$52.42(\pm 2.01)$	$51.71(\pm 1.88)$	0.017 (±0.008)	0.981
	85	94.13(±2.85)	92.33(±2.76)	0.005 (±0.014)	0.941
Haden	90	101.99(±2.53)	103.13(±1.98)	0.001 (±0.007)	0.986
	95	107.95(±3.81)	108.77(±3.87)	0.001 (±0.012)	0.956
	98	119.69(±2.35)	122.55(±2.76)	0.002 (±0.005)	0.992
	80	24.24(±0.83)	24.08(±0.87)	0.013 (±0.008)	0.979
	85	20.89(±1.84)	21.58(±1.45)	0.028 (±0.017)	0.935
Kent	90	38.96(±1.20)	39.68(±1.34)	0.0009(±0.0003)	0.953
	95	59.86(±1.11)	60.52(±1.33)	0.001 (±0.008)	0.983
	98	59.42(±2.32)	58.37(±1.98)	0.017 (±0.007)	0.988

Probabilidad de error = 5%.

La Figuras 11, 12, 13 y 14 muestran el comportamiento de los ajustes de la diferencia de color a una cinética de orden cero y pseudo-primer orden [ $\Delta E = a - b^*exp(-kt)$ ] para 95°C y 80°C respectivamente, figuras análogas se ha observado para las demás temperaturas.



Figura 11: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Haden,

a 95°C, con ajuste a una cinética de orden cero



Figura 12: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent, a 95°C, con ajuste a una cinética de orden cero



Figura 13: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Haden,

a 80°C, con ajuste a una cinética de orden uno



Figura 14: Diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa simple de mango variedad Kent, a 80°C, con ajuste a una cinética de orden uno

Es importante resaltar que a las temperaturas de 95 y 98°C, la diferencia de color es mayor en relación a las otras temperaturas, resultado que indujo a afirmar que a mayor temperatura las reacciones de pardeamiento no enzimático son más acusadas, afirmación que es concordante con trabajos similares realizados por (**Ibarz et al., 1989a; Ibarz et** 

#### al., 1989b; Remacha et al., 1992; Garza et al., 1996; Ibarz et al., 1998).

En la Tabla 14 se muestran los valores de las energías de activación. Se observa que la variedad Kent presenta valores superiores a la variedad Haden, lo que indica que las pulpas de Kent son más sensibles al cambio de temperatura de tratamiento. Por ello, para un mismo cambio de temperatura, las pulpas de la variedad Kent experimentarán un mayor pardeamiento que las de la variedad Haden. Esto se puede corroborar con los datos que aparecen en las Figuras 9 y 10.

TABLA 14: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la diferencia de color (ΔE\*) en pulpa de mango variedad Haden y Kent

Variedad	Orden de reacción	$K_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	n = 0	$1.43 \times 10^{3}$	24.47	0.833
Haden				
	n = 1	1.54x10 <sup>5</sup>	6.58	0.815
	n = 0	7.92x10 <sup>9</sup>	58.92	0.897
Kent				
	n = 1	3.1x10 <sup>4</sup>	18.97	0.889

La variación de las constantes cinéticas de orden cero con la temperatura se ajustan a un modelo tipo Arrhenius, obteniendo las siguientes expresiones:

Haden:  $k = 1.43 \times 10^3 \exp(-2993.2/\text{RT}) \rightarrow (62)$ Kent:  $k = 7.92 \times 10^9 \exp(-7086.4/\text{RT}) \rightarrow (63),$ 

Donde k (u. $\Delta E^*/min$ ) y T es la temperatura absoluta.

Estadísticamente al encontrarse que los valores-P son menores a 0.05 indicaron que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto significativo al 95% de nivel de confianza sobre la diferencia de color, tal como se indica en el comportamiento de medias mostradas en la Figura 15.



Figura 15: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la diferencia de color (DE\*) en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).

#### 4.2.3. Comportamiento cinético de la variación de azúcares reductores

La concentración de azúcares reductores frente a la temperatura y tiempo de proceso térmico, mostraron variaciones de incremento, estabilidad y reducción muy diferenciadas para cada una de las temperaturas y tiempos de proceso térmico, no siendo posible modelar a una cinética específica, tal como puede verse en la representación de los resultados experimentales en las Figuras 16 y 17.



Figura 16: Variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango variedad



Figura 17: Variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango variedad Kent

Los resultados del comportamiento mostrado en lasFiguras16 y 17, son similares a los reportados por (**Garza, et al., 1996**), quienes refieren que si bien los azúcares reductores desaparecen con la reacción de Maillard, aparecen por la hidrólisis permanente de la sacarosa por efectos de la temperatura y tiempo de exposición, en tanto que existe una ininterrumpida disminución de la concentración de sacarosa, pudiendo alcanzar

porcentajes de hasta 97.5%. Asimismo, (Garza et al., 2001), al estudiar modelos cinéticos en cremogenado de naranja, refieren no haber logrado discernir ningún modelo que describa adecuadamente el comportamiento de la fructosa y la glucosa, aduciendo que estos azúcares desaparecen a través de la reacción de Maillard, por el otro aparecen a partir de la hidrolisis de la sacarosa, lo que en conjunto no permite apreciar una evolución clara. En su momento (Ibarz et al., 1997) indican que la reacción de Maillard es debida a que los azúcares reductores presentes en la fruta reaccionan con grupos amino libres, destacando que en las frutas los principales azúcares reductores son las hexosas glucosa y fructosa, cuyo contenido se ve incrementado por la hidrolisis de la sacarosa, potenciada por la temperatura, pH y tiempo de exposición. Igualmente (Ibarz et al., 1998) al investigar la evolución del color, HMF y azúcares en zumo clarificado de pera, refiere que no pudieron observar una tendencia clara en la evolución de hexosas, justificando que puede deberse al hecho de que las hexosas desaparecen del medio de reacción además de las reacciones de Maillard por caramelización y formación de HMF, pero aparecen en el zumo debido a la hidrólisis de sacarosa.

De acuerdo a estas contrastaciones, se concluye que en la presente investigación por las características de comportamiento de los azúcares reductores en el experimento, es difícil dar un mecanismo cinético de aparición o desaparición de las hexosas en las pulpas de mango variedad Haden y Kent.

Sin embargo, al evaluar el efecto estadístico de los factores de tiempo y temperatura sobre la variación de los azúcares reductores, se ha determinado que al mostrar valores-P menores a 0.05, ambos factores tienen efecto significativo al 95% de nivel de confianza sobre la variación del contenido de los azúcares reductores, tal como puede mostrarse en el comportamiento de medias estadísticas de la Figura 18.



Figura 18: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación de azúcares reductores en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).

#### 4.2.4. Comportamiento cinético de la variación de Vitamina C

El contenido de vitamina C ha mostrado una tendencia permanente de reducción para todas las temperaturas y tiempos de exposición considerados en el presente estudio, tal como puede verificarse en las Figuras 19 y 20, concordante con las conclusiones de (**Garza et al., 2001**) que al estudiar los modelos cinéticos de degradación en pulpa de naranja, refieren que a mayor temperatura de tratamiento, la reacción de degradación de la vitamina C es cada vez más intensa y rápida.



Figura 19: Variación de vitamina C en pulpa de mango variedad Haden



Figura 20: Variación de vitamina C en pulpa de mango variedad Kent

Al ajustar los resultados experimentales de degradación de vitamina C a los modelos cinéticos de cero y primer orden, se ha determinado que los coeficientes de regresión estadística del modelo de cero orden son mayores a los de orden uno, por lo que es posible afirmar que la velocidad de reducción del contenido de vitamina C en pulpa de mango variedad Haden y Kent puede ser descrito de modo adecuado por una cinética de orden cero, tal como puede verse en la Tabla 15; al respecto (Garza et al., 2001), al estudiar los modelos cinéticos de degradación en pulpa de naranja, refieren que el modelo cinético de primer orden es el que expresa satisfactoriamente la velocidad de desaparición de la vitamina C. Asimismo (Jhonson et al., 1995; Robertson y Samaniego, 1986; Saguy et al., 1978<sup>a</sup>; Lee y Labuza, 1975) reportados por (Garza et al., 2001), refieren que la degradación de la vitamina C, normalmente, puede caracterizarse mediante una cinética de primer orden.

TABLA 15: Ajustes de la variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa de mango

Variedad	Orden de	Т	Ordenada origen	$k (\min^{-1})$	r
	reacción	(°C)			
		80	28.26 (±0.06)	0.022 (±0.002)	0.986
		85	28.6 (±0.3)	0.043 (±0.007)	0.938
	$\mathbf{n} = 0$	90	27.0 (±0.4)	0.076 (±0.011)	0.951
		95	26.2 (±0.4)	0.089 (±0.010)	0.972
Haden		98	26.1 (±0.4)	0.11 (±0.01)	0.979
		80	28.26 (±0.054)	0.0007(±0.0001)	0.974
		85	28.59 (±0.27)	0.0015(±0.0003)	0.872
	n = 1	90	26.97 (±0.45)	0.0003(±0.0005)	0.891
		95	26.21 (±0.41)	0.0037(±0.0005)	0.929
		98	26.19 (±0.44)	0.0045(±0.0005)	0.943
		80	28.51 (±0.05)	0.024 (±0.001)	0.992
		85	27.65 (±0.06)	0.031 (±0.002)	0.994
	n = 0	90	25.98 (±0.003)	0.046 (±0.003)	0.990
		95	25.74 (±0.12)	0.053 (±0.003)	0.991
Kent		98	24.01 (±0.004)	0.068 (±0.004)	0.991
		80	28.52 (±0.05)	0.0008(±0.0001)	0.984
		85	27.66 (±0.06)	0.0012(±0.0001)	0.987
	n = 1	90	25.99 (±0.12)	0.0019(±0.0001)	0.977
		95	25.76 (±0.14)	0.0022(±0.0002)	0.977
		98	24.07 (±0.15)	0.0031(±0.0002)	0.983

Variedad Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

En la Tabla 16, se muestran los valores de las energías de activación para las pulpas simples de mango variedad Haden y Kent, observándose que para la variedad Kent estos valores son superiores, tanto para una cinética de orden cero como para la de orden uno, lo que indica que las pulpas de Kent son más sensibles a la reducción de la vitamina C con el cambio de temperatura de tratamiento. Por ello, para un mismo cambio de temperatura, las pulpas de la variedad Kent experimentarán una mayor reducción de vitamina C y consecuentemente su velocidad de pardeamiento no enzimático será mayor que la pulpa de la variedad Haden.

Variedad	Orden de	K <sub>o</sub> (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 0	1.82	7.91	0.999
Haden				
	n = 1	1.84	2.48	0.999
	n = 0	1.90	11.61	0.998
Kent				
	n = 1	1.89	3.67	0.998

TABLA 16: Parámetros de la ecuación de Arrhenius para la variación de Vitamina C

(mg/100g) en pulpa de mango variedad Haden y Kent

La variación de las constantes cinéticas de orden cero con la temperatura se han ajustado a un modelo tipo Arrhenius, obteniéndose las siguientes expresiones:

Haden:  $k = 1.82 \exp(951.42/\text{RT}) \rightarrow (64)$ Kent:  $k = 1.89 \exp(1396.2/\text{RT}) \rightarrow (65),$ 

Donde k (u.vit.c/min) y *T* es la temperatura absoluta.

Los valores-P menores a 0.05, prueban que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad de degradación de vitamina C al 95% de confianza, tal como puede verse en el comportamiento de medias de la Figura 21.



Figura 21: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación de Vitamina C en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).

#### 4.2.5. Comportamiento cinético de la variación de hidroximetilfurfural (HMF)

La variación de HMF en pulpa de mango variedad Haden y Kent, no ha mostrado una tendencia significativa de incremento para cada una de las temperaturas y tiempos considerados en el presente estudio, tal como puede verse en las Figuras 22 y 23. Es importante resaltar que las variaciones obtenidas, aun siendo muy reducidas, ha permitido tener un seguimiento lógico para la evaluación del pardeamiento no enzimático de las pulpas.

Al respecto (**Karel, 1984; Ibarz et al., 1989a**) sostienen que el seguimiento de la formación de HMF es uno de los métodos más utilizados para el estudio del pardeamiento no enzimático en zumos de frutas. Refieren también que es uno de los efectos del pardeamiento no enzimático más notorios y que ocurre con mayor claridad en los tratamientos térmicos de frutas.



Figura 22: Variación de HMF en pulpa simple de mango variedad Haden



Figura 23: Variación de HMF en pulpa simple de mango variedad Kent

El ajuste de los resultados a los modelos cinéticos primer orden y auto catalítico de segundo orden mostrados en la Tabla 17, han permitido determinar que el modelo cinético de primer orden tienen coeficientes de correlación estadística mayores que el modelo auto catalítico de segundo orden, por lo tanto corresponde afirmar que la cinética de formación de HMF en pulpa simple de mango de la variedad Haden y Kent, para las condiciones estudiadas, pueden seguir cinéticas de formación de HMF de primer orden, por mostrar mayores niveles de correlación estadística.

Asimismo, es importante indicar que la constante de velocidad de formación de HMF (k), en ambas variedades, no ha mostrado variación muy significativa para las temperaturas de proceso considerados en la presente investigación, por cuanto el seguimiento experimental indica que los niveles de variación es mínima, por lo tanto se puede concluir que los niveles de tratamiento térmico utilizados en el proceso de pulpa simple de mango de la variedad Haden o Kent, no fueron suficientes para catalizar mayores niveles de formación de HMF.

Se considera que este hecho puede deberse fundamentalmente a que la formación de HMF es función directa de la temperatura y de la presencia de azúcares reductores, habiéndose

126

encontrado que en esta investigación la cinética de la evolución de azúcares reductores no ha mostrado una tendencia clara de incremento; al respecto (**Garza et al., 1996**), indican, que si el incremento de los azúcares reductores es muy superior al de HMF, es posible modelar a una cinética de primer orden, en tanto que (**Shallenberger y Mattick, 1983; Babsky et al., 1986**) reportado por (**Ibarz et al., 1998**) refieren que una vía de aparición de HMF es la deshidratación en medio ácido de los azúcares reductores mediante una cinética auto catalítica de segundo orden; sin embargo, si el incremento de azúcares reductores es muy superior al de HMF, se puede suponer una cinética de pseudo primer orden (**Ibarz et al., 1989a**).

TABLA 17: Ajustes de la variación de HMF (mg/kg) en pulpa simple de mango variedad

Variedad	Orden de reacción	T (°C)	$k (\text{mg.kg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	r
		80	$2.0 \times 10^{-4} (\pm 1.7 \times 10^{-5})$	0.966
		85	$1.4 \times 10^{-4} (\pm 2.2 \times 10^{-5})$	0.894
	n = 1	90	$6.0x10^{-4}(\pm 7.9x10^{-5})$	0.924
		95	$2.2 \times 10^{-3} (\pm 3.3 \times 10^{-4})$	0.899
Haden		98	2.7x10 <sup>-3</sup> (±3.0x10 <sup>-4</sup> )	0.944
		80	$8.4x10^{-3}(\pm 1.4x10^{-4})$	0.944
	Auto catalítica de	85	$2.4 \times 10^{-3} (\pm 2.1 \times 10^{-4})$	0.884
	2 <sup>do</sup> orden	90	$9.4 \times 10^{-3} (\pm 1.6 \times 10^{-4})$	0.929
		95	$1.9 \times 10^{-2} (\pm 7.0 \times 10^{-3})$	0.801
		98	1.9x10 <sup>-2</sup> (±2.1x10 <sup>-3</sup> )	0.901
		80	$3.0 \times 10^{-4} (\pm 3.0 \times 10^{-5})$	0.954
		85	$1.6 \times 10^{-4} (\pm 1.3 \times 10^{-5})$	0.969
	n = 1	90	$2.0x10^{-4}(\pm 1.3x10^{-5})$	0.979
		95	$2.0x10^{-4}(\pm 2.7x10^{-5})$	0.920
Kont		98	3.2x10 <sup>-4</sup> (±1.8x10 <sup>-5</sup> )	0.986
Kent		80	$2.0 \times 10^{-4} (\pm 1.7 \times 10^{-5})$	0.966
	Auto catalítica de	85	$1.4x10^{-4}(\pm 2.2x10^{-5})$	0.894
	2 <sup>do</sup> orden	90	$6.0 \times 10^{-4} (\pm 7.7 \times 10^{-5})$	0.924
		95	$2.2 \times 10^{-3} (\pm 3.2 \times 10^{-4})$	0.899
		98	$2.7 \times 10^{-3} (+2.9 \times 10^{-4})$	0.944

Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

Las Figuras 24 y 25 muestran el ajuste al modelo cinético de primer orden para pulpa de mango variedad Haden y Kent a 80°C de proceso térmico. Gráficos análogos se han determinado para las demás temperaturas.



Figura 24: Formación de HMF en pulpa simple de mango Haden a 80°C, con ajuste a una cinética de primer orden



Figura 25: Formación de HMF en pulpa simple de mango Kent a 80°C, con ajuste a una cinética de primer orden

Las ecuaciones ajustadas del modelo cinético de primer orden para pulpa de mango variedad Haden y Kent a 80°C, son:

Haden:	$HMF = 15.246e^{0.0003*t} \rightarrow$	(66)	
Kent:	$HMF = 14.863e^{0.0003*t} \rightarrow$	(67),	donde $t$ es el tiempo en
minutos.			

Los valores-P menores a 0.05, prueban que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad de formación de HMF al 95% de confianza, tal como puede verse en el comportamiento de medias de la Figura 26.



Figura 26: Comportamiento de medias del análisis estadístico, de la variación de HMF en pulpa simple de mango Haden (a) y Kent (b).

# 4.2.6. Evolución del índice de consistencia (k) y de comportamiento al flujo (n) con respecto al tiempo

Las Figuras 27 y 28, muestran la evolución reológica de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent a una temperatura de proceso térmico de 80°C, similar comportamiento se ha observado para las demás temperaturas de proceso térmico ensayadas en la presente investigación. En estos reogramas, se observa que las curvas de subida y bajada no son coincidentes, hecho que permitieron afirmar que éstas pulpas tienen cierto comportamiento tixotrópico, razón por la cual, para todos los ensayos, antes de continuar con las lecturas reológicas, las muestras fueron cizalladas con la finalidad de eliminar su comportamiento tixotrópico, asimismo, es importante indicar que los ajustes estadísticos se han obtenido con los valores medios de las lecturas en la subida y bajada de las revoluciones.

El estudio reológico a la temperatura constante de 80°C y a diferentes tiempos de proceso térmico, con un nivel de probabilidad de error del 5%, no mostraron una tendencia clara en los valores del índice de consistencia y de comportamiento al flujo, tal como puede verse en la Tabla 19, resultado análogo se ha observado para las demás temperaturas. Los valores de esta tabla corresponden a los parámetros del modelo Herschel y Bulkley, por cuanto las lecturas reológicas indicaron que las curvas no pasan por el origen, según se observa en las figuras 27 y 28.



Velocidad de deformación (1/s)

Figura 27: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa simple de mango variedad Haden a 80°C



Velocidad de deformación (1/s)

Figura 28: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa simple de mango variedad Kent a 80°C.

El ajuste de los resultados experimentales al modelo Herschel y Bulkley, se muestran en la Tabla 18, en donde se observa que en ambas muestras los valores del esfuerzo umbral son menores de 1 Pa. Al respecto, Saravacos (1970), indica que si los valores del esfuerzo umbral son menores de 1 Pa, se puede considerar que dicho umbral no existe, y los fluidos se comportan como fluidos de la potencia. Por otro lado, se observa que en la mayoría de los casos, los intervalos de variación son más altos que el propio valor del esfuerzo umbral, indicando que el cero está incluido, lo que permite reafirmar que se puede despreciar el valor del esfuerzo umbral y considerar a las pulpas simples de mango variedad Haden y Kent como fluidos de la potencia.

Asimismo, en la Tabla 18 se puede verificar que el índice de consistencia (k) de las pulpas se mantuvo en el intervalo de 2.52 a 3.44 Pa·s<sup>n</sup>, mientras que el índice de comportamiento al flujo (n) lo hizo en el intervalo de 0.24 a 0.31, siendo identificados como fluidos pseudoplásticos del tipo Herschel y Bulkley con mínimos valores de esfuerzo umbral.

	Г <u>—-</u>		4		-
Variedad	Tiempo	Esfuerzo Umbral	Indice de	Indice de	r
	(min)	$\sigma_{_0}( ext{Pa})$	consistencia	Comportamiento	
			Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
			k (Pa-s <sup>n</sup> )		
	10	0.65(±0.23)	2.76(±0.19)	0.311(±0.011)	0.999
	20	0.72(±0.73)	3.03(±0.20)	0.292(±0.010)	0.999
	30	0.82(±0.44)	3.12(±0.37)	0.291(±0.018)	0.998
Haden	40	0.66(±0.56)	3.22(±0.47)	0.283(±0.022)	0.998
	50	0.33(±0.83)	2.52(±0.68)	0.301(±0.043)	0.994
	60	0.88(±0.77)	3.20(±0.66)	0.282(±0.031)	0.997
	10	0.54(±0.74)	2.92(±0.63)	0.283(±0.033)	0.997
	20	0.93(±0.94)	3.44(±0.81)	0.271(±0.035)	0.996
	30	0.05(±0.46)	2.58(±0.34)	0.333(±0.023)	0.998
Kent	40	0.37(±0.54)	3.01(±0.32)	0.264(±0.083)	0.997
	50	0.77(±1.21)	3.44(±1.04)	0.272(±0.045)	0.993
	60	0.85(±1.73)	3.99(±1.55)	0.244(±0.056)	0.992

TABLA 18: Evolución del índice de consistencia (k) y de comportamiento al flujo (n)

de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent a 80°C

El análisis del efecto de la temperatura sobre la variación del índice de consistencia (k), manteniendo constante para todas las muestras el tiempo de proceso térmico de 10 minutos, ha mostrado que el índice de consistencia (k) de ambas muestras tienen tendencia a incrementarse, siendo más clara en el caso de la variedad Haden (Tabla 19). Es importante destacar que tal incremento era de esperar, por cuanto las pulpas además de sufrir la concentración de sólidos por evaporación, sufren también la descomposición de sus componentes naturales como pectina, azúcares, mucílagos y otros componentes que le confieren mayor consistencia, mientras que los valores de índice de comportamiento al flujo (n) no mostraron variaciones significativas con la temperatura, análogos comportamientos se ha encontrado para los otros tiempos de proceso térmico. Los parámetros de la ecuación de Arrhenius del índice de consistencia (k) e índice de comportamiento al flujo (*n*) de la pulpa simple de mango variedad Haden y Kent se muestran en las Tablas 20 y 21, habiéndose determinado que la temperatura tiene mayor efecto sobre la variación del índice de consistencia (*k*) al tener mayor energía de activación comparado con la del índice de comportamiento al flujo (*n*). Asimismo, es importante destacar que los bajos valores de energías de activación al flujo obtenidos en la presente investigación, son concordantes con los hallados por **Saravacos (1970)** e **Ibarz et al., (1988)** para concentrados de tomate. Además el resultado mostrado en la Tabla 21, estaría de acuerdo con lo sostenido por **Saravacos (1970)**, quien indica que la presencia de partículas y fundamentalmente pectinas disminuyen el valor de la energía de activación asociada al flujo.

TABLA 19: Variación del índice de consistencia (*k*) con la temperatura en pulpa simple de mango variedad Haden y Kent a 10 minutos de proceso térmico

Variedad	T (°C)	k (Pa.s)	п	r
	80	2.76(±0.19)	0.311(±0.011)	0.999
Haden	85	3.55(±1.05)	0.262(±0.044)	0.994
	90	4.56(±1.98)	0.222(±0.058)	0.989
	95	12.78(±6.10)	0.193(±0.096)	0.967
	98	18.26(±7.12)	0.174(±0.098)	0.965
	80	2.92(±0.63)	0.281(±0.033)	0.997
Kent	85	3.61(±1.50)	0.202(±0.053)	0.990
	90	2.05(±0.65)	0.301(±0.050)	0.992
	95	8.57(±6.08)	0.182(±0.066)	0.984

TABLA 20: Parámetros del modelo de Arrhenius para el índice de consistencia (*k*), de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent

Variedad	$K_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
Haden	3.23	7.57	0.980
Kent	3.08	6.78	0.965

TABLA 21: Parámetros del modelo de Arrhenius para el índice de comportamiento al

Variedad	$K_0$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
Haden	39.89	5.64	0.987
Kent	33.75	5.59	0.979

flujo (n), de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent

## 4.3. Cinética del pardeamiento no enzimático en pulpa concentrada (28° Brix) de mango variedad Haden y Kent

#### 4.3.1. Comportamiento cinético de la luminosidad (L\*)

La pulpa concentrada procesada a diferentes temperaturas, mostró una variación en sus parámetros colorimétricos. La luminosidad de las pulpas concentradas mostró una tendencia permanente de disminución con el tiempo para cada una de las temperaturas ensayadas, tal como puede verificarse en las Figuras 29 y 30.



Figura 29: Variación de la luminosidad (L\*) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden



Figura 30: Variación de la luminosidad (L\*) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent.

Con el fin de evaluar la cinética de variación de la luminosidad, los resultados experimentales mostrados en las figuras 29 y 30, se ajustaron a cinéticas de orden cero y primer orden.

El ajuste estadístico a los modelos cinéticos de orden cero y uno determinó que el de reacción de orden cero es el que mejor describe la cinética de oscurecimiento de las pulpas de mango Haden y Kent durante el proceso térmico, por mostrar en ambas muestras coeficientes de correlación estadística superiores al de primer orden (Tabla 22). Similar comportamiento fue observado en pulpa simple; sin embargo, es importante indicar que en este caso las constantes cinéticas de pardeamiento no enzimático tienen valores muy bajos respecto al de pulpa simple, hecho que permitió concluir que la pulpa concentrada a 28°Brix, muestra mayor resistencia al oscurecimiento, resultado que es concordante con lo sostenido por (**Ibarz et al., 1998**).

TABLA 22: Ajustes de la variación de luminosidad (L\*) en pulpa concentrada (28°Brix)

Variedad	Orden de	Т	Ordenada origen $k (\min^{-1})$		r
	reacción	(°C)			
		80	68.57(±0.72)	$4.0 \times 10^{-2} (\pm 5 \times 10^{-3})$	0.948
		85	74.93(±1.66)	$7.8 \times 10^{-2} (\pm 1.2 \times 10^{-2})$	0.931
	$\mathbf{n} = 0$	90	63.29(±0.53)	$3.5 \times 10^{-2} (\pm 3.7 \times 10^{-2})$	0.963
		95	63.86(±0.28)	$3.1 \times 10^{-2} (\pm 2.0 \times 10^{-3})$	0.986
Haden		98	65.13(±0.41)	$3.7 \times 10^{-2} (\pm 3.0 \times 10^{-3})$	0.979
		80	68.68(±0.74)	$6.2 \times 10^{-4} (\pm 7.8 \times 10^{-5})$	0.899
		85	75.03(±1.91)	$1.2 \times 10^{-3} (\pm 1.9 \times 10^{-4})$	0.841
	n = 1	90	63.37(±0.55)	5.9x10 <sup>-4</sup> (±6.3x10 <sup>-5</sup> )	0.926
		95	63.93(±0.28)	$5.2 \times 10^{-4} (\pm 3.2 \times 10^{-5})$	0.974
		98	65.23(±0.41)	6.1x10 <sup>-4</sup> (±4.6x10 <sup>-5</sup> )	0.962
		80	71.43(±1.31)	$7.4 \times 10^{-2} (\pm 9.2 \times 10^{-3})$	0.949
		85	67.79(±0.59)	$4.6 \times 10^{-2} (\pm 4.1 \times 10^{-3})$	0.973
	$\mathbf{n} = 0$	90	59.22(±0.43)	$4.8 \times 10^{-2} (\pm 3.0 \times 10^{-3})$	0.986
		95	67.51(±0.31)	$6.0 \times 10^{-2} (\pm 2.2 \times 10^{-3})$	0.995
Kent		98	64.69(±0.82)	$3.1 \times 10^{-2} (\pm 5.7 \times 10^{-3})$	0.899
		80	71.64(±1.49)	$1.2 \times 10^{-3} (\pm 1.6 \times 10^{-4})$	0.887
		85	67.96(±0.58)	$7.4 \times 10^{-4} (\pm 6.3 \times 10^{-5})$	0.952
	<b>n</b> = 1	90	59.37(±0.49)	8.9x10 <sup>-4</sup> (±6.1x10 <sup>-5</sup> )	0.968
		95	67.78(±0.27)	$9.9 \times 10^{-4} (\pm 3.0 \times 10^{-5})$	0.994
		98	64.79(±0.82)	$5.1 \times 10^{-4} (\pm 9.2 \times 10^{-5})$	0.815

de mango variedad Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

Al analizar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de pérdida de luminosidad de las pulpas, a través de la ecuación de Arrhenius, se determinó que mayores energías activación se tiene para la pulpa de la variedad Haden, tal como puede comprobarse en la Tabla 23, confirmando de esta manera que la pérdida de luminosidad se favorece directamente con la temperatura, es decir se corresponde con oscurecimientos más rápidos para esta variedad.

TABLA 23: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden cero y uno para la luminosidad (L\*) de pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden y Kent

Variedad	Orden de	$K_0(min^{-1})$	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 0	475.61	47.24	0.956
Haden	n = 1	21.56	15.31	0.948
	n = 0	5.37	14.62	0.961
Kent	n = 1	604.28	3.61	0.960

Se destaca además que, a diferencia de la pulpa simple, los niveles de pérdida de la luminosidad fue ligeramente inferior a 16.1% para Haden y superior a 29.24% para la variedad Kent. Este resultado era posible esperar, considerando que la disminución del agua en los medios acuosos tiene como resultado la reducción de la dispersión de los sólidos y por consiguiente la concentración de las tonalidades, la acentuación de las tonalidades es la que finalmente conlleva a la pérdida de la luminosidad.

La Figura 31 muestra la tendencia observada en la pérdida de la luminosidad en pulpa concentrada de mango Haden y Kent a la temperatura de 95°C. Figuras análogas se ha observado para el resto de temperaturas.



Figura 31: Variación de la luminosidad (L\*) a 95°C, con ajuste a una cinética de orden

cero

Los valores-P menores a 0.05, prueban que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la pérdida de luminosidad en pulpa concentrada de mango al 95% de confianza, tal como puede verse en el comportamiento de media de media estadística de la Figura 32.



Figura 32: Comportamiento de media estadística de la pérdida de luminosidad de pulpa concentrada 28°Brix de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

#### 4.3.2. Comportamiento cinético de la variación del color (ΔE\*)

La diferencia de color ha mostrado similar tendencia que en el caso de la pulpa simple; es decir, se incrementa de manera permanente con el tiempo de exposición para cada temperatura de proceso térmico (Figuras 33 y 34). Sin embargo, cabe destacar que, a pesar de la severidad en los tiempos de exposición, las muestras de la variedad Haden presentaron diferencias finales de color menores comparado con pulpa simple, hecho que no era de esperar, aun cuando se conoce que al reducir el contenido de agua se concentran las tonalidades que normalmente generan una resistencia a la percepción de la variación de color característico. Para la variedad Kent, no ha sido posible visualizar variaciones de diferencia de color que los diferencie adecuadamente entre pulpa simple y concentrada; sin embargo, su tendencia a incrementarse fue notorio y similar a la variedad Haden.



Figura 33: Variación de la diferencia de color (ΔE\*) en pulpa concentrada (28°Brix)



de mango variedad Haden

Figura 34: Variación de la diferencia de color (ΔE\*) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent

Los ajustes de correlación estadística de los datos experimentales con los modelos cinéticos de reacción de orden cero y exponencial, han permitido obtener que la variación de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango Haden y Kent puede seguir indistintamente reacción cinética lineal o exponencial, tal como puede comprobarse en las Tablas 24 y 25, en donde, para la mayoría de los casos y para ambos modelos cinéticos, los coeficientes de correlación estadística están por encima del 90%; aun cuando para la cinética de orden cero éstos coeficientes son ligeramente superiores al de orden uno, permitiendo concluir que la variación de color en pulpa concentrada de mango variedad Haden y Kent, puede describirse mediante una cinética de reacción de orden cero.

TABLA 24: Ajustes de la diferencia de color (ΔE\*) a una cinética de orden cero para pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent

Variedad	Orden de	Т	Ordenada	$k (\min^{-1})$	Error	r
	reacción	(°C)	origen		estándar	
		80	0.109	13x10 <sup>-2</sup>	1.85	0.987
		85	-4.304	12x10 <sup>-2</sup>	3.34	0.950
Haden	$\mathbf{n} = 0$	90	2.23	9.8x10 <sup>-2</sup>	2.07	0.973
		95	-1.02	9.9x10 <sup>-2</sup>	1.45	0.986
		98	1.08	7.1x10 <sup>-2</sup>	0.78	0.992
Kent		80	-0.65	13.2x10 <sup>-2</sup>	1.14	0.995
	n = 0	85	1.65	8.8x10 <sup>-2</sup>	1.07	0.990
		90	-0.54	7.2x10 <sup>-2</sup>	0.95	0.989
		95	-0.23	10.1x10 <sup>-2</sup>	0.67	0.997
		98	5.57	9.5x10 <sup>-2</sup>	3.15	0.935
1				1		

Probabilidad de error = 5%

Variedad	Orden de	Т	Parámetro	$k (\min^{-1})$	Error	r
	reacción	(°C)	(A)		estándar	
		80	90.06	1.7x10 <sup>-3</sup>	1.65	0.978
		85	142.08	6.7x10 <sup>-4</sup>	4.50	0.823
Haden ∆E	$\Delta E = A(1 - e^{-kt})$	90	52.94	2.7x10 <sup>-3</sup>	2.26	0.935
		95	287.44	3.3x10 <sup>-4</sup>	1.63	0.966
		98	40.38	2.4x10 <sup>-3</sup>	0.77	0.985
Kent	$\Delta E = A(1 - e^{-kt})$	80	407.44	3.2x10 <sup>-4</sup>	1.34	0.987
		85	36.35	3.7x10 <sup>-3</sup>	0.65	0.993
		90	161.07	4.5x10 <sup>-4</sup>	1.04	0.974
		95	217.61	4.8x10 <sup>-4</sup>	0.77	0.993
		98	26.36	$1.2 \times 10^{-2}$	1.05	0.986

TABLA 25: Ajustes de la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) a una cinética exponencial para pulpa

concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

El estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción de variación de la diferencia de color, mediante la ecuación de Arrhenius, ha mostrado mayores valores de energía de activación para la pulpa concentrada de la variedad Kent, tal como puede verificarse en la Tabla 26, resultado que demuestra la mayor sensibilidad a los cambios de temperatura en el proceso térmico de la pulpa concentrada de mango Kent, por lo tanto se pardearán más fácilmente que la pulpa concentrada de la variedad Haden.

Los modelos matemáticos de la constante de velocidad de reacción de Arrhenius (K<sub>1</sub>), tanto para Haden como Kent, son:

Haden: 
$$k_1 = 15.35 \times 10^5 \exp(-5681.2/\text{RT}) \rightarrow$$
 (73)

Kent: 
$$k_1 = 54.18 \times 10^7 \exp(-7835.6/\text{RT}) \rightarrow (74)$$

siendo  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) y T es la temperatura absoluta.

TABLA 26: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden cero y exponencial para diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) en pulpa concentrada (28°Brix)

Variedad	Orden de	$K_{o}$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 0	15.35x10 <sup>5</sup>	47.24	0.956
Haden	$\Delta E = A(1 - e^{-kt})$	$10.26 \times 10^2$	7.05	0.976
	n = 0	54.18x10 <sup>7</sup>	65.15	0.965
Kent	$\Delta E = A(1 - e^{-kt})$	91.68x10 <sup>4</sup>	7.87	0.830

de mango Haden y Kent

La Figura 35, muestra el comportamiento gráfico de la diferencia de color para pulpa concentrada de mango Haden y Kent a 95°C. Figuras análogas se han observado para las demás temperaturas.



Figura 35: Variación de la diferencia de color en pulpa concentrada (28° Brix) de mango Haden y Kent a 95°C, con ajuste a una cinética de cero orden.

El análisis de varianza para determinar el efecto de los factores de tiempo y temperatura sobre la velocidad de variación de la diferencia de color, ha determinado que sólo el factor tiempo tiene un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre la variación de la diferencia de color en la variedad Haden al tener valores-P menores a 0.05; en tanto que para la variedad Kent, ambos factores tienen un efecto estadístico significativo al mostrar valores-P menores a 0.05 al 95% de nivel de confianza. El comportamiento de la media estadística se puede verificar en la Figura 36.



Figura 36: Comportamiento de media estadística de la diferencia de color en pulpa concentrada de mango (28°Brix) variedad Haden (a) y Kent (b).

#### 4.3.3. Comportamiento cinético de la variación de azúcares reductores

La concentración de azúcares reductores crece con la temperatura y tiempo de exposición, tal como se verifica en las Figuras 37 y 38. La tendencia del incremento en azúcares reductores es similar a la de la pulpa simple; sin embargo, es importante destacar que en el caso de la pulpa concentrada los miligramos por cada 100 gramos de muestra de azúcares reductores son mucho menores, siendo lógica en la medida que a menor contenido de agua se genera una inacción de los reactantes, hecho que dificulta la velocidad de degradación de la sacarosa en azúcares reductores, resultado que concuerda con lo sostenido por (**Ibarz et al., 2001**), al desarrollar la investigación pardeamiento no enzimático de jugos concentrados de fruta.
Los ajustes a los modelos cinéticos de reacción de orden cero y uno, y conforme a los niveles de correlación estadística al 5% de error, no es posible discernir cuál de los modelos cinéticos es el adecuado para describir la evolución de azúcares reductores en pulpa concentrada de mango Haden y Kent, tal como puede verse en la Tabla 27, resultado que se asemeja a las conclusiones que arribaron (**Garza et al., 2001**) al estudiar modelos cinéticos en cremogenado de naranja e (**Ibarz et al., 1998**) al investigar la evolución del color, HMF y azúcares en zumo clarificado de pera.



Figura 37: Variación de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden





TABLA 27: Ajustes de la evolución de azúcares reductores (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent

Variedad	Orden de	Т	Ordenada origen	<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	r
	reacción	(°C)			
		80	0.142(±0.011)	0.00046(±8x10 <sup>-5</sup> )	0.915
		85	0.091(±0.007)	$0.00023(\pm 5 \times 10^{-5})$	0.886
	$\mathbf{n} = 0$	90	0.109(±0.004)	$0.00023(\pm 3x10^{-5})$	0.948
		95	0.167(±0.010)	0.00058(±7x10 <sup>-5</sup> )	0.951
Haden		98	0.156(±0.013)	$0.0012(\pm 9x10^{-5})$	0.983
		80	0.144(±0.008)	-0.0024(±3x10 <sup>-4</sup> )	0.885
		85	0.094(±0.006)	$0.0019(\pm 4x10^{-4})$	0.767
	n = 1	90	0.11(±0.003)	$0.0017(\pm 1.9 \mathrm{x} 10^{-4})$	0.919
		95	0.17(±0.009)	$0.0024(\pm 3x10^{-4})$	0.901
		98	0.18(±0.011)	$0.0040(\pm 4x10^{-4})$	0.957
		80	0.159(±0.009)	0.00063(±6x10 <sup>-5</sup> )	0.970
		85	0.086(±0.006)	0.00027(±4x10 <sup>-5</sup> )	0.925
	$\mathbf{n} = 0$	90	0.189(±0.008)	$0.00029(\pm 6 \times 10^{-5})$	0.897
Kent		95	0.175(±0.012)	0.00055(±9x10 <sup>-5</sup> )	0.925
Kent		98	0.22(±0.020)	$0.0023(\pm 1.4 \mathrm{x} 10^{-5})$	0.987
		80	0.166(±0.007)	0.0027(±2.5x10 <sup>-4</sup> )	0.944
		85	$0.088(\pm 0.005)$	$0.0024(\pm 3 \mathrm{x10^{-4}})$	0.888
	n = 1	90	0.189(±0.007)	$0.0013(\pm 2.3 \times 10^{-4})$	0.825
		95	0.177(±0.009)	$0.0024(\pm 3x10^{-4})$	0.905
		98	0.277(±0.026)	$0.0045(\pm 5 \times 10^{-4})$	0.929

Probabilidad de error = 5%

La evaluación del efecto de la temperatura sobre la evolución de los azúcares reductores, mediante la ecuación de Arrhenius se indican en la Tabla 28, en donde los mayores valores de energía de activación para la pulpa concentrada de la variedad Kent, muestran que es más sensible a las variaciones de temperatura que la variedad Haden, por lo tanto, para las mismas variaciones de temperatura sufrirá mayor pardeamiento no enzimático.

TABLA 28: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de orden cero y uno para evolución de azúcares reductores en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden y Kent

Variedad	Orden de	$K_{o}$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 0	$4.4 \times 10^{9}$	81.57	0.930
Haden	n = 1	$1.28 \times 10^3$	59.69	0.894
	n = 0	6.5x10 <sup>12</sup>	97.80	0.946
Kent	n = 1	$7.6 \times 10^3$	98.22	0.838

Asimismo, es importante indicar que en la presente investigación, no se ha demostrado que la mayor interacción de componentes y por consiguiente de reactantes en un medio concentrado, genere mayores valores de azúcares reductores, tal como lo habían demostrado (**Ibarz et al., 2001**) al estudiar pardeamiento no enzimático de jugos concentrados de fruta.

La tendencia gráfica de la evolución de azúcares reductores a 95°C lo muestra la Figuras 39, comportamientos análogos se ha obtenido para el resto de temperaturas y tiempos ensayados.



Figura 39: Evolución de azúcares reductores en pulpa concentrada (28°Brix), con ajuste a una cinética de orden cero.

Los valores-P menores a 0.05 del análisis estadístico indican que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadístico significativo sobre la velocidad de generación de azúcares reductores al 95% de nivel de confianza. El comportamiento de la media estadística se muestra en la Figura 40.



Figura 40: Comportamiento de la media estadística de la variación de azúcares reductores en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

### 4.3.4. Comportamiento cinético de la variación de vitamina C

La variación del contenido vitamina C en pulpa concentrada de mango Haden y Kent, ha mostrado una tendencia constante a disminuir con el tiempo y temperatura, tal como puede comprobarse en las Figuras 41 y 42. Similar comportamiento fue observado también en pulpa simple de ambas muestras.



Figura 41: Variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de



mango variedad Haden

Figura 42: Variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent

El ajuste de correlación estadística al 5% de error, para los modelos cinéticos de primer orden y de 2<sup>do</sup> orden:

$$C_{A} = C^{\circ}{}_{A} \exp(-kt) \rightarrow (75)$$

$$C_{A} = \overline{1 + C^{\circ}kt} \rightarrow (76)$$

ha determinado que la reacción de reducción del contenido de vitamina C en pulpa de mango Haden y Kent estadísticamente pueden ser descritos adecuadamente por ambos modelos cinéticos, por cuanto los coeficientes de correlación son óptimos para todos los casos; sin embargo, estos coeficientes son mayoritariamente más elevados para una cinética de orden uno, por lo tanto, este modelo es el adecuado, tal como se comprueba en la Tabla 29. Al respecto (Jhonson et al., 1995; Robertson y Smaniego, 1986; Saguy et al., 1978<sup>a</sup>; Lee y Labuza, 1975), citados por (Garza et al., 2001), refieren que normalmente la degradación de la vitamina C se caracteriza mediante una cinética de primer orden, por su parte (Trifiro et al., 1995) citado también por (Garza et al., 2001), propusieron también un modelo de segundo orden como cinética apropiada para describir la reacción de degradación de ácido ascórbico en un zumo de naranja de 20°Brix, por efecto de altas temperaturas de almacenamiento.

		/	8	J	
Variedad	Orden de	Т	Ordenada origen K (min <sup>-1</sup> )		r
	reacción	(°C)			
		80	28.16(±0.34)	$0.0011(\pm 9.2 \times 10^{-5})$	0.954
	n = 1	85	28.05(±0.21)	$0.0010(\pm 5.8 \text{x} 10^{-5})$	0.979
		90	27.33(±0.252)	$0.00092(\pm 6.9 \times 10^{-5})$	0.962
Haden		95	26.22(±0.112)	$0.00065(\pm 3.1 \mathrm{x} 10^{-5})$	0.984
		98	26.60(±0.114)	$0.00065(\pm 3.2 \times 10^{-5})$	0.984
		80	28.29(±0.36)	$0.000044(\pm 3.5 \times 10^{-6})$	0.954
		85	28.14(±0.27)	$0.000041(\pm 2.7 \times 10^{-6})$	0.969
	n = 2	90	27.40(±0.29)	$0.000037(\pm 3.2 \times 10^{-6})$	0.952
		95	26.26(±0.098)	0.000027(±1.1x10 <sup>-6</sup> )	0.988
		98	26.64(±0.14)	$0.000026(\pm 1.4 \mathrm{x10^{-6}})$	0.978

TABLA 29: Parámetros cinéticos de la variación de vitamina C (mg/100g) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden y Kent

		80	26.58(±0.070)	$0.00032(\pm 1.9 \times 10^{-5})$	0.976
		85	27.06(±0.193)	$0.00034(\pm 5.1 \mathrm{x} 10^{-5})$	0.867
n = 1	n = 1	90	26.50(±0.059)	$0.00028(\pm 1.6 \times 10^{-5})$	0.977
		95	27.18(±0.069)	$0.00029(\pm 1.8 \times 10^{-5})$	0.974
Kent		98	26.44(±0.070)	$0.00033(\pm 1.9 \mathrm{x10^{-5}})$	0.977
		80	26.60(±0.072)	$0.000012(\pm 7.0 \times 10^{-7})$	0.974
		85	27.07(±0.198)	$0.000013(\pm 1.9 x 10^{-6})$	0.861
	n = 2	90	26.50(±0.061)	$0.000011(\pm 6.0 \times 10^{-7})$	0.976
		95	27.19(±0.073)	$0.000011(\pm 6.9 \times 10^{-7})$	0.971
		98	26.45(±0.066)	$0.000013(\pm 6.6 \times 10^{-7})$	0.980

Probabilidad de error = 5%

Al estudiar el efecto de la temperatura sobre la cinética de degradación de vitamina C, se ha determinado que la energía de activación es mayor para una cinética de reacción de orden uno para ambas muestras, por lo tanto la reacción de reducción de vitamina C, se favorece exponencialmente con los cambios de temperatura, asimismo, la pulpa concentrada de la variedad Haden es la más sensible a estos cambios, tal como puede verse en la Tabla 30, resultados que son concordantes con lo referido por (**Ibarz et al., 2001**), quienes avalado en la teoría de que la energía de activación es la energía necesaria para que se desarrolle una determinada reacción, sostiene que valores altos de esta energía indica que un pequeño aumento en la temperatura de proceso ocasiona un gran aumento del pardeamiento no enzimático. Sin embargo, tal como se observa en la Tabla 30, los valores de la energía de activación obtenidos en la presente investigación son bajos, lo que indica que la degradación de vitamina C se vería muy poco afectada por el cambio de temperatura.

TABLA 30: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de primer y segundo orden para variación de vitamina C en pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent

Variedad	Orden de	$K_{o}$ (min <sup>-1</sup> )	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 1	2.20	7.14	0.912
Haden	n = 2	121.67	4.33	0.915
	n = 1	10.14	2.75	0.970
Kent	n = 2	49.52	4.11	0.920

La Figura 43, muestra la tendencia observada en la degradación de vitamina C en pulpa concentrada de mango Haden y Kent a 80°C, que en términos porcentuales representan un 27.04% para Haden y sólo 7.92% para Kent. Sin embargo, estos porcentajes son mayores en relación a pulpa simple. Se presume que se debe a la interacción mayor de los elementos reactantes para el caso de la pulpa concentrada y a la poca interacción de éstos cuando el contenido acuoso de la pulpa es mayor, tal como lo afirman (**Ibarz et al., 2001**; **Garza et al., 2001**) al investigar la degradación de la vitamina C en jugos y cremogenados de fruta; comportamiento análogo se ha observado para las demás temperaturas.



Figura 43: Degradación de vitamina C en pulpa concentrada de mango variedad Haden y Kent a 80°C con ajuste a una cinética de primer orden

Los modelos matemáticos de los comportamientos cinéticos a 80°C, descrito en la Figura 43 son:

Haden: 
$$C_{\rm A} = 28.17 \exp(-0.0011^*t) \rightarrow (77)$$

Kent:  $C_{\rm A} = 26.58 \exp(-0.00032^*t) \rightarrow (78)$ 

Donde "*t*" es el tiempo en min.

El valor-P del análisis estadístico menor a 0.05 para el factor tiempo indica que éste tiene un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre la velocidad de degradación de la vitamina C de la variedad Haden, mientras que el factor temperatura no ha mostrado efecto significativo al tener valor-P superior a 0.05; en tanto que para la variedad Kent, ambos factores tienen efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza. El comportamiento de la media estadística para ambas variedades se muestra en la Figura 44.



Figura 44: Comportamiento de la media estadística de la velocidad de degradación de vitamina C en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

## 4.3.5. Comportamiento cinético de la variación de hidroximetilfurfural (HMF)

El contenido de hidroximetilfurfural en pulpa concentrada de mango Haden y Kent tiende a incrementarse con el tiempo y temperatura de proceso, tal como puede verse en las Figuras 45 y 46, similar comportamiento se observó también en la evaluación de pulpa simple. Asimismo, se ha verificado que en la variedad Haden se genera relativamente, mayores concentraciones de HMF.



Figura 45: Variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden



Figura 46: Variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Kent

Es importante destacar que en las pulpas concentradas de ambas variedades se generan mayores concentraciones de HMF en relación a las pulpas simples, este resultado al ser relacionado con el comportamiento del contenido de azúcares reductores en pulpas concentradas (Figuras 45 y 46), permite arribar a la conclusión de que la mayor deshidratación ácida de los azúcares reductores ha sido consecuencia de la reducción del contenido de agua por efecto de la concentración de sólidos, siendo una razón fundamental de la mayor aparición de HMF en las muestras, concordante con lo sostenido por (**Shallenberger y Mattick, 1983; Babsky et al., 1986**), quienes indican que una vía de aparición de HMF es la deshidratación en medio ácido de los azúcares reductores, mediante una cinética auto catalítica de segundo orden.

Los ajustes de correlación estadística con una probabilidad de error del 5%, para los modelos cinéticos de primer orden y auto catalítico de segundo orden;

$$C_{\rm F} = C^{0}_{\rm F} \exp \left( kt \right) \quad \rightarrow \qquad (79)$$
$$C_{\rm F} = \frac{1}{\frac{1}{C_{0}} + Bexp(-kt)} \quad \rightarrow \qquad (80);$$

se muestran en la Tabla 31, observándose que los coeficientes de correlación estadística para ambos modelos son altos y adecuados para describir tales cinéticas para todas las temperaturas; sin embargo, la cinética auto catalítica de 2<sup>do</sup> orden tiene coeficientes de correlación mayores que el de orden uno, por lo tanto la evolución de HMF en pulpa concentrada de mango variedad Haden y Kent sigue una cinética de reacción auto catalítica de segundo orden.

Las constantes de reacción de la ecuación de Arrhenius en el estudio del efecto de la temperatura en la evolución de HMF en el proceso térmico de pulpa concentrada de mango Haden y Kent, determinó que el modelo auto catalítico de 2<sup>do</sup> orden tiene mayores niveles de energía de activación, asimismo, ha mostrado coeficientes de correlación estadística más altos, por lo tanto, es el adecuado para describir la sensibilidad de las muestras a los cambios de temperatura, siendo más sensible en este caso la pulpa de la variedad Kent, tal como indica la Tabla 32, resultado que es concordante con (**Garza et al., 2001; Ibarz y Navés, 1995**), quienes al estudiar modelos cinéticos de degradación en cremogenado concentrado de naranja y efecto de la temperatura y contenido en solidos solubles sobre la cinética de pardeamiento no enzimático de jugos clarificados de manzana respectivamente, obtuvieron un resultado similar.

TABLA 31: Ajustes de la variación de HMF (mg/kg) en pulpa concentrada (28°Brix) de

Orden de	T (°C)	$k ({\rm mg.kg^{-1}.min^{-1}})$	r
reacción			
	80	$1.8 \times 10^{-3} (\pm 6.7 \times 10^{-5})$	0.990
	85	$1.7 \times 10^{-3} (\pm 7.1 \times 10^{-5})$	0.988
<b>n</b> = 1	90	$1.7 \times 10^{-3} (\pm 8.2 \times 10^{-5})$	0.983
	95	$1.7 \times 10^{-3} (\pm 8.6 \times 10^{-5})$	0.983
	98	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 8.9 \times 10^{-5})$	0.978
	80	4.1x10 <sup>-3</sup> (±7.2x10 <sup>-4</sup> )	0.996
	85	$4.3 \times 10^{-3} (\pm 7.9 \times 10^{-3})$	0.996
Autocatalítica	90	$5.0 \times 10^{-3} (\pm 7.5 \times 10^{-4})$	0.996
	95	$4.9 \times 10^{-3} (\pm 9.0 \times 10^{-4})$	0.995
	98	$5.2 \times 10^{-3} (\pm 9.6 \times 10^{-4})$	0.994
	Orden de reacción n = 1 Autocatalítica	Orden de reacción         T (°C) $n = 1$ 80 $n = 1$ 90           95         98           Autocatalítica         90           95         98	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

mango	Haden	y	Kent
-------	-------	---	------

		80	$1.7 \times 10^{-3} (\pm 4.2 \times 10^{-5})$	0.996
		85	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 6.7 \times 10^{-5})$	0.989
	n = 1	90	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 5.8 \times 10^{-5})$	0.991
		95	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 6.8 \times 10^{-5})$	0.987
Kent		98	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 5.6 \times 10^{-5})$	0.991
		80	$3.5 \times 10^{-3} (\pm 2.7 \times 10^{-4})$	0.999
		85	$4.6 \times 10^{-3} (\pm 5.2 \times 10^{-4})$	0.998
	Autocatalítica	90	$3.8 \times 10^{-3} (\pm 7.0 \times 10^{-4})$	0.997
		95	$4.5 \times 10^{-3} (\pm 6.6 \times 10^{-4})$	0.997
		98	$3.7 \times 10^{-3} (\pm 6.8 \times 10^{-4})$	0.997
1	1			

Probabilidad de error = 5%

TABLA 32: Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de primer orden y auto catalítico de 2<sup>do</sup> orden para variación de HMF en pulpa concentrada (28°Brix) de mango Haden y Kent

Variedad	Orden de reacción	Ea (kJ/mol)	r
	n = 1	3.48	0.885
Haden	Autocatalítica	11.20	0.910
	n = 1	3.96	0.957
Kent	Autocatalítica	11.65	0.973

Las Figuras 47 y 48 muestran las tendencias observadas a 95°C, tanto para Haden como para Kent, habiéndose obtenido figuras análogas para el resto de temperaturas.



Figura 47: Variación de HMF en pulpa concentrada de mango Haden a 95°C, con ajuste a un modelo auto catalítico de 2<sup>do</sup> orden.



Figura 48: Variación de HMF en pulpa concentrada de mango Kent a 95°C, con ajuste a un modelo auto catalítico de 2<sup>do</sup> orden.

Los modelos matemáticos correspondientes a los comportamientos indicados en las Figuras 38 y 39 son:

Haden: 
$$C_{F(95^{\circ}C)} = \frac{1}{\frac{1}{34.47} + 0.028 \exp(-0.0049 + t)}} \rightarrow (81)$$

Kent: 
$$C_{F(95^{\circ}C)} = \frac{1}{\frac{1}{33.24} + 0.028 \exp(-0.0045 * t)}} \longrightarrow (82);$$

Donde "*t*" es el tiempo en minutos.

Los valores-P de los análisis estadísticos menores a 0.05 tanto para el factor tiempo como para la temperatura, muestran que estos tienen un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre la velocidad de formación de HMF. El comportamiento de la media estadística se muestra en la Figura 49.



Figura 49: Comportamiento de la media estadística de la formación de Hidroximetilfurfural (HMF) en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

#### 4.3.6. Comportamiento cinético de la variación del índice de formol (IF)

Se han determinado variaciones del índice de formol para las temperaturas y tiempos considerados en el presente estudio, tal como puede verse en las Figuras 50 y 51.

Conforme a los comportamientos mostrados en las referidas figuras, en esta investigación no ha sido posible lograr una permanente secuencia de reducción como consecuencia de la aparición de la reacción de Maillard, dado que por ejemplo, a las temperaturas entre 80 a 90°C, casi no existen cambios y si los hay son distanciados y muy pequeños, siendo aparentemente mayores a las temperaturas de 95 y 98°C.



Figura 50: Variación del índice de formol en pulpa concentrada (28°Brix) de mano



variedad Haden



Al respecto, (**Ibarz y Bermejo, 1991**), refieren que el contenido de aminoácidos totales de un zumo de fruta se cuantifica mediante el índice de formol. Asimismo, sostienen que los pardeamientos no enzimáticos se inician con una reacción de Maillard entre azúcares reductores y grupos amino libres, entonces era de esperar que el contenido de los

aminoácidos totales de las pulpas tanto de Haden como de Kent disminuyan significativamente para cada temperatura y a lo largo del tiempo, hecho que no ha sido posible corroborar plenamente. Las variaciones aunque pequeñas notadas a las temperaturas de 95 y 98°C, inducen a considerar que parte de los aminoácidos totales libres se han consumido en el proceso, puesto que tanto en pulpa simple como concentrada han mostrado variaciones de color notables, pudiendo ser un indicador natural de expresar que ha ocurrido un proceso de pardeamiento no enzimático, tal como también lo resaltan (**Ibarz y Bermejo, 1991**).

El ajuste a los modelos cinéticos de orden cero y uno, mostrados en la Tabla 33, indican que sólo existe una aparente correspondencia de ocurrencia con el tiempo a las temperaturas de 95 y 98°C al tener mayores niveles de coeficientes de correlación estadística para ambas variedades, para las temperaturas entre 80 y 90°C no existe tal correspondencia.

Este resultado sugiere concluir que no es posible definir una cinética clara de reducción de los aminoácidos en la pulpa de mango de la variedad Haden y Kent.

Al evaluar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disminución del índice de formol, a través de la ecuación de Arrhenius, se ha determinado que mayores valores de energía de activación correspondieron a la variedad Haden, siendo más sensible a los cambios de temperatura la pulpa concentrada de la variedad Haden, tal como puede comprobarse en la Tabla 34.

**TABLA 33:** Ajustes de la variación del índice de formol en pulpa concentrada (28°Brix)

Variedad	Orden de	Т	Ordenada origen	K (min <sup>-1</sup> )	r
	reacción	(°C)			
		80	4.61(±0.017)	$5.6 \times 10^{-4} (\pm 1.2 \times 10^{-4})$	0.866
	n = 0	85	4.57(±0.020)	3.9x10 <sup>-4</sup> (±1.4x10 <sup>-4</sup> )	0.725
		90	4.23(±0.053)	$1.6 \times 10^{-3} (\pm 3.7 \times 10^{-4})$	0.847
Haden		95	4.16(±0.091)	$4.3 \times 10^{-3} (\pm 6.4 \times 10^{-4})$	0.930
		98	3.93(±0.072)	6.4x10 <sup>-3</sup> (±5.0x10 <sup>-4</sup> )	0.979
		80	4.61(±0.017)	$1.2x10^{-4}(\pm 2.7x10^{-5})$	0.751
		85	4.57(±0.020)	8.6x10 <sup>-5</sup> (±3.1x10 <sup>-5</sup> )	0.527
	n = 1	90	4.24(±0.053)	3.9x10 <sup>-4</sup> (±9.0x10 <sup>-5</sup> )	0.725
		95	4.16(±0.105)	$1.1 \times 10^{-3} (\pm 1.9 \times 10^{-4})$	0.839
		98	3.99(±0.068)	2.0x10 <sup>-3</sup> (±1.4x10 <sup>-4</sup> )	0.969
	8	80	5.11(±0.031)	$1.4x10^{-3}(\pm 2.2x10^{-4})$	0.923
		85	5.15(±0.025)	$1.3 \times 10^{-3} (\pm 1.8 \times 10^{-4})$	0.939
	n = 0	90	4.80(±0.039)	1.6x10 <sup>-3</sup> (±2.8x10 <sup>-4</sup> )	0.911
		95	4.68(±0.020)	$1.3x10^{-3}(\pm 1.4x10^{-4})$	0.961
Kent		98	4.58(±0.021)	1.0x10 <sup>-3</sup> (±1.5x10 <sup>-4</sup> )	0.932
		80	5.11(±0.031)	$2.8 \times 10^{-4} (\pm 4.4 \times 10^{-5})$	0.854
		85	5.15(±0.026)	$2.5 \times 10^{-4} (\pm 3.6 \times 10^{-5})$	0.877
	n = 1	90	4.81(±0.041)	3.5x10 <sup>-4</sup> (±6.1x10 <sup>-5</sup> )	0.825
		95	4.68(±0.020)	2.8x10 <sup>-4</sup> (±3.1x10 <sup>-5</sup> )	0.924
		98	4.58(±0.021)	$2.2 \times 10^{-4} (\pm 3.3 \times 10^{-5})$	0.866

de mango Haden y Kent

Probabilidad de error = 5%

**TABLA 34:** Ajustes de la ecuación de Arrhenius para cinéticas de cero y primer ordenpara variación del índice de formolpulpa concentrada (28°Brix) de mango

Haden y Kent

Variedad	Orden de	$k (\min^{-1})$	Ea (kJ/mol)	r
	reacción			
	n = 0	7.32x10 <sup>4</sup>	37.587	0.945
Haden	n = 1	$4.52 \times 10^2$	7.865	0.935
	n = 0	3.82	8.654	0.974
Kent	n = 1	12.32	8.905	0.951

Probabilidad de error = 5%

En esta tabla se observa que los valores de las energías de activación son superiores en la variedad Haden, lo que indica que la sensibilidad a la temperatura del índice de formol, para un mismo incremento de temperatura, para las pulpas de esta variedad es superior a la de la variedad Kent.

Los valores-P de los análisis estadísticos menores a 0.05, mostraron que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza, sobre la velocidad de disminución del índice de formol. El comportamiento de la media estadística de la velocidad de disminución del índice de formol se puede verificar en la Figura 52.



(a) (b)

Figura 52: Comportamiento de la media estadística de la velocidad de disminución del índice de formol en pulpa concentrada (28°Brix) de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

### 4.5. Caracterización reológica de pulpa simple de mango Haden y Kent

### 4.5.1. Caracterización tixotrópica

El análisis de la evolución del esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) en función del tiempo a una velocidad de deformación ( $\gamma$ ) constante de 1(s<sup>-1</sup>), permitió determinar que a las temperaturas de

proceso térmico consideradas en el presente estudio, las pulpas simples de mango variedad Haden y Kent, no se ajustan a las características de un fluido tixotrópico modelados por Figoni-Shoemaker, tal como puede verse en las figuras 53 y 54.



Figura 53: Evolución del esfuerzo de corte con el tiempo en pulpa simple de



mango variedad Haden



Los valores-P de los análisis estadísticos menores a 0.05 indican que los factores de tiempo y temperatura de proceso térmico, tienen un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre la reducción del esfuerzo de corte en pulpa simple de mango



variedad Haden y Kent. El comportamiento de la media estadística se muestra en la Figura

55.

Figura 55: Comportamiento de la media estadística de la variación del esfuerzo de corte en pula simple de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

### 4.5.2. Esfuerzo umbral y caracterización al flujo

El análisis de la relación existente entre el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación para cada temperatura de proceso térmico, indicó que la pulpa simple de mango variedad Haden y Kent presentan reogramas que no pasan por el origen, es decir, presenta un esfuerzo umbral, tal como puede verificarse en las figuras 56 y 57.

La Tabla 35, muestra el ajuste de estos resultados experimentales al modelo de Herschel y Bulkley;  $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$ ; en la que  $\sigma$  es el esfuerzo cortante,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de deformación, k índice de consistencia y  $\sigma_0$  el esfuerzo umbral. En dicha tabla se observa que la pulpa de la variedad Haden, entre 80 y 90°C de proceso térmico tiene comportamiento del tipo Herschel-Bulkley al mostrar valores de esfuerzo umbral superiores a 1 Pa, mientras que la pulpa de la variedad Kent tiene este comportamiento sólo a 80°C de proceso térmico. A temperaturas de proceso mayores a los indicados para cada caso, ambas muestras tienen esfuerzo umbral menores a 1Pa, resultados que permiten concluir que la pulpa simple de mango variedad Haden, a temperaturas superiores a 90°C puede comportarse claramente como fluido de la potencia, mientras que la de Kent muestra tal comportamiento a temperaturas superiores a 80°C de proceso térmico; resultado que es concordante con lo sostenido por (**Saravacos, 1970**), quien refiere que si los valores del esfuerzo umbral son menores de 1 Pa, se puede considerar que no existe este esfuerzo umbral, y los fluidos se comportan como fluidos de la potencia.



Figura 56: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa simple de mango variedad Haden



Figura 57: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa simple de mango variedad Kent

TABLA 35: Parámetro	s del	modelo	de	Herschel	у	Bulkley $\sigma = \sigma_0$	$+\eta$	(Ż)	) <sup>n</sup> para	pulp	a
---------------------	-------	--------	----	----------	---	-----------------------------	---------	-----	---------------------	------	---

Variedad	T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	r
		$\sigma_{_0}( ext{Pa})$	consistencia	comportamiento	
			Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
			k (Pa·s <sup>n</sup> )		
	80	1.00(±0.55)	3.92(±0.46)	0.29(±0.018)	0.999
	85	1.066(±0.93)	3.87(±0.79)	0.28(±0.031)	0.997
	90	1.40(±1.15)	3.84(±1.52)	0.27(±0.058)	0.989
Haden	95	0.39(±0.96)	2.92(±0.79)	0.31(±0.043)	0.994
	98	0.28(±0.99)	2.07(±0.76)	0.35(±0.061)	0.989
	80	1.17(±1.14)	4.24(±1.29)	0.27(±0.045)	0.993
	85	0.94(±1.49)	4.22(±1.11)	0.25(±0.044)	0.994
Kent	90	0.073(±1.19)	2.81(±0.96)	0.31(±0.055)	0.991
	95	0.92(±0.84)	1.87(±0.61)	0.38(±0.056)	0.991
	98	0.25(±1.12)	1.53(±0.91)	0.31(±0.058)	0.989

simple de mango Haden y Kent

El comportamiento gráfico del ajuste al modelo Herschel y Bulkley a 80°C de proceso térmico de ambas muestras, se presentan a través de las Figuras 58 y 59, Figuras análogas se ha observado para las temperaturas de 85 y 90°C en el caso de la variedad Haden.



Figura 58: Reograma de pulpa simple de mango Haden a 80°C, con ajuste al modelo Herschel-Bulkley



Figura 59: Reograma de pulpa simple de mango Kent a 80°C con ajuste al modelo Herschel-Bulkley

El índice de consistencia (*k*) de ambas muestras, disminuye de manera permanente con la temperatura de proceso térmico, tal como puede verificarse en la Tabla 35, resultado que era de esperar, por cuanto a mayor temperatura mayor es la destrucción de la cohesión intermolecular y consecuentemente menor índice de consistencia y viscosidad aparente. Al respecto (**Muller, 1973**), indica, que el incremento de la temperatura hace disminuir la viscosidad.

En cuanto al índice de comportamiento al flujo, se ha observado que en ambas variedades el valor de (*n*) no ha tenido mayor variación con la temperatura, encontrándose intervalos de  $0.27 \le n \le 0.35$  para Haden y  $0.25 \le n \le 0.38$  para Kent, hecho que delinea la pseudoplasticidad de las muestras, concordante con los autores (**Fito et al., 1982; Harper y El-Sahrigi, 1965**), citados por (**Ibarz et al., 1988**), quienes refieren que para un determinado producto, la temperatura no afecta sensiblemente el valor del índice de comportamiento al flujo, corroborando lo obtenido en el presente estudio. En su momento (**Carbonell et al., 1990**), refieren que el índice de consistencia (*k*) delinea la consistencia o cuerpo del producto y (n) la desviación del comportamiento al flujo respecto al Newtoniano.

El análisis estadístico al 95% de nivel de confianza, al mostrar valores-P menores que 0.05 indican que los factores de tiempo y temperatura tienen un efecto estadístico significativo sobre el umbral de fluencia de la pulpa simple de mango variedad Haden y Kent. El comportamiento de la media estadística se puede verificar en la Figura 60.



Figura 60: Comportamiento de la media estadística de la variación del esfuerzo de corte en pulpa simple de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

#### **4.5.3.** Efecto de la temperatura sobre índice de consistencia (*k*)

La temperatura de proceso térmico tiene un marcado efecto de disminución del índice de consistencia de la pulpa simple de mango Haden y Kent, tal como se ha podido comprobar en la Tabla 35.

En la Tabla 36, se observa que la pulpa simple de ambas variedades tienen valores de energía de activación prácticamente coincidentes, hecho que explicaría que las muestras para las mismas variaciones de temperatura tendrían la misma disminución del índice de

consistencia, similar resultado han reportado (**Ibarz y Lozano, 1991**), al estudiar la caracterización reológica de pulpas concentradas de ciruela y melocotón.

TABLA 36: Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia de pulpa simple de mango Haden y Kent ( $k = K_o * e^{Ea/RT}$ )

Variedad	K <sub>0</sub> (Pa-s)	Ea (J/mol)	r				
Haden	2147.1	17.85	0.878				
Kent	2063.6	17.16	0.935				
Probabilidad de error $= 5\%$							

El valor-P del análisis estadístico menor a 0.05 para el factor temperatura, indica que este tiene un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza, sobre la disminución del índice de consistencia de la pulpa simple de mango variedad Haden y Kent. El comportamiento de la media estadística, se puede verificar en la Figura 61.



Figura 61: Comportamiento de la media estadística del efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia de la pulpa simple de mango variedad Haden (a) y Kent (b).

# 4.6. Caracterización reológica de pulpa concentrada de mango (28, 25 y 20°Brix)

## 4.6.1. Caracterización tixotrópica

Los resultados experimentales de los ensayos de disminución del esfuerzo de corte ( $\sigma$ ) con el tiempo, para pulpas concentradas a 28, 25 y 20°Brix, realizadas a una velocidad de deformación constante de 1 s<sup>-1</sup> y a diferentes temperaturas se muestran en las Figuras 62, 63 y 64, observándose que las muestras pierden intensidad del esfuerzo cortante a medida que se incrementa la temperatura y tiempo, hasta finalmente lograr el equilibrio, resultado que hace presumir que estos fluidos podrían tener comportamiento tixotrópico a temperaturas menores a la del ambiente, por cuanto a temperaturas por encima de 25°C, la resistencia para lograr el equilibrio es cada vez más reducido.

En la Figura 62, se muestra el comportamiento particular para pulpa concentrada a 28°Brix, observándose que a 5°C de temperatura la muestra requiere de aproximadamente 60 segundos para perder el comportamiento tixotrópico, en tanto que a 35°C sólo necesita de aproximadamente 25 segundos; para las mismas temperaturas, similar tendencia se ha registrado para las concentraciones de 25° y 20°Brix, observándose rangos de 40 a 20 segundos para el caso de 25°Brix y de 30 a 10 segundos para la concentración de 20°Brix. Estos resultados han permitido concluir que las pulpas concentradas a 28°, 25° y 20°Brix, tienen un comportamiento tixotrópico a temperaturas por debajo de 5°C.

El ajuste de los diferentes parámetros de la ecuación de Figoni-Shoemaker de la evaluación tixotrópica de la pulpa de mango concentrada a 28°, 25° y 20°Brix, en el rango de 0 a 60 segundos se muestran en las Tablas 38, 39 y 40.

Como era de esperar, para la concentración de 28°Brix, la cantidad de estructura que se degrada durante el cizallamiento, es mayor en relación a las concentraciones de 25°, y 20°Brix, indicando que la pulpa concentrada a 28°Brix tiene un mayor comportamiento tixotrópico, resultado que concuerda con (**Ibarz y Lozano, 1991**) quienes al investigar la

caracterización reológica de pulpa concentrada de ciruela y melocotón concluyeron que la pulpa de melocotón por presentar mayor cantidad de estructura degradada durante el cizallamiento, tiene mayor comportamiento tixotrópico.



Figura 62: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación



en pulpa de mango concentrada a 28°Brix



Figura 63: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa de mango concentrada 25°Brix.



Figura 64: Variación del esfuerzo de corte con la velocidad de deformación en pulpa de mango concentrada 20°Brix.

También es importante destacar que el ajuste de los parámetros de la ecuación de Figoni-Shoemaker de la evaluación tixotrópica de la pulpa concentrada de mango, han mostrado que éstos disminuyen con la temperatura y con la concentración en sólidos solubles, tal como se puede comprobarse en las Tablas 37, 38 y 39.

**TABLA 37**: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e^{-kt}$ , para

T(°C)	σ <sub>e</sub> [Pa]	σ <sub>°</sub> [Pa]	k [s <sup>-1</sup> ]	$\mathbb{R}^2$
5	121.65(±38.95)	228.27(±36.52)	0.012(±0.0069)	0.952
15	142.07(±10.03)	197.51(±9.01)	0.021(±0.0086)	0.937
25	140.94(±3.65)	173.37(±3.91)	0.032(±0.011)	0.921
35	132.60(±1.43)	150.80(±2.20)	0.048(±0.015)	0.907
45	124.43(±0.71)	134.89(±1.51)	0.070(±0.024)	0.874
55	116.63(±0.25)	123.97(±0.60)	0.091(±0.017)	0.956
65				
75				
	1			

pulpa concentrada de mango (28°Brix)

Probabilidad de error = 5%

**TABLA 38**: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e^{-kt}$ , para

T(°C)	σ <sub>e</sub> [Pa]	σ <sub>o</sub> (Pa)	k (s <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
5	185.37(±1.92)	209.35(±2.80)	0.045(±0.014)	0.913
15	166.76(±1.22)	182.55(±1.49)	$0.038(\pm 0.0097)$	0.944
25	150.32(±0.68)	160.12(±0.82)	$0.037(\pm 0.00849)$	0.956
35	118.38(±2.03)	140.29(±2.44)	0.037(±0.011)	0.925
45	107.51(±1.27)	122.37(±1.90)	0.046(±0.015)	0.898
55				
65				
75				

pulpa concentrada de mango (25°Brix)

Probabilidad de error = 5%

45

55

65

75

**TABLA 39**: Parámetros del modelo de Figoni-Shoemaker $\sigma = \sigma_e + (\sigma_o - \sigma_e) e^{-kt}$ , para

 $\mathbb{R}^2$ 

0.921

0.958

0.972

\_\_\_

\_\_\_

\_\_\_

T(°C)	σ <sub>e</sub> [Pa]	σ <sub>o</sub> (Pa)	k (s <sup>-1</sup> )
5	20.39(0.77)	27.26(0.83)	0.032(0.011)
15	18.92(0.19)	23.36(0.35)	0.058(0.011)
25	17.63(0.065)	20.17(0.16)	0.10(0.016)
35			

pulpa concentrada de mango (20°Brix)

Probabilidad de error = 5%

En la presente investigación, para las concentraciones de 15° y 10°Brix, para las temperaturas evaluadas, no se ha encontrado comportamiento tixotrópico.

Los valores-P del análisis estadístico para el efecto de los factores de tiempo y temperatura, al mostrar valores inferiores a 0.05, indican que tienen efecto estadístico significativo con un nivel de confianza del 95% sobre la disminución del esfuerzo de corte

con el tiempo en pulpa concentrada de mango a 28 y 25°Brix. El comportamiento estadístico de medias se puede verificar en la Figura 65.



Figura 65: Comportamiento de la media estadística de la variación del esfuerzo de corte en pulpa concentrada de mango a 28°Brix (a), 25°Brix (b) Y 20°Brix (c).

# 4.6.2. Umbral de fluencia y caracterización al flujo

La pulpas concentradas a 28°, 25°, y 20°Brix, han mostrado mayores valores de esfuerzo umbral que las diluidas a 15 y 10°Brix (Tablas 40, 41,42, 43 y 44), resultado que era de esperar al considerar que las pulpas son materiales que contienen partículas en suspensión y pectinas, y cuanto más se reduce el contenido de agua mayor es la agregación de las partículas suspendidas en el medio, por lo tanto el comportamiento reológico corresponde al modelo de Herschel-Bulkley:

$$\sigma = \sigma_0 + k \left( \dot{\gamma} \right)^n \longrightarrow \tag{80}$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo cortante,  $\dot{\gamma}$  la velocidad de deformación, k es el índice de consistencia y  $\sigma_0$  el esfuerzo umbral.

Asimismo, se ha observado que el índice de consistencia k para las pulpas concentradas a 28 y 25°Brix, tienen una clara tendencia a disminuir con la temperatura de proceso térmico, tal como puede comprobarse en las Tablas 40 y 41, en tanto que para las concentraciones de 20, 15 y 10°Brix, no es visible tal comportamiento, tal como puede verse en las Tablas 42, 43 y 44.

Es importante resaltar además, que era también de esperar que en pulpas diluidas se ha verificado que el esfuerzo umbral en la mayoría de los casos no supera el valor de 1 Pa, permitiendo afirmar que a concentraciones menores a 20°Brix y a temperaturas entre 5°C y 75°C, las pulpas de mango tienen comportamiento de fluidos de la ley de la potencia. Al respecto, **Saravacos (1970)**, sostiene que si el esfuerzo umbral es menor de 1 Pa se puede despreciar. Por lo tanto, se podría decir que para las muestras con menor contenido en sólidos solubles, el modelo reológico que mejor describe su comportamiento es la ley de la potencia.

**TABLA 40**: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$  para pulpa concentrada de mango 28°Brix

T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	<b>R</b> <sup>2</sup>
	$\sigma_{_0}( ext{Pa})$	consistencia	comportamiento	
		Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		k (Pa·s <sup>n</sup> )		
5	60.11(±5.23)	94.22(±4.84)	0.201(±0.007)	0.999
15	35.66(±1.64)	75.53(±1.45)	0.252(±0.003)	0.999
25	23.77(±1.07)	53.66(±0.92)	0.273(±0.003)	0.999
35	16.70(±0.33)	41.89(±0.28)	0.281(±0.001)	0.999
45	11.60(±0.48)	34.05(±0.40)	0.302(±0.002)	0.999
55	8.32(±1.04)	28.44(±0.85)	0.303(±0.005)	0.999
65	5.45(±1.74)	22.81(±1.44)	0.304(±0.009)	0.999
75	0.71(±1.64)	14.77(±1.25)	0.352(±0.014)	0.999

Probabilidad de error = 5%

TABLA	<b>41</b> :	Parámetros	del	modelo	de	Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0$	$_{0}+k(j$	$(\dot{r})^n$ para	pulpa
-------	-------------	------------	-----	--------	----	------------------	---------------------	------------	--------------------	-------

	1			
T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	$R^2$
	$\sigma_{_0}$ (Pa)	consistencia	comportamiento	
		Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		$k(\operatorname{Pa} \cdot s^n)$		
5	25.68(±1.15)	72.44(±0.99)	0.271(±0.002)	0.999
15	15.21(±1.39)	59.51(±1.19)	0.273(±0.003)	0.999
25	8.43(±1.23)	47.34(±1.04)	0.288(±0.003)	0.999
35	4.69(±1.94)	38.26(±1.61)	0.302(±0.007)	0.999
45	0.54(±2.74)	31.69(±2.23)	0.313(±0.011)	0.999
55	2.01(±2.46)	30.16(±2.01)	0.302(±0.011)	0.999
65	5.45(±2.46)	21.38(±1.91)	0.335(±0.016)	0.999
75	4.74(±1.70)	21.26(±1.34)	0.332(±0.010)	0.999
				1

concentrada de mango 25°Brix

Probabilidad de error = 5%

TABLA	<b>42</b> :	Parámetros	del	modelo	de	Herschel-Bulkley $\sigma$ =	= $\sigma_{0}$	$+k(\dot{\gamma})$	<sup>n</sup> para	pulpa
-------	-------------	------------	-----	--------	----	-----------------------------	----------------	--------------------	-------------------	-------

T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	<b>R</b> <sup>2</sup>
	$\sigma_{_0}$ (Pa)	consistencia	comportamiento	
		Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		$k (\operatorname{Pa} \cdot \operatorname{s}^{n})$		
5	0.28(±0.46)	3.90(±0.32)	0.422(±0.013)	0.999
15	1.02(±0.47)	3.90(±0.34)	0.378(±0.015)	0.999
25	1.33(±0.74)	4.04(±0.57)	0.347(±0.023)	0.998
35	0.47(±0.53)	3.21(±0.40)	0.349(±0.021)	0.998
45	0.91(±0.67)	3.63(±0.55)	0.303(±0.023)	0.998
55	0.060(±0.53)	2.90(±0.43)	0.324(±0.024)	0.998
65	0.78(±0.57)	3.56(±0.499	0.266(±0.021)	0.998
75	1.35(±0.62)	3.99(±0.55)	0.248(±0.020)	0.998

concentrada de mango 20°Brix

Probabilidad de error = 5%

<b>TABLA 43</b> : Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley $\sigma = c$	$\frac{1}{0} + k$	$(\dot{\gamma})^n$	para	pulp	зa
--	-------------------	--------------------	------	------	----

T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	$\mathbb{R}^2$
	$\sigma_{_0}( ext{Pa})$	consistencia	comportamiento	
		Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		k (Pa·s <sup>n</sup> )		
5	0.20(±0.11)	1.27(±0.06)	0.488(±0.009)	0.999
15	0.11(±0.25)	1.52(±0.17)	0.416(±0.019)	0.998
25	0.03(±0.28)	1.31(±0.19)	0.412(±0.026)	0.998
35	0.79(±0.58)	1.91(±0.47)	0.308(±0.038)	0.995
45	0.069(±0.24)	1.32(±0.18)	0.345(±0.023)	0.998
55	0.067(±0.30)	1.33(±0.24)	0.322(±0.030)	0.997
65	0.35(±0.22)	1.02(±0.17)	0.337(±0.028)	0.997
75	0.041(±0.20)	1.27(±0.15)	0.351(±0.020)	0.998

diluida de mango 15°Brix

Probabilidad de error = 5%

T (°C)	Esfuerzo Umbral	Índice de	Índice de	<b>R</b> <sup>2</sup>
	$\sigma_{_0}$ (Pa)	consistencia	comportamiento	
		Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		k (Pa·s <sup>n</sup> )		
5	0.26(±0.13)	0.46(±0.07)	0.52(±0.03)	0.998
15	0.25(±0.20)	0.44(±0.12)	0.48(±0.05)	0.994
25	0.02(±0.01)	0.32(±0.05)	0.51(±0.03)	0.998
35	0.58(±0.13)	0.60(±0.094)	0.38(±0.03)	0.997
45	0.49(±0.19)	0.53(±0.14)	0.36(±0.05)	0.993
55	0.19(±0.07)	0.31(±0.05)	0.42(±0.03)	0.998
65	0.15(±0.09)	0.27(±0.06)	0.42(±0.04)	0.996
75	0.28(±0.10)	0.27(±0.07)	0.45(±0.04)	0.995

**TABLA 44**: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$  para pulpa

diluida de mango 10°Brix

Probabilidad de error = 5%

La tendencia de disminución del índice de consistencia de las pulpas concentradas a 28 y 25°Brix,tiene relación significativa con lo indicado por (**Castell y Durán, 1982**) citado por (**Ibarz et al., 1988**), quienes mencionan que la viscosidad de las pulpas pueden ser una función de las fuerzas intermoleculares restringidas por el movimiento molecular, estas fuerzas dependen de los espacios intermoleculares, que son los que determinan el volumen libre, el cual es causado por el hecho que se producen cambios de temperatura en el seno del producto.

Asimismo, se ha determinado que el esfuerzo umbral es función directa de la concentración de sólidos solubles tal como se puede observar en la Tabla 46, resultado que es concordante con (**Ibarz y Ortiz, 1993**), quienes encontraron resultado similar al estudiar el comportamiento reológico de zumos de melocotón con concentraciones desde 40°Brix hasta 69°brix y utilizando un intervalo de temperaturas de 5° a 60°C.

El índice de comportamiento al flujo (*n*), en el caso de las pulpas concentradas y diluidas de mango, indicó valores que no superaron el intervalo de 0.20 a 0.52, resultado que ha permitido concluir que las pulpas de mango cuyas concentraciones superan los 25°Brix, corresponden a un fluido del tipo pseudoplástico que se ajustan adecuadamente al modelo de Herschel-Bulkley, mientras que aquellas cuyas concentraciones se encuentran por debajo de 25°Brix también corresponden a un fluido del tipo pseudoplástico que la potencia.

El ajuste de las lecturas reométricas de velocidad de deformación y el esfuerzo de corte, han permitido tener los reogramas característicos de los fluidos Herschel-Bulkley, tal como pueden verse en las Figuras 66 y 67, correspondientes a 28° y 25°Brix, a las concentraciones de 20, 15 y 10°Brix mostraron también análogo comportamiento, aunque no se presentan en este trabajo.



Figura 66: Reograma de pulpa concentrada de mango (28°Brix), con ajuste a un modelo Herschel-Bulkley


Figura 67: Reograma de pulpa concentrada de mango (25°Brix), con ajuste a un modelo Herschel-Bulkley

Al evaluar los parámetros del modelo Herschel-Bulkley para las pulpas de mango concentradas a 28, 25, 20, 15 y 10°Brix y a la temperatura constante de 35°C de proceso térmico, se ha logrado determinar que el esfuerzo umbral, así como el índice de consistencia dependen también de la concentración de sólidos, tal como puede comprobarse en la Tabla 45.

**TABLA 45**: Parámetros del modelo de Herschel-Bulkley  $\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n$  a 35°C para pulpa de mango a diferentes concentraciones

°Brix	Esfuerzo	Índice de	Índice de	<b>R</b> <sup>2</sup>
	Umbral	consistencia	comportamiento	
	( <b>o</b> <sub>o</sub> )	Herschel-Bulkley	al flujo ( <i>n</i> )	
		$k (\operatorname{Pa} \cdot \operatorname{s}^{n})$		
28	16.70(±0.33)	41.89(±0.28)	0.279(±0.001)	0.999
25	4.69(±1.94)	38.26(±1.61)	0.301(±0.007)	0.999
20	0.47(±0.53)	3.21(±0.40)	0.348(±0.021)	0.998
15	0.79(±0.58)	1.91(±0.47)	0.309(±0.038)	0.995
10	0.58(±0.13)	0.60(±0.094)	0.377(±0.027)	0.997
				1

Probabilidad de error estadístico = 5%

El análisis estadístico muestra que los valores-P para los factores de temperatura y tiempo son menores a 0.05, hecho que ha permitido concluir que estos tienen un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre el umbral de fluencia de la pulpa concentrada a 28, 25 y 20°Brix. El comportamiento de la media estadística se indica en la Figura 68.



(c)

Figura 68: Comportamiento de la media estadística del esfuerzo de corte en pulpa concentrada de mango a 25°Brix (a), 28°Brix (b) y 20°Brix (c).

4.6.3. Variación del índice de consistencia (k) con la temperatura y concentración de sólidos solubles

Los valores del índice de consistencia decrecen con la temperatura y con la disminución de la concentración de sólidos solubles en el medio, tal como se puede verificar en la Tabla 46, comportamiento que es concordante con la concepción teórica siguiente; "La temperatura y concentración del medio, influyen en el nivel de cohesión molecular de las partículas que conforman la masa, es decir la cohesión molecular será mayor cuanto más unidas se encuentren las partículas en el seno de la pulpa, esta condición sólo será posible cuando no existan factores como la temperatura que rompe la tensión superficial y la cohesión intermolecular, en tanto que la concentración reúne grupos mayores de partículas cohesionadas, los que finalmente ofrecen mayor resistencia a la cizalla del reómetro", (**Muller, 1978 ; Roudot, 2004; Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2005**).

TABLA 46: Variación del índice de consistencia (k) Herschel-Bulkley con la temperatura

T (°C)			k (Pa·s <sup>n</sup> )		
I ( C)	28°Brix	25° Brix	20° Brix	15° Brix	10° Brix
_	94.22	72.44	3.90	1.27	0.46
5					
	75.53	59.51	3.90	1.52	0.44
15					
	53.66	47.34	4.04	1.31	0.32
25					
	41.89	38.26	3.21	1.91	0.60
35					
	34.05	31.69	3.63	1.32	0.53
45					
	28.44	30.16	2.90	1.33	0.31
55					
	22.81	21.38	3.56	1.02	0.27
65					
	14.77	21.26	3.99	1.27	0.27
75					

y concentración de sólidos solubles en pulpa de mango

Los valores-P del análisis estadístico menores a 0.05 tanto para el facto temperatura y concentración de sólidos, indican que estos factores tienen un efecto estadístico significativo al 95% de nivel de confianza sobre la disminución del índice de consistencia

de la pulpa de mango. El comportamiento de la media estadística se puede verificar en la Figura 69.



Figura 69: Comportamiento de la media estadística de la disminución del índice de consistencia (k) en pulpa de mango

# 4.6.4. Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia en pulpa de mango

El análisis de regresión del efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia (*k*) de pulpa concentrada a 28 y 25°brix, ha mostrado que tanto el ajuste como el estimado de los parámetros tienen una relación estadística significativa a un nivel de probabilidad de certeza del 95%, indicando que a menor concentración de sólidos solubles le corresponde menor energía de activación, tal como se puede comprobar en la Tabla 47, lo que ha inducido a concluir que para pulpa concentrada de mango, la temperatura ejerce mayor efecto a medida que la concentración de sólidos solubles se incrementa, concordante con lo reportado por (**Ibarz y Ortiz, 1993**), quienes al estudiar la reología de zumos de melocotón, adicionando diferentes niveles de pulpa al zumo clarificado y despectinizado, encontraron que al incrementar la concentración de pulpa, la energía de

activación es mayor, permitiéndoles concluir que el efecto que la temperatura ejerce sobre los jugos es más pronunciado a medida que aumenta su concentración de sólidos solubles.

TABLA 47: Efecto de la temperatura sobre el índice de consistencia de pulpa de mango:

Modelo de Arrhenius ( $k = k_0 * e^{Ea/RT}$ )

°Brix	ko (Pa·s <sup>n</sup> )	Ea(kJ/mol)	$\mathbb{R}^2$	
28	2423.40	20.15	0.985	
25	1762.5	14.65	0.985	

Probabilidad de error estadístico = 5%

# 4.6.5. Efecto de la concentración de sólidos solubles sobre el índice de consistencia (k) en pulpa concentrada de mango

Al evaluar el efecto de la concentración sobre el índice de consistencia, se ha determinado que este efecto aunque de manera tenue tiende a disminuir a mayores niveles de temperatura, tal como se muestra en la Tabla 48, estos resultados son concordantes con los reportados por (**Rosa et al., 2004; Ibarz et al., 1992; Ibarz et al., 1995**), quienes al estudiar el efecto de la concentración de sólidos solubles en zumos de fruta clarificados y despectinizados reportan que la constante A<sub>2</sub> es menor a mayores temperaturas, es decir el efecto de la concentración es menor a mayores temperaturas.

Los resultados del presente trabajo corresponden a pulpas cuyas concentraciones de sólidos solubles se encuentra entre 10° Brix y 28° Brix, y que sobre todo contiene no sólo las partículas que lo constituyen sino también componentes físico químicos como pectina y otros que le confieren características relativamente diferentes a los reportados por los autores, sin embargo, los estudios del comportamiento reológico tanto del puré de tomate como de pulpa concentrada de ciruela y melocotón, realizados por (**Ibarz et al., 1992;** 

**Ibarz y Lozano, 1991**) muestran que en estos materiales la presencia de partículas y fundamentalmente pectinas disminuyen el valor de la energía de activación asociada al flujo.

T (°C)	$K_2 (Pa \cdot s^n)$	A <sub>2</sub> (°Brix <sup>-1</sup> )	$\mathbb{R}^2$
5	0.82(±1.29)	0.17(±0.06)	0.908
15	0.42(±0.84)	0.19(±0.06)	0.915
25	0.34(±0.62)	0.18(±0.07)	0.889
35	0.32(±0.58)	0.18(±0.07)	0.878
45	0.30(±0.53)	0.17(±0.06)	0.879
55	0.35(±0.69)	0.16(±0.07)	0.823
65	0.25(±0.39)	0.16(±0.06)	0.889
75	0.54(±1.09)	0.13(±0.08)	0.698

**TABLA 48:** Efecto de la concentración de sólidos solubles sobre el índice de consistencia en pulpa concentrada de mango: (k= K<sub>2</sub> e<sup>A2\*C</sup> )

#### 4.6.6. Efecto combinado de temperatura y concentración de sólidos solubles sobre el

### índice de consistencia en pulpa concentrada de mango.

Con la finalidad de contar con un modelo único que describa el efecto combinado de la temperatura y concentración de sólidos sobre el índice de consistencia, se determinaron los parámetros de las ecuaciones:

$$k = \alpha_1 C^{\beta_1} \exp(Ea/RT) \rightarrow$$
 (81)

$$k = k_1 \exp(\text{Ea/RT} + k_2\text{C}) \rightarrow$$
(82)

correspondientes al índice de consistencia de pulpa concentrada de mango.

Los resultados, para un nivel de confianza estadística del 95%, indicaron que ambos modelos pueden predecir el comportamiento del efecto combinado de la temperatura y concentración de sólidos sobre el índice de consistencia de la pulpa de mango, al arrojar niveles de correlación de 0.921 y 0.951 respectivamente, tal como puede comprobarse en la Tabla 49; sin embargo, la ecuación (82) mostró mayor nivel de correlación, permitiendo

concluir que puede tomarse como media de la energía de activación el valor de 4.28 kJ/mol y por lo tanto el efecto combinado de la temperatura y de la concentración sobre el índice de consistencia de pulpa concentrada de mango, se puede describir mediante la ecuación:

 $k = 0.066 \exp(4.28/\text{RT} + 0.17 \text{*C}).$ 

En la que k se expresa en  $Pa \cdot s^n$ , T en grados kelvin, C en grados °Brix, siendo R la constante de gases (8.314x10<sup>-3</sup> kJ/kmol·K)

**TABLA 49:** Efecto combinado de la temperatura y concentración de sólidos solubles

 sobre el índice de consistencia de pulpa concentrada de mango

Ecuación	$K_i (Pa \cdot s)$	A <sub>i</sub>	Ea (kJ/mol)	r
$k = k_1 C^{A1} exp(Ea/RT)$	0.0013(±0.0008)	3.71(±1.70)	4.37	0.921
$k = k_2 \exp(Ea/RT + A_2C)$	0.066(±0.004)	0.17(±0.005)	4.28	0.951

#### **CAPITULO V: Conclusiones y sugerencias**

## 5.1. Conclusiones

- **5.1.1.** La media estadística de un análisis de varianza multifactorial para un nivel de confianza del 95%, delinean el comportamiento del efecto estadístico significativo de los factores de tiempo y temperatura estudiados en el modelamiento cinético del pardeamiento no enzimático de la pulpa simple y concentrada de mango, variedad Haden y Kent.
- **5.1.2.** El comportamiento de la cinética de pardeamiento no enzimático en el proceso térmico de pulpa simple de mango variedad Haden y Kent, son los que se indican:
  - a. La pérdida de la luminosidad (L\*) y la diferencia de color ( $\Delta E^*$ ) siguen una cinética de reacción de pardeamiento no enzimático de orden cero, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción ( $k_p$ ), los que se presentan:

**LUMINOSIDAD:**  $L^* = L_0^* - k_p t$ 

Haden:  $0.26 \pm 0.06 \le k_p \le 0.50 \pm 0.03$  (uL\*min<sup>-1</sup>)

Kent:  $0.131 \pm 0.031 \le k_p \le 0.441 \pm 0.022$  (uL \* min<sup>-1</sup>)

**DIFERENCIA DE COLOR:**  $\Delta E^* = \Delta E^* + k_p t$ 

Haden:  $0.54 \pm 0.06 \le k_p \le 0.92 \pm 0.04$  (u $\Delta E^*$ min<sup>-1</sup>)

Kent:  $0.21 \pm 0.02 \le k_p \le .62 \pm 0.05 \text{ (u}\Delta\text{E}*\text{min}^{-1}\text{)}$ 

- b. El incremento de los azúcares reductores en las pulpas de mango variedad Haden y Kent, no permitió discernir un mecanismo cinético específico claro, respecto a la aparición o desaparición de las hexosas.
- c. La reducción del contenido de vitamina C, se describe adecuadamente por una cinética de reacción de pardeamiento no enzimático de orden cero, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción (k<sub>p</sub>), los que se indican:

$$[V_C] = [V_C]_0 - k_p t$$

Haden:  $0.022\pm0.002 \le k_p \le 0.089\pm0.010 \text{ (mg/100g)*min}^{-1}$ 

Kent:  $0.024 \pm 0.001 \le k_p \le 0.068 \pm 0.004 \ (mg/100g)^* min^{-1}$ 

d. El incremento del contenido de Hidroximetilfurfural (HMF), se describen adecuadamente por el modelo de reacción cinética de pardeamiento no enzimático de primer orden, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción (k<sub>p</sub>), los que se indican:

 $[HMF] = [HMF]_0 \exp(k_p t)$ 

Haden:  $1.4x10^{-4} \pm 2.2x10^{-5} \le k_p \le 6.0x10^{-4} \pm 7.9x10^{-5} (mg/kg)*min^{-1}$ 

Kent:  $1.6x10^{-4} \pm 1.3x10^{-5} \le k_p \le 3.2x10^{-4} \pm 1.8x10^{-5}$  (mg/kg)\*min<sup>-1</sup>

5.1.3. La pulpa simple de mango Haden y Kent, fueron identificadas como fluidos pseudoplásticos del tipo Herschel y Bulkley con mínimos valores de esfuerzo umbral, siendo los intervalos de variación del índice de consistencia (k) y el índice de comportamiento al flujo (n), los que se indican:

Índice de consistencia (k):

Haden:  $2.52 \pm 0.68 \le k \le 3.22 \pm 0.47$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Kent:  $2.58 \pm 0.34 \le k \le 3.99 \pm 1.55$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Índice de comportamiento al flujo (*n*):

Haden:  $0.282 \pm 0.031 \le n \le 0.311 \pm 0.011$ 

Kent:  $0.244 \pm 0.056 \le n \le 0.333 \pm 0.023$ 

- **5.1.4.** El comportamiento de la cinética de pardeamiento no enzimático en el proceso térmico de pulpa concentrada de mango variedad Haden y Kent, es el que se indica:
  - a. Tanto la pérdida de la luminosidad (L\*) como el de la diferencia de color (ΔE\*), se describen adecuadamente por el modelo cinético de reacción de pardeamiento no enzimático de orden cero, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción (k<sub>p</sub>), los que se muestran:

## LUMINOSIDAD (L\*):

Haden:  $3.1x10^{-2} \pm 2.0x10^{-3} \le k_p \le 7.8x10^{-2} \pm 1.2x10^{-3}$  (uL\*min<sup>-1</sup>)

Kent:  $3.1x10^{-2} \pm 5.7x10^{-3} \le k_p \le 7.4x10^{-2} \pm 9.2x10^{-3}$  (uL\*min<sup>-1</sup>)

# DIFERENCIA DE COLOR ( $\Delta E^*$ ):

Haden:  $7.1x10^{-2} \le k_p \le 13x10^{-2} (u\Delta E^*min^{-1})$ 

Kent: 
$$7.2 \times 10^{-2} \le k_p \le 13.2 \times 10^{-2} (u\Delta E^* min^{-1})$$

- b. El incremento del contenido de azúcares reductores, no permitió discernir una cinética clara de pardeamiento no enzimático.
- c. La reducción del contenido de vitamina C, se describe adecuadamente por el modelo de reacción cinética de primer orden, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción (k<sub>p</sub>), los que se muestran:

$$[V_C] = k_0 \exp(-k_p t)$$

Haden:  $6.5 \times 10^{-4} \pm 3.2 \times 10^{-5} \le k_p \le 1.0 \times 10^{-3} \pm 5.8 \times 10^{-5} (mg/100g) * min^{-1}$ 

Kent:  $2.8 \times 10^{-4} \pm 1.6 \times 10^{-5} \le k_p \le 3.4 \times 10^{-4} \pm 5.1 \times 10^{-5} \text{ mg}/100\text{ g}) \ast \text{min}^{-1}$ 

 d. El incremento del contenido de hidroximetilfurfural (HMF), se describe adecuadamente por el modelo de reacción auto catalítico de segundo orden, siendo los rangos de variación de la constante cinética de reacción (k<sub>p</sub>), los que se muestran:

$$[HMF] = \frac{1}{\frac{1}{c_0} + B \exp(-Kp * t)}$$

Haden:  $4.1x10^{-3} \pm 7.2x10^{-4} \le k_p \le 5.2x10^{-3} \pm 9.6x10^{-4} (mg/kg)*min^{-1}$ 

Kent: 
$$3.5 \times 10^{-3} \pm 2.7 \times 10^{-4} \le k_p \le 4.6 \times 10^{-3} \pm 5.2 \times 10^{-4} (mg/kg) * min^{-1}$$

- e. No fue posible definir una cinética clara de evolución del índice de formol en la pulpa concentrada de mango Haden y Kent.
- 5.1.5. El estudio reológico de la pulpa simple de mango variedad Haden y Kent, muestra el siguiente comportamiento:
- a. Las pulpas simples de mango variedad Haden y Kent, no presentan tixotropía.
- b. La pulpa simple de la variedad Haden tiene comportamiento de fluido tipo Herschel y Bulkley entre las temperaturas de proceso térmico de 80 a 90°C, mientras que la de Kent, sólo a nivel de 80°C; a temperaturas mayores a las indicadas ambas muestras tienen comportamiento del tipo fluido de la potencia, por mostrar mínimos valores de esfuerzo umbral.
- c. Los índices de consistencia (*k*) y de comportamiento al flujo (*n*), variaron en los rangos que se indican:

## Índice de consistencia (k):

Haden:  $2.07 \pm 0.76 \le k \le 3.92 \pm 0.46$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Kent:  $1.53 \pm 0.91 \le k \le 4.24 \pm 1.29$  (Pa-s<sup>n</sup>)

# Índice de comportamiento al flujo (*n*):

Haden:  $0.27 \le n \le 0.35$ 

Kent:  $0.25 \le n \le 0.38$ 

- 5.1.5. El estudio reológico de pulpa concentrada de mango, muestra el siguiente comportamiento:
  - a. La pulpa concentrada de mango, entre los niveles de 20 a 28°brix, tiene comportamiento tixotrópico a temperaturas inferiores a 5°.
  - b. La pulpa de mango con concentraciones superiores a 25°Brix corresponden a un fluido del tipo pseudoplástico que se ajustan adecuadamente al modelo de Herschel y Bulkley, mientras que a concentraciones inferiores, también son pseudoplásticos pero siguen la ley de la potencia. Los rangos de variación del esfuerzo umbral, índice de consistencia e índice de comportamiento al flujo, son los que se indican:

### Pulpa concentrada a 28°Brix:

Esfuerzo umbral:  $0.71 \pm 1.64 \le \sigma_0 \le 60.11 \pm 5.23$  (Pa)

Índice de consistencia:  $14.7 \pm 1.25 \le k \le 94.22 \pm 4.84$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Índice de comportamiento al flujo:  $0.201\pm0.007 \le n \le 0.352\pm0.014$ 

#### Pulpa concentrada a 25°Brix:

Esfuerzo umbral:  $4.74 \pm 1.70 \le \sigma_0 \le 25.68 \pm 1.15$  (Pa)

Índice de consistencia:  $21.26 \pm 1.34 \le k \le 72.44 \pm 0.99$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Índice de comportamiento al flujo:  $0.271\pm0.002 \le n \le 0.335\pm0.016$ 

#### Pulpa concentrada a 20°Brix:

Esfuerzo umbral:  $0.060\pm0.53 \le \sigma_0 \le 1.35\pm0.62$  (Pa)

Índice de consistencia:  $2.90\pm0.43 \le k \le 4.04\pm0.57$  (Pa-s<sup>n</sup>)

Índice de comportamiento al flujo:  $0.248\pm0.020 \le n \le 0.422\pm0.013$ 

- c. El esfuerzo umbral ( $\sigma_0$ ), índice de consistencia (k) decrecen con la concentración de sólidos, en tanto que el índice de comportamiento no muestra variación significativa al mantenerse en el intervalo de:  $0.279\pm0.001 \le n \le 0.377\pm0.027$ .
- d. El índice de consistencia (k) decrece con la temperatura y disminución de la concentración de sólidos.
- e. La temperatura ejerce mayor efecto sobre el índice de consistencia a medida que la concentración de sólidos se incrementa.
- e. El efecto de la concentración de sólidos sobre el índice de consistencia tiende a disminuir a mayores temperaturas.
- f. El modelo que describe el efecto combinado de la concentración de sólidos y la temperatura sobre el índice de consistencia es:  $k=0.066*\exp(\frac{4.28}{RT} + 0.17*C)$  en la que k se expresa en Pa·s<sup>n</sup>, T en grados kelvin, C en grados °Brix, siendo R la constante de gases (8.314x10<sup>-3</sup> kJ/kmol·K).

#### 5.2. Recomendación

Se recomienda complementar estudios de diseño de sistemas de transporte con las características reológicas de la pulpa concentrada de mango, por considerar que es la forma más comercial en la agro exportación.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Acevedo, B.; Montiel, M.; Avanza, J. 2004. Estudio cinético de la degradación de la actividad antioxidante hidrosoluble de jugos cítricos por tratamiento térmico. *Facena* 20: 91-95
- AGROBANCO. 2007. Diseño del proceso industrializado del mango en almíbar. Facultad de Ingeniería. Universidad de Piura, Perú.
- Ahmed, J.; Ramaswamy, H.; Sashidhar, K. 2007. Rheological characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates. *Food Science and Technology* 2: 225-231.
- Andrade, R.D.; Torres, R.; Montes, E.J.; Pérez, O.A.; Restan, L.E.; Pena, R.E.
   2009. Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de la pulpa de níspero (Achras sapota L.). Facultad de Agronomía (LUZ) 26: 599-612.
- AOAC. 1990. Official Methods of Analysis. Association of official Analytical Chemists 15 th Edition, Washington, sec. 985.25.
- 6. AOAC. 1996. *Official Methods of Analysis*. Association of official Analytical chemist. U.S.A.
- AOAC. 1997. Official Methods of Analysis. Association of official Analytical 16 th.Ed. Arlington, Virginia.
- AOAC. 2000. Official Methods of Analysis. Association of official Analytical 17 th.Ed. Gaithersburg, MD, USA.
- 9. AOAC. 2000. Official Methods of Analysis of AOAC. 17th
- 10. AOAC. 2005. Official Methods of Analysis of AOAC.. 991.14
- 11. AOAC. 2009. Official Methods of Analysis of AOAC.. 960.19.18th
- 12. APEM. 2012. Asociacion Peruana de productores y exportadores de mango. Informe final 2011-2012, Piura, Perú.

- 13. Ashoor, S.H.; Zent, J.B. 1984. Maillard browninig of common amino acids and sugars. *Journal Food Science* 49: 1206-1207.
- Babsky, N.E.; Toribio, J.L.; Lozano, J.E. 1986. Influence of storage on composition of clarified Apple juice concentrate. *Journal Food Science* 51:564-567.
- Badui, S. 1996. *Química de los Alimentos*. Longman/Alhambra Mexicana, Mexico. pp: 645.
- Baisier, W.M.; Labuza, T.P. 1992. Maillard browning kinetics in a liquid model system. Journal of Agricultural. *Food Chemistry* 40: 707-713.
- Barbier, E.C.; Valin, J. 1957. Determination de la couleur des miels. Annales des Falsifications et des fraudes 50: 400-411.
- Barbosa.Cánovas, G.; Ibarz, A.; Peleg, M. 1993. Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revisión. *Alimentaria* 241: 38-39.
- Berk, Z.; Braverman J.B.S. 1958. Some observations on non-enzymatic browning of citrus concentrates. Symposium of Fruit Juice Concentrates. Fruit Juice Union, Bristol.
- 20. Beveridge, T.; Franz, K.; Harrison, J. E. 1986. Clarified natural apple juice: production and storage stability of juice and concentrate. *Journal Food Science* 51: 401-414.
- 21. Beveridge, T.; Franz, K.; Harrison, J.E. 1987. Storage browning of pear juice concentrates. *Canadian Institute Food Science and Technology* 20: 170-172.
- Blomhoj, M. 2004. Mathematical modelling. International perspectives on learning and teaching. National Center for Mathematics Education. Suecia pp: 145-159.

- Braverman, J. 1980. Introducción a la Bioquímica de los Alimentos. Editorial Omega, 3ra ed., Barcelona, España.
- 24. Buedo, A.P.; Elustondo, M.P.; Urbicain, M.J. (2001). Non enzymatic browning of peach juice concentrate during storage. Innovative *Food Science and Emerging Technologies* 4: 225-260.
- 25. CAN. 2010. Comunidad Andina de Naciones. Informe de sistematización.Experiencias y buenas prácticas en la implementación del proyecto"Mejoramiento de la nutrición en poblaciones indígenas de la CAN.
- 26. Cañizares, A.E.; Bonafine, O.; Laverde, D.; Rodriguez, R.; Méndez, J.R. 2009. Caracterización química y organoléptica de néctares a base de frutas de lechosa, mango, parchita y lima. *UDO Agrícola* 1: 74-79.
- 27. Carbonell, E.; Costell, E.; y Duran, L. 1990. Comportamiento reológico de los productos derivados de fruta. Flujo, dependencia del tiempo y plasticidad. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos* 2: 189-209.
- 28. CEI-RD. Centro de exportación e inversión de la República Dominicana.
- Cervantes, L.D.; Jacobson, E.L.; Jacobson, M.K. 1996. Glycation and glycoxidation of histones bay ADP-ribose. *Journal Biological Chemistry* 271: 10461-10469.
- 30. Chin, N.L.; Chan, S.M.; Yusof, Y.A.; Chuah, T.G.; Talib, R.A. (2009). Modelling of rheological behaviour of pummelo juice concentrates using master-cure. *Journal of Food Engineering* 2: 134-140.
- 31. CHROMA METER C-400/401. Konica Minolta. Series really shows its abilties in these applications.
- 32. Chutintrasri, B.; Noomhorm, A. (2007). Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *Science and Food Technology* 40: 300-306.

- 33. Cornwell, C. J.; Wrolstad, R. E. 1981. Causes of browning in pear juice concentrate during storage. *Journal Food Science* 46: 515-518
- 34. Curia, A.V.; Garita, L.; Restrepo, P.; López, C. 2005. Metodología de punto de corte. Estimación de la vida útil sensorial de los alimentos.Hough G., Fiszman,S. (Ediciones) CYTED-ISETA-CSIC, Valencia. pp: 111.
- 35. Dazhou, Z., Baoping, J.; Hyang, L.E.; Zude, M. (2009). Evaluation of the nonenzymatic browning in thermally processed apple juice by tront-tace fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry* 1: 272-279.
- 36. FAO. 2000. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database results.
- 37. FAO. 2008. Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database results.
- Feather, M.S. 1982. Sugar dehydration reactions. En: *Food Carbohydrates*.
   Lineback, D. P. y Inglett, G. E. Avi Publications. Connecticut.
- Fennema, O.R. 1996. Food Chemistry. 3rd ed. Marcel Dekker, Inc. New York.
   USA. pp: 1069
- 40. Frutas y hortalizas, 2011. Asociación Hortofrutícola de Colombia. *ASOHOFRUCOL* 15: Enero.
- FUNDEAGRO. 2008. Innovación Agropecuaria en América Latina y el Caribe. Escenarios y mecanismos institucionales. Banco Interamericano de Desarrollo. Nota técnica: 528.
- 42. Fusca, V.; Figueroa, L.; Bello, M.; Binotti, S. 2010. Caracterización Fisicoquímica de mieles Argentinas destinadas a la exportación. SENASA, Argentina.

- 43. Garza, S. 1999. Caracterización reológica, microbiológica y cinéticas de deterioro en cremogenado de melocotón. Tesis doctoral de la Universitat de Lleida (1996). pp: 174.
- 44. Garza, S.; Giner, J.; Martin, O.; Costa, E.; Ibarz, A. (1996). Colour, sugars and HMF evolution during thermal treatment of apple juice. *Food Science and Technology International* 2: 101-110.
- 45. Garza, S.; Ibarz, A. 1998. Comportamiento reológico de cremogenado de melocotón. *Brazilian Journal of Food Technology* 1: 12-24.
- 46. Garza, S.; Ibarz, A.; Boix, J. (2001). Modelos cinéticos de degradación en cremogenado de naranja concentrado tratado a elevadas temperaturas. *Alimentaria* 275: 111-121.
- 47. Garza, S.; Ibarz, A.; Pagan, J.; Carabasa, M. 2001. Reología del cremogenado industrial de melocotón y sus concentrados. Comunicación personal.
- 48. Giner, J.; Ibarz, A.; Garza, S.; Xhian-Quan, S. (1996). Rheology of clarified cherry jueces. *Journal of Food Engineering* 30: 147-154.
- 49. González, C.; Ibarz, A.; Vicente, M. 1988. Pardeamiento no enzimático de concentrado de zumo de melocotón. *Alimentaria* 197: 63-68.
- 50. Gonzales, F.L.; Castello, P.R.; Gagliardino, J.J.; Rossi, F.C. 2000. La glucosilación no enzimática de proteínas. Mecanismo y papel de la reacción en la diabetes y el envejecimiento. Instituto de Química y Fisicoquímica Biológicas. Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- González, C.; Ibarz, A.; Esplugas, S.; Vicente, M. 1989. Cinética de pardeamiento no enzimático en zumos de frutas. *Alimentaria* 198: 53-60.
- 52. González, C; Ibarz, A y Vicente, M. 1988a. Cinética de pardeamiento no enzimático de concentrado de zumo de melocotón. *Alimentaria* 197: 63-68.

- 53. Gutierrez, T.M.; Hoyos, O.L.; Páez, M.I. 2007. Determinación del contenido de ácido ascórbico en uchuva (Physalis peruviana L.), por cromatografía líquida de alta resolución (CLAR). Universidad del Valle. Artículo Científico. Febrero: 70-79.
- Halliwell, B. 1997. Antioxidants and human disease. A general introduction. *Nutrition, Reviews* 55: 544-552.
- Haminiuk, C.; Sierakowski, D.; Isidoro, D.; Masson, M. 2006. Rheological characterization of blackberry pulp. *Brazilian Journal of Food Technology* 4: 291-296.
- 56. Haminiuk, C.W.I.; Sierakowski, M.R.; Vidal, J.R.M.B.; Masson, M.L. (2006). Influence of temperatura on the rheological behaviour of whole arazá pulp (Psidium cattleianum sabine). *LWT-Ciencia y Tecnología de Alimentos* 4: 427-431.
- Harper, J.C.; El-Sahrigi, A.F. 1965. Viscometric behavior of tomato concentrates. *Journal Food Science* 30: 470-476.
- Hodge, J. E. 1953. Dehydrated foods. Chemistry of browning reactions in model systems. *Journal Agricultural. Food Chemistry* 15: 928-943
- 59. Hoseney, R. C. 1984. Chemical changes in carbohydrates produced by thermal processing. *Journal Chemistry. Educations* 61: 308-312.
- Ibarz, A. 1996. Rheologycal behavior of sloe (Prunus spinosa) juices. *Journal of Food engineering* 27: 423-430.
- Ibarz, A.: Barboza-Cánovas, G.V. 2005. Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos. Ediciones Mundi-prensa, Madrid, España. pp: 865.

- 62. Ibarz, A.; Aguado, M.A. (1988). Comportamiento reológico del zumo de manzana despectinizado a elevadas concentraciones y bajas temperaturas. *Alimentaria*189: 65-72.
- 63. Ibarz, A.; Casero, T.; Miguelsanz, R.; Pagán, J. (1989a). Cinéticas de formación de hidroximetilfurfural en concentrado de zumo de pera almacenado a distintas temperaturas. *Alimentaria* 199: 81-84.
- 64. Ibarz, A.; Casero, T.; Miguelsanz, R.; Pagán, J. (1989b). Cinética de pardeamiento no enzimático de zumo de pera almacenado a distintas temperaturas. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos* 29: 407-413.
- 65. Ibarz, A.; Casero, T.; Miguelsanz, R.; Pagán, J. (1989). Efecto de la temperatura en la cinética de pardeamiento no enzimático en zumos clarificados de perra con diferente contenido de sólidos solubles. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos*29: 530-537.
- 66. Ibarz, A.; Casero, T.; Pagan, J.; Miguelsanz, R. 1989b. Cinética de pardeamiento no enzimático de concentrado de zumo de pera almacenado a distintas temperaturas. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos* 3: 407-413.
- Ibarz, A.; Ciutat, O.; Graell, J. 1988. Comportamiento reológico de productos derivados del tomate. *Alimentaria* 196: 53-62
- 68. Ibarz, A.; Garvín, A.; Costa, J. (1996). Rheological behaviour of loquat (*Eriobotrya japonica*) juices. *Journal of Texture Studies* 27: 175-184.
- 69. Ibarz, A.; Garvin, A.; Costa, J. (1996). Rheological behaviour of sloe (*Prunus spinosa*) fruit juices. *Journal of Food Engineering* 27: 423-430.
- 70. Ibarz, A.; Garza, S.; Pagán, J. (1998). Evolución del color, HMF y azúcares en un zumo clarificado de pera tratado térmicamente. *Alimentaria* 10: 87-93.

- 71. Ibarz, A.; Giner, J.; Pagán, J.; Gimeno, V.; Garza, S. (1995). Rheological behaviour of kivi fruit juice concentrates. *Journal of Texture Studies* 26: 137-145.
- 72. Ibarz, A.; Giner, J.; Pagan, J.; Gimeno, V.; Garza, S. 1994. Rheological behavior of kiwi fruit juice concentrates. *Journal of Texture Studies* 26: 137-145.
- 73. Ibarz, A.; González, C.; Esplugas, S. (1993). Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices. *Journal of Food Engineering* 21:485-494.
- 74. Ibarz, A.; González, C.; Esplugas, S.; Vicente, M. (1991). Rheology of clarified fruit juices. I: Peach Juices. *Journal of Food Engineering* 15: 49-61.
- Ibarz, A.; Gonzáles, C.; Explugas, S. 1996. Rheology of clarified passion fruit juices. *Fruit Processing* 8: 330-333.
- 76. Ibarz, A.; González, C.; Esplugas, S. 1994. Rheology of clarified fruit juices. III: Orange Juices. *Journal Food Engineering* 21: 485-494.
- 77. Ibarz, A.; González, C.; Espulgas, S. 1996. Rheology of clarified passion fruit juices. *Fruit Processing* 6: 330-333.
- 78. Ibarz, A.; Graell, 1986. Evolución del comportamiento reológico del zumo de la manzana. *Alimentaria* 171: 89-92.
- 79. Ibarz, A.; Lozano, J.E. (1992). Rheology of concentrated peach and plum pulps. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos* 1: 85-94.
- Ibarz, A.; Lozano, J.E. 1992. Caracterización reológica de pulpas concentradas de ciruela y melocotón. *Ciencia y Tecnología de Alimentos* 32: 85-94.
- Ibarz, A.; Lozano, J.E. 1992. Rheology of concentrated peach and plum pulps. *LWT* 1: 85-94.

- 82. Ibarz, A.; Martín, O.; Barbosa-Cánovas, G.V. (1997). Non-enzymatic browning kinetics of concentrated pear juice. *Food Science and Technology International* 3: 213-218.
- 83. Ibarz, A.; Miguelsanz, R.; Pagán, J. (1993). The effect of high temperatures on nonenzymatic browning and formation of HMF in clarified peach juices. *Fruit Proces.* Julio: 162-165
- 84. Ibarz, A.; Navés, J. (1995). Efecto de la temperatura y contenido en sólidos solubles sobre la cinética de pardeamiento no enzimático de zumos clarificados de manzana. *Food Science Technology Internacional* 1: 29-34.
- 85. Ibarz, A.; Ortiz, M.J. 1993. Reología de zumos de melocotón. Alimentación, Equipos y Tecnología 8: 81-86.
- Barz, A.; Pagán, J.; Garza, S. 2001. Pardeamientos en zumos de frutas.
   *Alimentaria* 328: 97-106.
- Barz, A.; Pagán, J. 1987. Consideraciones reológicas sobre zumos de frambuesa.
   *Alimentación, Equipos y Tecnología*3: 175-182.
- Ibarz, A.; Pagán, J. 1987a. Rheology of raspberry juices. Journal Food Engineering 6: 269-289.
- Barz, A.; Pagán, J.; Garza, S. (2001). Pardeamientos en zumos de frutas.
   *Alimentaria* 328: 97-106.
- 90. Ibarz, A.; Pagán, J.; Gutierrez, J.; Vicente, M. (1989). Rheological properties of clarified pear juice concentrates. *Journal of Food Engineering* 10: 57-63.
- Ibarz, A.; Pagán, J.; Miguelsanz, R. (1991). Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. *Journal of Food Engineering* 15: 63-73.

- 92. Ibarz, A.; Pagan, J.; Vicente, M. 1986. Efecto de la temperatura y la composición sobre la viscosidad de zumos de pera despectinizados, XXI Reunión Bienal de RSEQ, comunicación 28-014-0 Santiago de Compostela.
- 93. Ibarz, A.; Pagán, J.; Vicente, M.; Gutiérrez, J. 1989. Rheological properties of clarified pear juice concentrates. *Journal of Food Engineering* 10: 57-63.
- 94. Ibarz, A.; Sintes, J. 1988. Journal texture Studies 20: 161-167.
- 95. Ibarz, R.; Falguera, V.; Garvín, A.; Garza, S.; Pagán, J.; Ibarz, A. 2009. Flow behavior of clarified orange juice at low temperatures. *Journal of Texture Studies* 40: 445-456.
- 96. IDESIA. 1998. Maduración, temperaturas de almacenaje y atmosfera controlada en mango., Chile.
- 97. IRAM. 1997. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. Norma IRAM 15941-2. Miel. Determinación del color. Parte 2. Método pfund. Buenos Aires, Editado por Instituto Argentino de Normalización.
- 98. ISO. 1988. Microbiology of Food and animal feeding stuffs-horizontal method for the enumeration of microorganisms. Colony count technique at 30°C. Norma ISO 7954.
- 99. ISO. 2000. Microbiology of Food and animal feeding stuffs-horizontal method for the enumeration of microorganisms. Colony count technique at 30°C. Norma ISO 4833.
- 100. Jhonson, J.; Braddock, R. 1995. Kinetics of ascorbic acid loss and nonenzymatic browning in orange juice serum: Experimental rate constants. Journal of Food Science 60: 502-505.

- 101. Labuza, T.P. 1985. An interated approach to food chemistry. Illustrative cases of food chemistry, 2nd. Editions Owen R. Fenneman. University of Winconsin, New York.
- 102. Labuza, T.P. 2000. Determination of shelf-life of foods. Department of food science and nutrition, University of Minnesota. St. Paul. pp: 32.
- 103. Labuza, T.P.; Riboh, D. 1982. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology* 10: 66-74.
- 104. Leandro, F.; Damasceno, F.; Fernández, A.N.; Magalhaes, M.M.A.; Brito, E.S. (2007). Non-enzymatic browning in clarified cashew apple juice during thermal treatment: Kinetics and process control. *Food Chemistry* 106: 172-179.
- 105. Lee, H. S.; Nagy, S. 1988. Relationship of sugar degradation to detrimental changes in citrus juices quality. *Food Technology*. November: 91-97.
- 106. Lee, H.S. 1992. Antioxidative activity of browning reaction products from storageaged orange juice. Journal Agricultural. *Food Chemistry* 40: 550-552.
- 107. Loncin, H.; Bimbenet, M.; Langes, J. 1968. Influence of the activity of water on the spoilage of foodstuffs. *Journal of Food Technology* 3: 331-142.
- 108. Lozano, J.E.; Ibarz, A. (1994). Tixotropic behaviour of concentrated fruit pulps. Lebensm-Wiss u. Technology 1:16-18.
- 109. Lozano, J.E.; Ibarz, A. 1997. Color changes in concentrated fruit pulp during heating at high temperaturas. *Journal of Food Engineering* 31: 365-373.
- 110. Maceiras, R.; Álvarez, E.; Cancela, M.A. (2007). Rheological properties of fruit purees: Effect of cooking. *Journal of Food Engineering* 3: 763-769.

- 111. MINAG. 2008. Ministerio de Agricultura. Proyecto de Cooperación UE-Perú en materia de asistencia técnica relativa al comercio. Apoyo al programa estratégico nacional exportaciones (PENX 2003-2013). Formación y capacitación sector agrícola-agroindustrial. Producto mango.
- 112. MINAG. 2009. Ministerio de Agricultura. Precios de insumos y factores de producción pecuaria. Corporación Colombia Internacional, Colombia.
- 113. Ministerio de Comercio Exterior, 2009. Informe final. Mejora de las técnicas y procesos en la producción, cosecha y acopio del mango, Lambayeque, Perú.
- 114. Monge, V. 1983. Investigación tecnológica para el desarrollo de conservas de productos de la Amazonía. Proyecto Itintec, Embotelladora La Selva S.A., Iquitos, Perú.
- 115. Moreno, P.H. 2010. Ficha técnica de producto terminado. Centro Agropecuario "La Granja" SENA, Espinal, Tolima, Colombia.
- 116. Muller, H.G. 1973. An introduction to food rheology. Crane. Russak and company. Inc., New York.
- 117. Muller, H.G. 1973. An Introduction to Food Rheology. Heinemann. London. pp: 57-74.
- 118. Nano, P. 2008. Perspectivas sectoriales. Exportaciones de mango mantendrían tendencia creciente. Departamento de Estudios Económicos. SCOTIABANK, Lima, Perú.
- 119. Nindo, C.; Tang, J.; Powers, J. 2007. Rheological properties of blueberry puree for processing applications. *LWT-Food Science and Technology* 2: 292-299.

- 120. Niss, M. 1989. Aims and scope of applications and modeling in mathematics curricula. Applications and modeling in learning and teaching mathematics, pp: 22-31.
- 121. OEEE. 2011. Oficina de Estudios Económicos y Estadisticos. Sistema Integrado de Estadística Agraria. Ministerio de Agricultura, Lima, Perú.
- 122. OEI. 1998. Organización de estados Iberoamericanos para la educación, la ciencia y la cultura. Modernas técnicas para el cultivo del mango en el Perú.
- 123. Pelegrine, D.H.; Silva, F.C.; Gasparetto, C.A. (2002). Rheological behaviour of pineapple and mango pulps. *LWT-Food Science and Technology*8: 645-648.
- 124. Quintero, V.D.; Giraldo, G.A.; Cortes, M. 2011. Desarrollo de pulpa de mango común tratada enzimáticamente y adicionada con calcio, oligofructosa y vitamina C. Universidad Nacional de Colombia. Artículo científico. Enero: 52-63.
- 125. Rada, M.A.; Olano, A.; Villamiel, M. 2002. Determination of hidroxymethylfurfural in comercial jams and in fruit based infant food. *Food Chemistry* 79: 513-516.
- 126. Ramirez, R.; Quijada, O.; Castellano, G.; Burgos, M. 2010. Características físicas y químicas de frutos de trece cultivares de mango (Mangifera indica L.) en el Municipio Mara en la planicie de Maracaibo. Iberoamericana, *Tecnología Postcosecha* 2: 65-72.
- 127. Ramos, A.M.; Ibarz, A. (1998). Thixotropy of orange concentrate and quince puree. *Journal of Texture Studies* 29: 313-324.
- 128. Remacha, J. E.; Ibarz, A.; Giner, J. 1992. Evolución del color por efecto de la temperatura en pulpas de fruta. *Alimentaria*234: 59-68.

- 129. Rincon, A.; Montilla, E.; Valverde, L. 2008. Evaluación de dieciséis cultivares de mango (Mangifera indica L.) en los llanos Venezolanos. *Agricultura Andina* (15): 3-14.
- 130. Robertson, L.M.; Samaniego, H.T. 1986. Effect of initial disolved oxygen levels on the degradation of ascorbic acid and the browning of lemon juice during storage. *Journal Food Science* 51: 184-187, 192.
- 131. Rock, L.; Fada, D.; Jacob, A.; Bowen, P. 1996. E. Update on the biological characteristics of the antioxidant micronutrients: Vitamin C, vitamin E and the carotenoids. *Journal of the American Dietetic Association*7: 693-703.
- 132. Romero, B.F. 2008. Estabilidad de vitaminas, vida commercial y bioaccebilidad de folatos-hierro en formulas infantiles de continuación y crecimiento. Tesis doctoral. Universidad de Murcia, España.
- 133. Roudot, A.C. 2004. Reología y análisis de la textura de los alimentos. Acribia,Zaragoza, España. pp: 210.
- 134. Saguy, I.; Karel, M. 1980. Modeling of quality deterioration during food processing and storage. *Food Technology* 34: 78-85.
- 135. Salinas, R.M.; Gonzales G.A.; Pirovani M.E.; Ulin, F. 2007. Modelación de productos vegetales frescos cortados. Publicaciones UCIENCIA 2: 183-196.
- 136. Saravacos, G.D. 1970. Effect of temperatura on viscosity of fruit juices and purees. *Journal Fod Science* 35: 122-125.
- 137. SEA. 2007. Secretaría de Estado de Agricultura, República Dominicana. Estudio de la cadena agroalimentaria de mango en la República Dominicana.
- 138. Selen, H.; Karadeniz, F. (2003). Effect of storage on nonenzymatic of apple juice concentrates. *Food Chemistry* 1: 91-97.

- 139. Shallenberger, R. S. y Mattick, L. R. 1983. Relative stability of glucose and fructose at different acid pH. *Food Chemistry* 12: 159-165
- 140. SIICEX. 2011. Sistema Integrado de información de Comercio Exterior. Ficha comercial. Principales empresas exportadoras, Perú.
- 141. Siller, J.; Muy, D.; Báez, M.; Araiza, E.; Ireta, A. 2009. Calidad poscosecha de cultivares de mango de maduración temprana, intermedia y tardía. *Fitotécnica* 1: 45-52.
- 142. Singh, R.P. 1994. Scientific principles of shelf-life evaluation. In C.M.D. Man, andA.A. Jones (Editions), Shelf-live evaluation of foods. Pp: 3-26.
- 143. Singh, R.P. 1999. Scientific principles of shelf life evaluation. Shelf life evaluation of foods. Man CMD, Jones AA (Edition) Aspen Publishers Inc. Gaithersburg, Maryland: 3-26.
- 144. Singh, R.P.; Heldman, D.R. 1993. *Introduction to Food Engineering*, Academic Press, San Diego. pp: 423.
- 145. Sumaya, M.T.; Sánchez, L.M.; Torres, G.; García, D. 2012. Red de valor del mango y sus desechos con base en las propiedades nutricionales y funcionales. *Mexicana de Agro negocios*30: 826-833.
- 146. SUNAT. 2011. Datos Estadísticos. Exportación de pulpa congelada de mango, Lambayeque, Perú.
- 147. Taoukis, P.S.; Labuza, P.T. 1989. Applicability of time temperature indicators as shelf life monitors under non isothermal conditions. *Journal Food Science*54: 789-792.
- 148. Taoukis, P.S.; Labuza, P.T.; Saguy, S.I. 2000. Kinetics of food deterioration and shelf life prediction. *The Handbook of Food Engineering Practice*.CRC Press Boca Raton. Pp: 634.

- 149. Trifiro, A., Gherard, S. y Calza, M. 1995. Effects of storage time and temperature on the quality of fresh juices from pigmented oranges. *Industria Conserve* 70: 243-251.
- 150. Vaikousi, H.; Koutsoumanis, K.; Biliaderis, C.G. (2008). Kinetic modelling of nonenzymatic browning of apple juice concentrates differing in water activity under isotermal and dynamic neating conditions. *Food Chemistry* 2: 785-796.
- 151. Veira, M.; Teixeira, A. 2000. Mathematical modeling of the thermal degradation kinetic of vitamin C in cupuacu nectar. *Journal of Food Engineering* 43: 1-7.
- 152. Villarán, M.C.; Cepeda, E.; Llorens, F.J.; Ibarz, A. (1997). Influence of temperature on rheological behaviour of jams of apricot (*Prunas armeniaca*), bilberry (*Vaccinium myrtillus*) and rose hip (*Rosa canina*). *Food Science and Technology International* 3: 13-19.
- 153. Young, T.C. 1975. Composition and nutritive value of raw and processed fruits. Inc. pp: 539-594.