



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS ALIMENTOS Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DEL
FRUTO DE MAQUI (*Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz)
DESHIDRATADO POR DIFERENTES MÉTODOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA EN ALIMENTOS

LORENA JAZMÍN VALENCIA QUINTEROS

Patrocinante

**Dr. ROBERTO
LEMUS MONDACA**
Departamento de Ciencia de
los Alimentos y
Tecnología Química
Universidad de Chile

Co-Patrocinante

**Dr. KONG
SHUN AH -HEN**
Instituto de Ciencia
y
Tecnología de los Alimentos.
Universidad Austral de Chile

Informante

**Dr. LUIS
PUENTE DÍAZ**
Departamento de Ciencia de
los Alimentos y
Tecnología Química
Universidad de Chile

Santiago, Chile

2018

AGRADECIMIENTOS

A nivel personal, en primer lugar, agradecer a mi madre Luz, mi inspiración, quien me brinda el apoyo incondicional en todo sentido cada día, por su preocupación, por aceptarme y amarme tal como soy. A Oscar, mi padre quien, con su ternura y ejemplo, me enseñó los valores de un cristiano. A mis hermanas Carolina y Génesis, que con sus actos me muestran las maravillas que se pueden lograr con determinación, perseverancia y amor. A Matías, mi sobrino quien, sin duda con solo mirarme, enternece y mejora mis días.

A mis amigos Antonio, Yenifer y Karina, la familia que yo escogí, mis grandes amigos, mis consejeros, sin ellos nada sería lo mismo. A Gladys, que, con su fuerza, cariño y palabras de aliento, me demuestra que a pesar de los problemas se puede y se tiene que ser feliz y especialmente a Brenda, mi compañera en esta hermosa etapa, con su amor y sus acciones me demuestra que el amor lindo existe y que con perseverancia y disciplina todo se puede conseguir.

A nivel profesional, agradezco a mi profesor guía Kong Shun y a todo el grupo humano del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Universidad Austral de Chile de Valdivia, quienes me dieron la oportunidad de hacer mi proyecto de tesis en esa hermosa ciudad y me enseñaron que, a pesar del frío y la lluvia, la ciencia no descansa y por hacerme sentir cada día como en casa. Y agradezco a Luis Puente y Roberto Lemus, por su confianza, su guía y sus sabios consejos.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	2
ÍNDICE	3
RESUMEN	5
SUMMARY	6
1. INTRODUCCIÓN	7
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. El maqui (<i>Aristotelia chilensis</i> (Molina) Stuntz).....	9
2.1.1. Morfología del arbusto.....	9
2.1.2. Morfología del fruto	9
2.1.3. Distribución geográfica y requerimientos geográficos.	10
2.1.4. Taxonomía del fruto	10
2.1.5. Explotación del maqui en Chile y actualidad.....	11
2.1.6. Información Nutricional del Fruto del Maqui.....	11
2.2. Calorimetría diferencial de Barrido	12
2.2.1. Uso de Calorímetro Diferencial de Barrido en la Ciencia de los Alimentos	13
2.3. Propiedades termofísicas	14
2.3.1. Calor latente	14
2.3.2. Calor específico	14
2.4. Transiciones térmicas.....	15
2.4.1. Transición de primer orden: Cristalización.....	16
2.4.2. Transición de primer orden: Fusión	16
2.4.3. Transición de segundo orden: Transición vítrea	17
2.5. Métodos de secado	17
2.5.1. Secado por convección de aire.....	18
2.5.2. Secado al vacío	18
2.5.3. Liofilización	18
3. HIPÓTESIS	19
4. OBJETIVOS	20

4.1.	Objetivo General	20
4.2.	Objetivos Específicos	20
5.	MATERIAL Y MÉTODO	21
5.1.	Lugar de ensayos	21
5.2.	Materiales.....	21
5.2.1.	Materia prima.....	21
5.2.2.	Equipos y materiales	21
5.3.	Metodología	22
5.3.1.	Diseño de experiencias.....	22
5.3.2.	Selección de la materia prima.	23
5.3.3.	Preparación de las muestras.	23
5.3.4.	Experimento	23
5.3.6.	Tratamiento de datos.....	25
5.3.7.	Análisis estadístico de datos.....	27
6.	RESULTADOS	28
6.1.	Contenido de agua de las muestras de maqui.	28
6.2.	Puntos de Cristalización y Fusión	29
6.3.	Calor latente de Cristalización y de Fusión.....	32
6.4.	Porcentaje de Agua No Congelable	34
6.5.	Transiciones vítreas	35
6.6.	Calor específico	36
7.	CONCLUSIONES.....	40
8.	BIBLIOGRAFIA.....	42
9.	ANEXOS.....	47
9.1.	Anexo Termogramas	47
9.2.	Detalle de cálculo de fracción p/p considerando las seis repeticiones para el fruto del maqui.....	49
9.3.	Ecuaciones para las curvas de calor específico promedio de maqui.	49
9.4.	Graficas de Calor específico de Semillas, Pulpa + piel y Fruto completo del maqui entre los 20 – 80 °C.	50
9.5.	Análisis estadísticos de los datos obtenidos para las distintas propiedades termofísicas.	51
9.6.	Tablas análisis estadísticos.	54

RESUMEN

El consumo y el interés por alimentos funcionales o benéficos para la salud en la última década ha aumentado exponencialmente el consumo de antioxidantes naturales como berries y particularmente el fruto del maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz), estos frutos han ido formando parte de la dieta y del estilo de vida saludable al que una parte importante de la población ha comenzado a tener acceso, por esta razón la industria requiere información de respaldo para sus procesos térmicos y dado que no existe en la literatura científica datos de propiedades termofísicas para el fruto del maqui, toma un importante valor su determinación.

El objetivo principal de esta investigación fue estudiar y determinar las propiedades termofísicas del fruto, a través del análisis en triplicado de termogramas generados por el calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo, para visualizar los eventos térmicos de cristalización y de fusión y evaluar la influencia por una parte del tratamiento de secado (secado por convección, secado por vacío y liofilización) y por otra parte la sección del fruto (pulpa/piel y semilla).

El DSC utilizado requiere dos crisoles metálicos que detectan cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambos crisoles. La transmisión de calor es instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas, esta energía es traducida en un termograma a través de un software que expone una curva continua cuya área bajo la curva representa la cantidad de energía absorbida o liberada para mantener la temperatura de ambos crisoles.

En esta investigación las curvas obtenidas en los termogramas para el caso del fruto sin tratamiento de secado (en todas sus secciones) muestran pico de cristalización y de fusión asociado al contenido de agua y además presentan un segundo pico de fusión asociado a azúcares tales como fructosa y glucosa, en contraste con los termogramas generados para frutos sometidos a secado por los diversos métodos, los cuáles solo presentaron evento térmico de fusión asociada a los azúcares y no presentó eventos asociados al contenido de agua, debido al bajo contenido de humedad de las muestras luego del tratamiento.

La hipótesis planteada al inicio de esta investigación no se cumple, ya que las propiedades termofísicas del fruto si presentan diferencias asociadas al contenido de humedad, para las diversas secciones y los distintos tratamientos de secado.

Palabras claves: *Aristotelia chilensis*, calorímetro diferencial de barrido, liofilización, secado por convección, secado al vacío.

SUMMARY

Consumption and interest in functional or beneficial foods for health in the last decade has exponentially increased the consumption of natural antioxidants such as berries and particularly the fruit of the maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz), these fruits have been part of the diet and the healthy lifestyle to which an important part of the population has begun to have access, for this reason the industry requires supporting information for its thermal processes and since there is no data in the scientific literature of thermophysical properties for the fruit of the maqui, its determination takes an important value.

The main objective of this research was to study and determine the thermophysical properties of the fruit, through the analysis in triplicate of thermograms generated by the differential scanning calorimeter (DSC) Mettler Toledo, to visualize the thermal events of crystallization and fusion and to evaluate the influence on one part of the drying treatment (convection drying, vacuum drying and lyophilization) and on the other hand the section of the fruit (pulp/skin and seed).

The DSC used requires two metal crucibles that detect when an exothermic or endothermic process takes place, the instrument compensates the energy necessary to maintain the same temperature in both crucibles. The transmission of heat is instantaneous, that is why we work with very small samples, and this energy is translated into a thermogram through software that exposes a continuous curve whose area under the curve represents the amount of energy absorbed or released to maintain the temperature of both crucibles.

In this investigation the curves obtained in the thermograms for the case of the fruit without drying treatment (in all its sections) peak samples of crystallization and fusion associated with the water content and also present a second melting peak associated with sugars such as fructose and glucose, in contrast to the thermograms generated for fruits subjected to drying by the various methods, which only presented a thermal event of fusion associated with sugars and did not present events associated with the water content, due to the low moisture content of the samples after the treatment

The hypothesis proposed at the beginning of this investigation is not fulfilled, since the thermophysical properties of the fruit do present differences associated with the moisture content, for the different sections and the different drying treatments.

Key words: *Aristotelia chilensis*, differential scanning calorimeter, lyophilization, convection drying, vacuum drying, thermophysical properties.

1. INTRODUCCIÓN

El Maqui *Aristotelia chilensis* (Mol) Stuntz, es una planta cuyo fruto es considerado un potente antioxidante natural. Se ubica geográficamente desde la IV a la XI región, hasta los 2.500 m.s.n.m., también en el archipiélago de Juan Fernández y Argentina. Habita en lugares con suelo rico en materia orgánica, siendo una especie colonizadora de lugares abiertos. Muchas veces forma comunidades puras las que reciben el nombre de macales. *Aristotelia chilensis* pertenece a la familia *Elaeocarpaceae* y es comúnmente conocida como “maqui,” “clon,” “queldron,” y “koelon. Esta fruta contiene más pulpa que otras bayas de esta región, y su sabor es descrito como astringente pero fresco (Jara, 2012).

El Maqui presenta varias características que lo hacen muy cotizado actualmente a nivel nacional e internacional. El pigmento que le da color, antocianinas, perteneciente al grupo de los flavonoides actúa principalmente como antioxidante y presenta beneficios como la protección de los capilares de la retina, para la obtención de una buena vista, protección del corazón dado su extraordinario grado antioxidante en comparación a otros berries y capacidad anticoagulante, además podría ser un poderoso antiviral hemostático, evitando infecciones y también en la coagulación de la sangre (Benedetti, 2012).

Según información de la Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA) este fruto durante en 2015 incrementó las exportaciones en un 168% interanual y alcanzó los US\$4,4 millones entre enero y septiembre del mismo año. Japón, Corea del Sur, Italia y Estados Unidos, fueron los principales destinos de esta baya. El maqui se exporta deshidratado, molido o en preparaciones alimenticias, como bayas congeladas, en forma de jugo, o como conserva. En volumen se exportaron 188.758 kg en los primeros nueve meses de 2015, con un incremento de 63% respecto del mismo período del año anterior. Principalmente el maqui se exportó como producto congelado, con 88.218 kg alcanzando US\$670.734 en enero a septiembre de 2015 (ODEPA, 2017). Los principales destinos de las exportaciones de maqui, por participación según valor, fueron Japón (25%), Corea del Sur (24%), Italia

(18%), Estados Unidos (16%), Alemania (9%), Australia (3%), Dinamarca (2%), entre otros (González, 2015).

La producción de maqui y de frutos similares seguirá creciendo y es indispensable tener información representativa del comportamiento de este fruto frente a procesos térmicos. Además de propiedades físicas como la densidad, viscosidad, forma y tamaño, existen propiedades termofísicas, en las que se incluyen calor latente, calor específico, puntos de congelación y fusión, transición vítrea, las cuales son dependientes de la temperatura, composición química y estructura física del producto, siendo un factor importante en el desarrollo, elaboración y producción de alimentos, debido a que de ellas dependen los cambios en procesos físicos que involucran la transferencia de calor, tales como, calentamiento, enfriamiento, secado y congelamiento (Muñoz, 2002). Es útil por otra parte para calcular cargas y flujos de calor y para fijar criterios sobre puntos críticos durante un proceso. En el procesamiento de alimentos son útiles para el control y comparación de la eficiencia de equipos y de plantas industriales. Sirven también como índices de control de calidad de la materia prima, durante su transformación y en los productos elaborados (Moraga, 2008).

No existe en la literatura científica datos de propiedades termofísicas para el fruto del maqui, por lo que toma un importante valor su determinación. Esta investigación se centrará fundamentalmente en la cuantificación de las propiedades termofísicas del fruto del maqui fresco y sometido a tres tratamientos térmicos de deshidratación, secado por convección, secado al vacío y liofilización dividida a su vez en las secciones semillas, pulpa/piel y fruto completo.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. El maqui (*Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz)

Aristotelia chilensis (Molina) Stuntz, también conocido como “maqui”, “chilean blackberry” (Inglaterra), “koelon” (Argentina), “maki” (Mapuche), “chilean maqui”, “queldron”, “clon” es una especie nativa chilena que produce pequeñas bayas que son recolectadas en forma silvestre. El maqui ha sido reconocido por sus múltiples beneficios que son atribuidos a su alto contenido de polifenoles, así como también a su amplia variedad de antocianinas y flavonoides (Fredes, et al. 2012).

2.1.1. Morfología del arbusto

Es un arbusto o árbol verde de 3 a 4 m de altura, de tronco dividido y ramas delgadas flexibles de color pardo-rojizo. Hojas opuestas de forma ovoido-lanceoladas, lisas, borde aserrado, de 3 a 7 cm de longitud. Flores en racimos cortos, pequeñas y amarillentas. (Rodríguez et al., 1983).



IMAGEN 1. Arbusto y hoja de *Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz (Chileflora, 2017)

2.1.2. Morfología del fruto

El fruto maduro corresponde a una baya redonda, negra brillante, de 4 a 6 milímetros de diámetro, que presenta 2 a 4 semillas angulosas de 3 mm de largo y 2 mm de ancho (Rodríguez et al., 1983).



IMAGEN 2. Fruto de *Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz (Chileflora, 2017).

2.1.3. Distribución geográfica y requerimientos geográficos.

Este es un árbol autóctono de los bosques subantárticos de Chile y Argentina. Crece principalmente en deslindes de bosques y lechos de cursos de agua, asociado siempre a otras especies de mayor importancia. Se desarrolla preferentemente en suelos húmedos del valle central, en los faldeos de ambas cordilleras, quebradas o márgenes de bosques, desde el nivel del mar hasta los 2.500 m.s.n.m. El maqui se distribuye desde Limarí (IV región) hasta la de Aysén (XI región), incluso es posible encontrarlo en el Archipiélago Juan Fernández (Rodríguez, 1995). Si bien abunda en suelos húmedos, también se ha observado en suelos degradados y secos (Donoso, 1974).

En Chile la *Aristotelia chilensis* florece desde inicios del mes de octubre hasta fines de noviembre y los frutos maduran entre diciembre y enero, alcanzando una coloración negra (Rodríguez et al., 1983).

2.1.4. Taxonomía del fruto

La clasificación taxonómica de la *Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz se presenta en tabla 1.

Tabla 1. Taxonomía del fruto *Aristotelia chilensis* (Molina) Stuntz.

Descripción	
Reino	Plantae
División	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Oxalidales
Familia	Elaeocarpaceae
Género	<i>Aristotelia</i>
Especie	<i>chilensis</i>
Nombre científico	<i>Aristotelia chilensis</i> (Molina) Stuntz.
Nombres populares	maqui, maquei, queldrón, queldón, clon, coclón, koelon (Argentina, Chile), maki (Mapuche), Chilean blackberry (inglés).
Fuente: (Hoffmann, 1997, Alonso J., 2012)	

2.1.5. Explotación del maqui en Chile y actualidad.

Actualmente la baya de maqui crece y se recolecta de forma silvestre, no existen cultivos de tipo comercial, pese a que hay una alta demanda de exportaciones. La Universidad de Talca junto a Fundación Chile gracias a un proyecto financiado por FONDEF en 2015 solicitó incluir en el registro de variedades del SAG los primeros clones de maqui con el fin de mejorar la oferta de materia prima exportable y agroindustrial para hacerlo un cultivo sustentable en el tiempo (Voguel et al. 2015).

En 2016, el holding Angelini creó la filial Arauco Nutrientes Naturales y la marca Masmaqui para comercializar nutracéuticos en base al fruto del maqui en nuestro país y exportar a mercados europeos y asiáticos (Lignum, 2016).

2.1.6. Información Nutricional del Fruto del Maqui

En Tabla 2 se muestra la composición proximal en base seca del fruto del maqui, actuales destaca su bajo contenido en lípidos y su alto aporte en extractos no nitrogenados, que incluyen carbohidratos y fibra soluble. Se incluyen datos proximales obtenidos en maqui deshidratado por convección (Rodríguez et. al 2016) y maqui liofilizado (Guerrero, 2016), cuyas condiciones de secado son bastante similares a las utilizadas en este trabajo.

Tabla 2. Información nutricional de fruto del maqui, fresco, deshidratado por convección y liofilización.

Parámetros (g/ 100 g dm)	Maqui fresco, Schmidt-Hebel et. al (1992) ¹	Maqui secado por convección a (60°C/ 7h), Rodríguez et. al (2016)	Maqui liofilizado (-80°C/72 h/ 16 MT), (Guerrero, 2016)
Proteínas (g)	1,83	6,22 ± 0,13	4,78 ± 0,06
Grasa total (g)	trazas	2,23 ± 0,11	5,14 ± 0,48
E.N.N. (por diferencia)	83,55	82,89 ± 0,51	87,29
Fibra cruda (g)	1,83	32,92 ± 0,20	-
Cenizas (g)	2,75	3,54 ± 0,20	2.79 ± 0,03
Humedad (g/100 g)	56,4	6,17 ± 0,20	11,15 ± 0,09
Calcio (mg/100g)	87	-	-
Fósforo (mg/100g)	44	-	-
Hierro (mg/100g)	30,5	-	-
Potasio (mg/100g)	296	-	-

¹ Los datos originales fueron recalculados a base seca para ser comparables con los datos de maqui deshidratado.

En cuanto a la composición química de este fruto, compuestos bioactivos como los polifenoles otorgan características excepcionales en el maqui. Estos compuestos son biosintetizados por las plantas (sus hojas, tallos, raíces, frutos, etc.) presentando en su estructura al menos uno o más grupos hidroxilos unidos a un anillo aromático. Se caracterizan por actuar como antioxidantes por la presencia de estos grupos OH, lo que le confiere la habilidad de donar un átomo de hidrógeno o actuar como donante de un electrón a un radical libre evitando, de esta manera, el estrés oxidativo. Gracias a esta propiedad, los polifenoles pueden limitar el riesgo de varias enfermedades degenerativas causadas por el desequilibrio de los radicales libres (reductores y oxidativos) a nivel celular en un organismo (Martínez *et al.* 2002; Scalbert *al.* 2005).

2.2. Calorimetría diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su sigla en inglés) es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. En la técnica experimental de calorimetría diferencial de barrido se dispone dos contenedores metálicos llamados crisoles, los cuales tienen que estar cerrados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios de humedad. Crisol "S" contiene la muestra a analizar y el crisol "R" contiene aire como referencia. Se usan calefactores individuales para cada crisol y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta diferencias, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambos crisoles. La transmisión de calor es instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Es muy importante que el contenido de agua de las muestras permanezca constante durante la determinación de una transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura a la cual se produce dicho efecto térmico (Navarrete, 1998).

El equipo entrega un termograma que demuestra cualquier aumento o pérdida de energía, mientras que como resultado de este análisis el equipo a través de un software instalado en el computador

conectado al equipo explora en un rango dado el excedente de elevación de la temperatura en un intervalo seleccionado de temperatura. El área bajo la curva del termograma es proporcional a la energía térmica absorbida o cedida por la muestra durante el proceso de calentamiento o enfriamiento (Mohsenin, 1980).

Esta técnica se utiliza para detectar cambios endotérmicos o exotérmicos que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura. Estos cambios son denominados transiciones térmicas o eventos térmicos (Mohsenin, 1980).

2.2.1. Uso de Calorímetro Diferencial de Barrido en la Ciencia de los Alimentos

La calorimetría diferencial de barrido ha sido utilizada en hace varias décadas como una metodología de trabajo fundamental para el estudio de temas tales como: transiciones inducidas térmicamente en proteínas, lípidos, ácidos nucleicos, determinación de producción de calor por células vivas, microorganismos y, además, es frecuente su uso en análisis de combustibles, polímeros y en el ámbito farmacéutico en el análisis de sustancias (Gómez, 2009).

Debido a su capacidad de analizar sistemas complejos, poco a poco ha sido introducida en el campo de la Ciencia de los Alimentos como una herramienta útil y de precisión para realizar un estudio, debido a que en los alimentos, dada su compleja composición y su carácter multifásico, pueden tener lugar transiciones de primer o segundo orden en el intervalo de temperaturas y presiones a las que son manipulados: fusión o transiciones entre formas polimórficas de grasas, gelatinización de almidón, desnaturalización de proteínas, cristalización de hielo o azúcares, transiciones vítreas de fases amorfas con biopolímeros o solutos moleculares y baja proporción de agua (Martínez, 1998). Es por eso que en el ámbito de la Ciencia de los Alimentos destacan estudios calorimétricos por barrido realizados en almidón (Ghanni et al., 1999), sobre las propiedades térmicas asociadas a la temperatura de gelatinización. Nicoletti en el 2006 presenta el estudio de las transiciones de fase durante el proceso de liofilización de pulpa y piel de ciruela. Además, trabajos de determinación de propiedades termofísicas recientes, realizados en Murta por Gómez en el 2009 y Ahumada en el 2016.

El uso de la calorimetría diferencial de barrido puede ser muy diverso y eficaz, por lo tanto, se presenta como un método adecuado para utilizar en el estudio de las propiedades termofísicas del fruto del maqui y dentro de la Ciencia de los Alimentos para describir los procesos y eventos térmicos.

2.3. Propiedades termofísicas

Las propiedades termofísicas, tales como calor específico, calor latente, conductividad térmica y difusividad térmica influyen en la transferencia de calor. El conocimiento y dominio de éstas es muy importante para el cálculo, diseño de procesos, equipamiento y finalmente lo más importante, la calidad del producto terminado. Estas propiedades están influenciadas por la temperatura y la composición del producto durante un tratamiento térmico (Rahman, 2006).

Las propiedades termofísicas de los alimentos son muy importantes en la industria alimentaria, haciéndose necesarias para la optimización y eficacia de los procesos y así poder calcular rapidez de enfriamiento o calentamiento, cantidades de energía requeridas para pasteurización, esterilización, congelación, entre otros (Ahumada, 2016).

2.3.1. Calor latente

El calor latente se define como la cantidad de calor que necesita una sustancia para cambiar de estado físico, de estado sólido a líquido (calor latente de fusión) o de líquido a gas (calor latente de vaporización) sin que ocurra cambio de temperatura.

$$Q = m * L \quad \text{(Ecuación 1)}$$

En donde:

Q : cantidad de calor (J), m : masa (kg), L : Calor latente (J/kg).

2.3.2. Calor específico

El calor específico se define como la cantidad de energía en forma de calor, que gana o pierde un sistema de masa, para que se produzca en él un cambio de temperatura en un grado Celsius sin que se produzca cambio de estado.

$$Cp = \frac{q}{m \cdot \Delta T} \quad (\text{Ecuación 2})$$

En donde:

Cp : calor específico (J/Kg°C), m : masa (kg), ΔT : Cambio de temperatura (°C o K), q : cantidad de calor ganado o cedido (J).

2.4. Transiciones térmicas

Existen transiciones térmicas de primer orden que se refiere a cambios de estados físicos básicos (sólido, líquido, gaseoso) como la cristalización y fusión y existen transiciones térmicas de segundo orden que son aquellas que no se observa calor latente de transición y el cambio de la energía interna se evidencia con el aumento o disminución de la capacidad calorífica del sistema, que ocurre mediante un salto o discontinuidad, como la transición vítrea. (Pereira y Oliveira, 2000)

Como se muestra en la figura 1, una transición térmica de primer orden produce un pico de fusión en este caso se trata de un proceso endotérmico, en donde T_o corresponde al inicio de la transición (Onset), y T_e corresponde al final de la transición (Endset) y donde ΔH corresponde a la variación entálpica del cambio de estado. Por otra parte, en la figura 2, se muestra una transición de segundo orden en donde T_{go} corresponden al inicio de la transición (Onset), T_{ge} corresponde al final de la transición (Endset) y T_g corresponde a la temperatura en punto medio de la transición, y ΔC corresponde al cambio en el calor específico, que refleja el inicio de una transición vítrea.

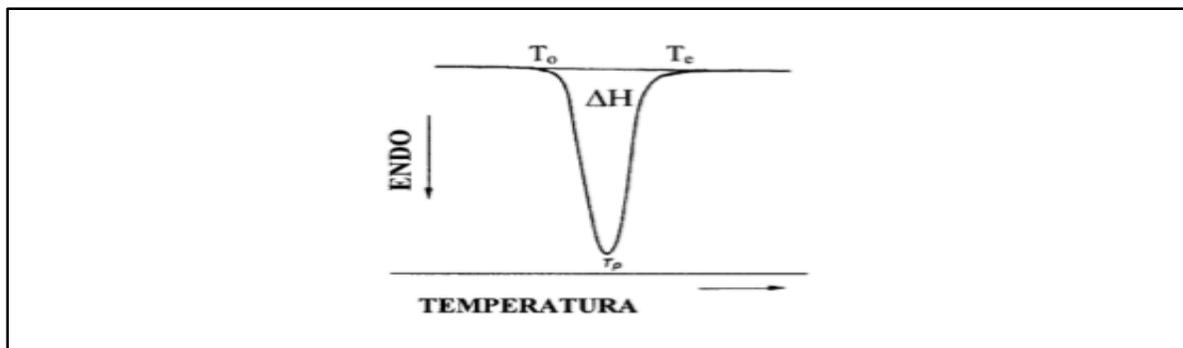


Figura 1. Esquema de fusión (reacción de primer orden) obtenida de un DSC. (Fuente: Martínez, 1998)

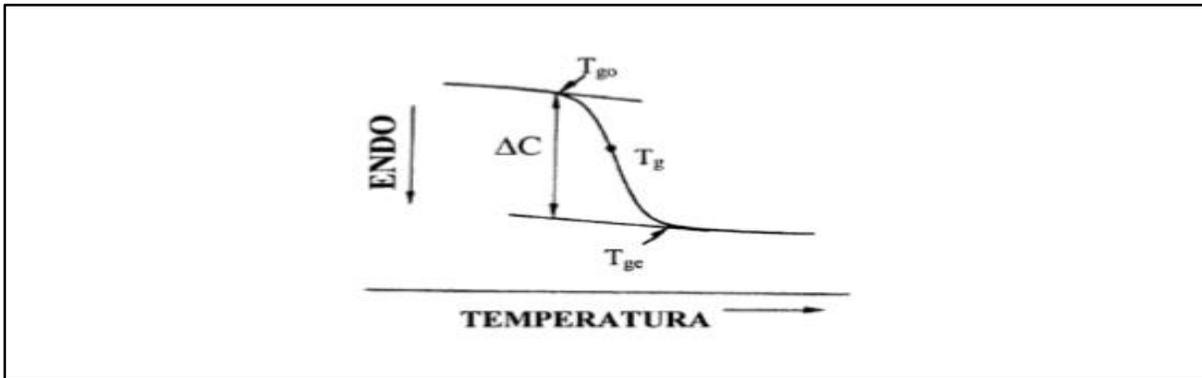


Figura 2. Esquema de transición vítrea (reacción de segundo orden) obtenida de un DSC. (Fuente: Martínez, 1998)

2.4.1. Transición de primer orden: Cristalización

En forma general el proceso de cristalización corresponde a una transformación de carácter exotérmico. La observación de este fenómeno ha sido estudiada principalmente en polímeros. De acuerdo a observaciones experimentales se puede decir que la cristalización es un proceso relativamente lento a temperaturas suficientemente bajo el punto de fusión, sin embargo, la cristalización de moléculas pequeñas ocurre en forma rápida y a temperaturas justo ligeramente inferiores al punto de fusión. La cristalización depende de fluctuaciones de concentración que pueden darse en el fundido (Painter y Coleman, 1996).

2.4.2. Transición de primer orden: Fusión

La fusión de una sustancia consiste en el cambio de estado de sólido a líquido. Para que tenga lugar este cambio de estado es necesario transferir calor al sólido, proceso endotérmico. La temperatura a la cual se produce el cambio de fase se denomina punto de fusión. El valor del punto de fusión depende del tipo de material y la presión a la cual se esté trabajando (Wilson y Buffa, 2003).

En general, cuando se transfiere calor a una sustancia, la temperatura de la sustancia aumenta al incrementarse la energía cinética media por molécula. Sin embargo, cuando el calor añadido sólo produce un cambio de fase, la temperatura de la sustancia no cambia debido a que la energía se

emplea para producir dicho cambio. El aumento de la temperatura de la sustancia sólo ocurrirá hasta que se produzca el cambio total de estado (Wilson y Buffa, 2003).

El calor latente para un cambio de estado de sólido a líquido se denomina calor de fusión, también se define como la cantidad de calor por unidad de masa que ha de suministrarse a una sustancia en su punto de fusión para convertirla completamente en líquido a la misma temperatura (Wilson y Buffa, 2003).

2.4.3. Transición de segundo orden: Transición vítrea

La denominación vítrea es consistente con la idea cualitativa, según la cual un vidrio es un estado líquido congelado y, por tanto, amorfo. La apariencia de un vidrio es la de un sólido, aunque presenta una cierta fluidez en una escala de tiempo muy alta. Existe un estrecho intervalo de temperatura, del orden de unas décimas de grado, en la cual el vidrio fluidifica, la que recibe el nombre de región de transición vítrea. Por encima de esta región, el vidrio se comporta como un fluido viscoso meta-estable. Durante esta transición la configuración de las moléculas se modifica localmente. En términos macroscópicos, la transición implica un cambio de la textura física, de manera que, en la temperatura de transición, un compuesto vítreo o relativamente denso se transforma en otro flexible y blando (SAJA et al., 2005).

2.5. Métodos de secado

El proceso de secado es un método de conservación en alimentos en especial para la mayoría de los cereales, verduras y frutas. La presencia de agua en los alimentos es una condición indispensable para la existencia y reproducción de microorganismos. Esta técnica de conservación trata de preservar la calidad de los alimentos bajando la actividad de agua (a_w) mediante la disminución del contenido de humedad, evitando así el deterioro y contaminación microbiológica de los mismos durante el almacenamiento. Para ello se pueden utilizar varios métodos de deshidratación o combinación de los mismos, tales como secado solar, aire caliente, microondas, liofilización, atomización, deshidratación osmótica, entre otros (Marin et al, 2006).

2.5.1. Secado por convección de aire

El secado por convección de aire es uno de los sistemas más utilizados en el cual una corriente de aire caliente que pasa sobre la masa del alimento. Los productos deshidratados ofrecen variadas ventajas sobre los productos frescos, por ejemplo, la reducción de la masa y del volumen, como también el aumento de la vida útil. Sin embargo, la eliminación de agua presenta también problemas importantes: por una parte, el riesgo de alteración de la calidad nutricional y sobre todo organoléptica del producto tratado y por otra el consumo notable de energía (Casp y Abril, 1999).

2.5.2. Secado al vacío

El secado al vacío es un método alternativo para deshidratar frutas. El vacío permite que el agua se vaporice a una temperatura más baja que en condiciones atmosféricas. Es decir, las frutas se pueden secar sin exposición a altas temperaturas. Por otra parte, la ausencia de aire durante la deshidratación disminuye las reacciones de oxidación y características del fruto tales como el color, la textura y el sabor se ven mejoradas (Yongsawatdigul, J. et al. 1996).

2.5.3. Liofilización

Otro tipo de deshidratación que se ha vuelto objeto de interés es la liofilización de alimentos, debido a la calidad de los productos obtenidos a partir de este método. Consiste en un secado por sublimación en ausencia de oxígeno y a bajos parámetros de presión y temperaturas de congelación. Este tratamiento térmico proporciona productos secos de estructura porosa que conservan la estructura primaria y preservan la estructura y forma del producto tratado con un mínimo de reducción de tamaño, debido a que el agua ligada permanece en estado sólido durante la deshidratación (Bonazzi y Dumoulin, 2000). Se preservan componentes nutricionales como vitaminas y minerales ya que se evitan reacciones de oxidación, asimismo, retiene las propiedades organolépticas del producto y se evita la degradación de compuestos sensibles a altas temperaturas al utilizar la liofilización como método de conservación (Marqués et al. 2006).

3. HIPÓTESIS

Las propiedades termofísicas del fruto del maqui no presentan diferencias significativas entre el fruto fresco y deshidratado en sus diversas secciones (semillas, pulpa + piel y fruto completo).

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

El objetivo principal de esta investigación es estudiar y determinar las propiedades termofísicas de las diversas secciones del fruto del maqui fresco y deshidratado por tres técnicas de secado.

4.2. Objetivos Específicos

- Obtener termogramas del calorímetro diferencial de barrido en un rango de -50° a 200°C para las diversas secciones de fruto de maqui fresco y deshidratado.
- Cuantificar las propiedades termofísicas tales como, calor específico, temperatura de transición vítrea (T_g), punto de congelación y fusión de las diversas secciones del fruto del maqui fresco y deshidratado.
- Determinar la fracción de agua no congelada de las diversas secciones del fruto del maqui fresco y deshidratado.
- Comparar las propiedades termofísicas del fruto del maqui fresco y maqui deshidratado en sus diversas secciones: semillas, pulpa + piel y fruto completo.

5. MATERIAL Y MÉTODO

5.1. Lugar de ensayos

Las mediciones se realizaron en Laboratorio de Procesos del Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Austral de Chile, Valdivia.

5.2. Materiales

5.2.1. Materia prima.

Para llevar a cabo la investigación se utilizó materia prima Maqui *Aristotelia chilensis* (Mol) Stuntz, proveniente de la décimo cuarta Región de los Ríos, ciudad de Valdivia, cosechada en mes de marzo de 2017. Las muestras fueron almacenadas en congelación a -22°C hasta su uso.

5.2.2. Equipos y materiales

- Calorímetro diferencial de barrido DSC823e, Mettler Toledo.
- Balanza analítica XS205 Dual Range, Mettler Toledo.
- Selladora de crisoles, Mettler Toledo.
- Computador con Software STARe versión 14.0., Hewlett-Packard.
- Crisoles estándar de aluminio de 40 microlitros, Mettler Toledo.
- Estufa de secado convectivo ZRD-A5055, Zhicheng
- Liofilizador Virtis Benchtop K.
- Horno al vacío OV-11, Jeio Tech
- Crisoles de porcelana.
- Desecadores con sílica gel.
- Bisturí, pinzas y otros utensilios menores de laboratorio.

5.3. Metodología

5.3.1. Diseño de experiencias.

El diseño de experiencias es de tipo bifactorial, primera factor corresponde a las secciones del fruto en donde se tiene: Fruto completo, Semilla y Pulpa + Piel y el segundo factor corresponde a los tratamientos de secado aplicados al fruto: Secado Convectivo, Secado al vacío y Liofilización, y de la combinación de ellas resultan 36 experimentos detallados en tabla 3. Para cada experimento, el calorímetro entrega un termograma, cuyo análisis permite la extracción de las siguientes propiedades termofísicas: Tc: Temperatura de congelación, Tf: Temperatura de fusión, Lc: Calor latente de cristalización, Lf: Calor latente de fusión, Tg: Temperatura de transición vítrea, Cp: Calor específico y %ANC: Porcentaje de agua no congelada.

Tabla 3. Diseño de experiencias.

Primer factor: Sección del fruto	Segundo factor: Tratamiento de secado				
		Sin tratamiento (ST)	Secado por Convección (T1)	Secado al vacío (T2)	Liofilización (T3)
Fruto completo (A)	ST A 01	T1 A 01	T2 A 01	T3 A 01	
	ST A 02	T1 A 02	T2 A 02	T3 A 02	
	ST A 03	T1 A 03	T2 A 03	T3 A 03	
	Semilla (B)	ST B 01	T1 B 01	T2 B 01	T3 B 01
		ST B 02	T1 B 02	T2 B 02	T3 B 02
		ST B 03	T1 B 03	T2 B 03	T3 B 03
	Pulpa + Piel (C)	ST C 01	T1 C 01	T2 C 01	T3 C 01
		ST C 02	T1 C 02	T2 C 02	T3 C 02
		ST C 03	T1 C 03	T2 C 03	T3 C 03

5.3.2. Selección de la materia prima.

Se utiliza el fruto del maqui congelado, a -22°C , se excluyen aquellas bayas dañadas, golpeadas o sobremaduras, se selecciona muestras de 3-5 mm de calibre

5.3.3. Preparación de las muestras.

La muestra se separó en cuatro grupos, el primero se sometió a secado por convección (T1), el segundo grupo se sometió a secado por vacío (T2), el tercer grupo se sometió a liofilización (T3) y el último grupo posterior al descongelamiento se analizó sin aplicación de tratamiento de secado (ST).

Los cuatro grupos de muestras se descongelaron bajo condiciones iguales: 90 minutos a 25°C .

La primer grupo de muestra se mantuvo en estufa de secado convectivo hasta su deshidratación a una temperatura de $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ por un período de 8,5 horas, el segundo grupo se mantuvo en estufa de secado al vacío hasta su deshidratación a una temperatura de $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ y a 760 mmHg de presión por un período de 5 horas y el tercer grupo de muestra se depositó dentro de bolsas herméticas en la cámara del liofilizador, por 72 horas a temperatura de -80°C y presión de 16 MT. Posterior a lo secados, las muestras obtenidas fueron almacenadas herméticamente a temperatura ambiente, dentro de un desecador hasta su utilización experimental.

Previo a la medición en el Calorímetro, la muestra es dividida en tres grupos, dos de los cuales son sometidos a separación mecánica con ayuda de un bisturí y una pinza, obteniendo finalmente los siguientes tres grupos: Fruto completo, Semilla y Pulpa + Piel.

5.3.4. Experimento

Las muestras fueron analizadas en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC). El programa de temperaturas utilizado se dividió en tres secciones, enfriamiento: de 25°C hasta -50°C a una velocidad de enfriamiento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, etapa de mantenimiento a -50°C por 2 minutos, y calentamiento: de -50°C hasta 200°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el equipo utiliza dos recipientes metálicos, uno para depositar la muestra (15 – 20 microgramos) y otro con aire como referencia. En el interior de la cámara se utiliza como gas de purga, un flujo constante de nitrógeno (N_2) de 40 ml/min, caudal ajustado en el rotámetro conectado al equipo que abarca un rango entre 0 – 100 ml/min, este gas de purga viajar a

la entrada de la parte inferior del horno, donde se calienta hasta alcanzar la temperatura de la célula, y luego entra en la cámara de muestras. El gas sale por el orificio de la tapa del horno, no hay aumento de presión en la salida ya que el sistema no es hermético y por la parte externa del horno se utiliza un gas protector inerte, en este caso se trata también de un caudal constante de N₂ de 200 ml/ min, ajustado previo a los experimentos por un rotámetro conectado al equipo que marca el rango de 0 – 200 ml/min, flujo necesario cuando se utiliza el dispositivo de refrigeración como el Intracooler ya que purga el espacio entre el horno y la caja del horno a fin de evitar cualquier condensación de humedad en la célula del DSC que en conjunto al aislamiento que contiene el equipo, se impide la formación de hielo o condensación.

Los parámetros del experimento fueron programados y controlados por el Software de evaluación STARe versión 14.0.

Se realizó un primer ensayo con aire como muestra para hacer una línea base y posteriormente se analizaron las 36 muestras detalladas en tabla 3 y como resultado experimental se obtiene un termograma para cada repetición.

De forma paralela al barrido en el Calorímetro Diferencia se realiza la determinación de humedad de cada muestra mediante el método descrito en 5.3.5.

5.3.5. Determinación de Humedad

De forma paralela a cada ensayo en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) se determinó la humedad en duplicado para todas las muestras, a través del método gravimétrico tradicional que consiste en pesar 1 gramo de cada muestra en duplicado en balanza analítica sobre cápsulas de aluminio, estas cápsulas destapadas son sometidas en la estufa de secado por convección a una temperatura de 105 ± 2 °C por un tiempo de 5 horas. Transcurrido el tiempo de secado las cápsulas se tapan y se dejan a enfriar por un tiempo de 15 minutos en un desecador para su posterior medición en la balanza analítica. El procedimiento de enfriamiento en el desecador y del pesado se repite cada una hora hasta peso constante para obtener una diferencia inferior al 1 % entre los duplicados. La humedad se obtiene según la fórmula:

$$H_{bh} = \left[\frac{m_h - m_s}{m_h} \right] \quad (\text{Ecuación 3})$$

En donde se tiene que, m_h = masa de muestra húmeda y m_s = masa de muestra seca.

5.3.6. Tratamiento de datos.

Los datos entregados por el equipo a través del Software de evaluación STARE versión 14.0. Éstos fueron analizados en el mismo programa para cada una de las curvas obtenidas, según lo detallado para cada propiedad termofísica en los puntos siguientes:

5.3.6.1. Determinación del Punto de Congelación y Punto de Fusión

Para cada sección de muestra el punto de congelación y punto de fusión se determinó con la función ONSET aplicada a la zona del evento térmico. ONSET se define como el punto de intersección de la línea de base antes de la transición y la tangente trazada por el punto de inflexión. Este valor nos indica el inicio exacto de un evento térmico (Moraga, 2008). El proceso de congelación es de tipo exotérmico que utilizando el sistema ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) se ve reflejado con un pico hacia arriba y en el caso de la fusión que corresponde a un proceso endotérmico el pico será hacia abajo (Ahumada, 2016).

5.3.6.2. Cálculo de Calor Latente de Cristalización y Fusión

Para obtener la cantidad de calor latente de cristalización y de fusión de cada muestra se aplica una integración, donde se calcula el área bajo la curva entre la línea de base y el pico del evento térmico. El resultado se presenta en J/g. Para esto se debe tomar la sección de la curva en el que se presenta el evento térmico y aplicar en el menú MATH la función INTEGRATION y el valor se entrega en unidades de energía J o mJ, por lo que se debe dividir este valor por la masa de muestra en g o mg según corresponda. (Moraga, 2008)

5.3.6.2.1. Cálculo de fracción de Agua no Congelable

La fracción de agua congelada según Barreiro et al. (2002) se define como:

$$\alpha = \left(\frac{mh}{mh+ma} \right) \quad (\text{Ecuación 4})$$

En donde se tiene que α : fracción de agua congelada, mh: porcentaje de agua hielo presente (Cristallinity), valor extraído del análisis en el equipo DSC, ma: porcentaje de agua líquida presente.

También es sabido que la suma del % de agua hielo (mh) y el % de agua líquida (ma) presentes corresponde al total de la humedad de la muestra (%A), por lo tanto, se puede definir la fracción de agua no congelada de la siguiente manera:

$$\beta = 1 - \left(\frac{mh}{\%A} \right) \quad (\text{Ecuación 5})$$

En donde se tiene que β : Fracción de agua no congelada, mh: porcentaje de agua hielo presente, %A: porcentaje de agua total de la muestra.

Finalmente se puede determinar el % de agua no congelable de la siguiente manera (Gómez, 2009)

$$\%ANC = \%A * \beta \quad (\text{Ecuación 6})$$

En donde, β : Fracción de agua no congelada, %A: porcentaje de agua total de la muestra, % ANC: porcentaje de agua no congelada.

5.3.6.3. Cálculo de Calor específico (Cp)

Esta sofisticada técnica se basa en la diferencia de energía aplicada a los materiales de muestra y de referencia; se mide como una función de la temperatura, mientras la sustancia y el material de referencia están sujetos a un programa controlado de temperatura. Este método está basado en la medición de efectos térmicos muy pequeños producidos durante el proceso térmico (Cuvertino, 2004).

Como resultado del análisis se produce un termograma que demuestra cualquier aumento o pérdida de energía mientras que el equipo explora en un rango dado el excedente de la elevación de temperatura en un intervalo seleccionado de temperatura (Mohsenin, 1980), en este caso se evalúa entre los 20 y 80°C. El área debajo del termograma es proporcional a la energía térmica absorbida o entregada por la muestra durante el proceso de calentamiento y enfriamiento. (Moraga, 2008).

Por otra parte, se sabe que el calor específico es una propiedad aditiva y según Choi, Y. y M.R. Okos (1985) se puede estimar el cálculo de calor específico a través de ponderaciones de valores experimentales por fracción másica de cada sección, según la ecuación:

$$Cp_c = (Cp_1 * X_1) + (Cp_2 * X_2) \quad \text{(Ecuación 7)}$$

En donde, Cp_c : Calor específico ponderado, Cp_1 : Calor específico experimental de sección semillas, Cp_2 : Calor específico experimental de sección pulpa/piel, X_1 : Fracción másica de semilla, X_2 : Fracción másica de pulpa/ piel.

5.3.6.4. Determinación de Temperatura de Transición Vítrea (Tg)

Se evalúa la temperatura de transición vítrea experimental de las muestras en el termograma generado, la cual mide la energía absorbida o liberada por una muestra cuando ocurre una transición secundaria de fase; en el programa se obtiene por el punto medio (MIDPOINT) de acuerdo al estándar ASTM-IEC (Concha, 2014). Para reconocer una transición vítrea en un termograma, es necesario identificar un salto en la curva.

5.3.7. Análisis estadístico de datos

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando programa StatGraphics® Centurion XVII (Statistical Graphics Corp., Herndon, VA, USA a través del análisis de Varianza ANOVA simple y multifactorial y si existen diferencias entre significativas en algún factor se determinaron a través de Análisis de Múltiples Rangos Tukey HSD.

6. RESULTADOS

6.1. Contenido de agua de las muestras de maqui.

Se determinó el contenido de agua para cada muestra, según metodología descrita punto 5.3.5., la medición se realiza en duplicado. Los resultados mostrados en tabla 4 están expresados en base húmeda, se calcula el promedio y la desviación estándar de cada experimento.

Tabla 4. Humedades base húmeda del maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Contenido de agua del fruto del maqui en base húmeda (g de agua/g de producto)			
Tratamiento	Sección del fruto		
	Fruto completo	Semilla	Pulpa + Piel
Sin tratamiento	0,6057 ± 0,0251 ^{Ba}	0,4340 ± 0,0003 ^{Bb}	0,7088 ± 0,0101 ^{Bc}
Secado por Convección	0,1355 ± 0,0178 ^{Aa}	0,0591 ± 0,0009 ^{Ab}	0,1570 ± 0,0045 ^{Ac}
Secado al vacío	0,1356 ± 0,0145 ^{Aa}	0,0751 ± 0,0033 ^{Ab}	0,1744 ± 0,0059 ^{Ac}
Liofilización	0,1351 ± 0,0023 ^{Aa}	0,0730 ± 0,0037 ^{Ab}	0,1798 ± 0,0083 ^{Ac}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Los resultados de humedad de las muestras con tratamiento de secado, tanto convectivo, al vacío o liofilización, presentan valores muy similares entre sí y según análisis estadístico de varianza ANOVA para una misma sección del fruto no existen diferencias significativas asociadas al tipo de tratamiento de secado con un 95% de confianza, tanto para fruto completo, semilla y sección pulpa + piel. Sin embargo al comparar entre sí las diversas secciones se tiene diferencias significativas con un 95% de confianza, asociadas principalmente a la composición de cada sección, otorgando valores de mayor humedad, para la pulpa + piel, que van desde 0,157 hasta 0,179 g de agua/ g de producto, y resultados de menos humedad para la semilla, valores que van desde 0,059 hasta 0,073 g de agua/ g de producto, valores relacionados muy bien con los resultados para el fruto completo, que se encuentran entre ambos valores, desde 0,1351 hasta 0,1356 g de agua/ g de producto.

Por otra parte, para las muestras sin tratamiento, al igual que en las muestras secas, se observan diferencias significativas asociadas a la sección del fruto dejando valores de mínima humedad para la

semilla, con un promedio de 0,434 g de agua/ g de producto y valores máximos de humedad para la sección pulpa + piel, con un promedio de 0,709 g de agua/ g de producto.

Tabla 5. Comparación entre humedad experimental y bibliográfica para fruto del maqui.

Humedades de Maqui Fruto Completo (g de agua /g de producto)				
Tratamiento	Experimental	SCHMIDT HEBEL et al. (1992)	GUERRERO (2016)	RODRIGUEZ et al. (2016) ¹
Sin tratamiento	0,6057 ± 0,0251	0,564	0,5353 ± 0,0020	0,6786
Secado por Convección	0,1355 ± 0,0178	-	0,2097 ± 0,0048	0,0611
Secado al vacío	0,1356 ± 0,0145	-	-	-
Liofilización	0,1351 ± 0,0023	-	0,1115 ± 0,0009	-

1. Resultado transformado a base húmeda para hacer comparable los datos, se utiliza el dato correspondiente a secado a 60°C.

El contenido de humedad de maqui encontrado en literatura, mostrado en tabla 5, solo es comparable para el caso del Fruto Completo, debido a que no hay investigaciones del fruto separado por sección como en esta investigación. Los resultados para las muestras liofilizadas se asemejan bastante con los resultados expuestos por Guerrero et.al, 2016, se debe a que las condiciones de presión y temperatura para ambas investigaciones son bastante similares. Sin embargo, para los frutos deshidratados por secado convectivo hay diferencia importante entre los resultados experimentales y lo expuesto bibliográficamente, este tipo de diferencias se puede asociar al almacenamiento de las muestras posterior al tratamiento de secado, entendiendo que las características del empaque y del sellado utilizado en las muestras tienen cierta permeabilidad con el medio, provoca en el tiempo, un equilibrio entre el interior y el exterior, y a pesar de ser conservadas en un desecador, la elección del envase es fundamental a la hora de esperar una mayor conservación de la humedad de los frutos secos.

6.2. Puntos de Cristalización y Fusión

Se determinó la temperatura a la que comienzan los eventos térmicos (ONSET) de cristalización y de fusión, en las distintas secciones del fruto sin tratamiento, se detallan los resultados en tabla 5.

Tabla 6. Puntos de fusión y cristalización para maqui sin tratamiento.

Punto de cristalización y fusión del fruto del maqui (°C).		
Sección del Fruto	Cristalización	Fusión
Fruto Completo	-15,94 ± 1,10 ^{Aa,b}	-11,75 ± 2,42 ^{Ba,b}
Semilla	-15,83 ± 0,12 ^{Aa}	-5,83 ± 1,33 ^{Ba}
Pulpa + Piel	-18,29 ± 3,72 ^{Ab}	-14,79 ± 1,71 ^{Bb}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. En tabla 6 se muestra que los puntos de cristalización para las diversas secciones del fruto se mueven en el rango de -18,29 °C hasta -15,83 °C y los puntos de fusión se mueven en el rango de -14,79°C hasta -5,83 °C, en todas las secciones la temperatura de inicio del proceso de cristalización es menor que la temperatura de inicio de la fusión. Es importante notar que, estos cambios de estado se dan de forma visible solo en los termogramas de las muestras que no fueron sometidas a secado, por lo que se puede atribuir la ausencia de puntos de cristalización y fusión al bajo contenido de agua en las muestras posterior al tratamiento, sin embargo en todos los termogramas (para todos los tratamientos y secciones) se visualiza notoriamente un pico de fusión en la zona alta de calentamiento, por sobre los 100°C, (ver anexo 9.1) cuyos resultados mostrados en tabla 8, no se atribuyen al contenido de agua, sino que al contenido de azúcares presentes en el fruto.

Tabla 7. Puntos de fusión zona alta de calentamiento para el maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Puntos de fusión sobre los 100°C del fruto del Maqui (°C)			
Tratamiento	Sección del Fruto		
	Fruto Completo	Semilla	Pulpa + Piel
Sin tratamiento	117,49 ± 9,22 ^{Aa}	111,50 ± 3,48 ^{Ab}	103,02 ± 0,58 ^{Aa,b}
Secado por Convección	121,99 ± 7,12 ^{Aa}	117,36 ± 14,94 ^{Ab}	119,06 ± 3,92 ^{Aa,b}
Secado al vacío	131,58 ± 13,47 ^{Aa}	97,34 ± 13,56 ^{Ab}	119,14 ± 5,51 ^{Aa,b}
Liofilización	113,32 ± 5,55 ^{Aa}	99,37 ± 26,08 ^{Ab}	121,17 ± 1,91 ^{Aa,b}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Los puntos de fusión para el segundo evento endotérmico, en la zona de calentamiento por sobre los 100°C, mostrados en tabla 7, muestran que las temperaturas ONSET en las cuales comienzan los eventos térmicos de fusión no se ven influenciados por la cantidad de agua, ya que a esta temperatura no queda agua líquida presente en las muestras. Es importante destacar que pueden existir varios componentes que estén fusionando en este evento, sin embargo, debido a la composición proximal del fruto, y la prevalencia del Extracto No nitrogenado (E.N.N.) como se muestra en tabla 2, por sobre otros nutrientes, en esta investigación se profundiza solo los azúcares que constituyen un tipo de E.N.N y no se detalla en profundidad el resto de los componentes que pueden influir en los resultados.

Tabla 8. Comparación de resultados de Punto de fusión y Calor latente asociado a azúcares del maqui.

Puntos de Fusión y Calor latente de azúcares presentes en maqui.				
Propiedad termofísica	Tratamiento	Resultados Experimentales Para Maqui	D-glucosa ⁽¹⁾	D-fructosa ⁽¹⁾
Punto de Fusión (°C)	Sin tratamiento	117,49 ± 9,22	160,4 - 155,2	125,8 - 125,7
	Secado convectivo	121,99 ± 7,12		
	Secado al vacío	131,58 ± 13,47		
	Liofilización	113,32 ± 5,55		
Calor Latente (J/g)	Sin tratamiento	750,61 ± 151,45	195,9 - 194,3	174,8 - 176,7
	Secado convectivo	202,18 ± 17,42		
	Secado al vacío	188,85 ± 12,73		
	Liofilización	196,38 ± 48,21		

(1) Resultados expuestos por HURTTA, et.al (2004)

Ahora bien, entendiendo que cada componente presente en el fruto del maqui puede influir en el comportamiento termofísico, es posible que, la segunda transición endotérmica, graficada pronunciadamente con picos de fusión en todos los termogramas, esté asociadas a la presencia de alguna de las azúcares presentes en el fruto del maqui.

Para hacer esta asociación es necesario identificar en primera instancia, los azúcares presentes en este fruto, según BRAUCH, J.E. et al, 2016, el fruto del maqui contiene D-Glucosa y D-Fructosa, en

valores del orden de 4,6 y 4,3 g/100g para maqui fresco y 14,3 y 13,9 g/100 g respectivamente para maqui deshidratado, y posterior a la identificación, asociar los puntos de fusión y calores latentes expuestos por HURTTA, et al en el 2004, detallados en tabla 8, en donde se muestra la cercanía de ambos resultados, principalmente en las muestras secadas, permitiendo la asociación de este evento a D-Glucosa y D- Fructosa.

6.3. Calor latente de Cristalización y de Fusión.

Tal como se señaló anteriormente, en los termogramas analizados se obtuvo resultados de eventos térmicos de cristalización y fusión exclusivamente para el fruto del maqui sin tratamiento, de los cuales se extraen los resultados de calor de cristalización y de fusión expuestos en tabla 9.

Tabla 9. Calor latente de cristalización y de fusión del maqui sin tratamiento.

Calor latente de Maqui sin tratamiento (J/g)		
Sección del Fruto	Cristalización	Fusión
Fruto Completo	79,60 ± 7,73 ^{A,B,a}	87,64 ± 14,93 ^{A,Ba}
Semilla	56,02 ± 11,65 ^{Ab}	55,91 ± 10,81 ^{Ab}
Pulpa + Piel	102,42 ± 14,97 ^{Bc}	92,94 ± 10,71 ^{Bc}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b,c) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Los resultados experimentales muestran que para la sección pulpa + piel, se tienen los valores más altos de calor latente de cristalización y de fusión, para la sección semilla se tienen los menores valores y para el fruto completo, se tiene un valor intermedio. El análisis estadístico entre las secciones ratificó la evidente diferencia que existe entre ellas, ya sea en el proceso de congelación o en el proceso de descongelación (fusión) con un 95% de confianza (ver anexo 9.5.3.1), la diferencia observada coincide además con los contenidos de agua que existe en cada sección. En términos generales a mayor contenido de agua, mayor es la energía latente. Ese comportamiento varía al observar las muestras

de una misma sección, por la interacción que pudieran lograr otras sustancias del fruto. Sin embargo, esto no es tan decidor como lo es el contenido de agua en el valor de la energía latente.

Y por otra parte estadísticamente se comprueba que se requiere el mismo calor latente tanto para congelar como para descongelar la muestra, resultados que se demuestran por el análisis estadístico realizado (ver anexo 9.5.3), en el cual, para una sección específica, no hay diferencias significativas con un 95% de confianza entre ambos eventos térmicos.

Tabla 10. Calor latente de fusión en zona alta de calentamiento para el maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Calor latente de Fusión (J/g) sobre los 100°C del fruto del Maqui (°C)			
Sección del Fruto	Sección del fruto		
	Fruto Completo	Semilla	Pulpa + Piel
Sin tratamiento	750,61 ± 151,45 ^{B,a}	605,70 ± 105,76 ^{B,b}	911,54 ± 100,72 ^{B,a}
Secado por Convección	202,18 ± 17,42 ^{A,a}	123,00 ± 7,8 ^{A,b}	178,39 ± 22,12 ^{A,a}
Secado al vacío	188,85 ± 12,73 ^{A,a}	119,85 ± 13,64 ^{A,b}	181,27 ± 87,85 ^{A,a}
Liofilización	196,38 ± 48,21 ^{A,a}	104,76 ± 32,00 ^{A,b}	188,84 ± 27,96 ^{A,a}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Para la zona alta de calentamiento, sobre los 100°C, el análisis térmico para cuantificar el calor latente de fusión se resume en la tabla 10 y tal como se señaló anteriormente, la causa principal de diferencias entre cantidad de calor para cambiar de estado depende la humedad de las muestras, esto explica por qué no hay diferencias significativas entre las muestras de maqui para los tres tratamientos de secado ya que en los tres casos se llegó a humedades muy similares. Sin embargo, como ha de esperarse sí existen diferencias significativas entre secciones ya que presentan distintas humedades y por supuesto con el fruto sin tratamiento también. Según lo expuesto anteriormente, el evento térmico de fusión que se visualiza en el termograma en la zona alta de calentamiento se asocia a los azúcares D-glucosa y D-fructosa presentes en el fruto del maqui, en tabla 8 se detalla resultados de calor latente para estos azúcares expuestos por Hurtt et.al (2004) siendo muy similares a los resultados de esta investigación.

6.4. Porcentaje de Agua No Congelable

Al analizar los termogramas de las muestras de maqui deshidratadas no se visualizan eventos térmicos de cristalización y de fusión en ninguna de las secciones del fruto analizadas, al igual que los resultados expuestos por GOMEZ en el 2009 en el estudio termofísico en Murtas, por lo tanto, el principal factor en dichos eventos térmicos en la cantidad de agua presente en los tejidos de las muestras.

Tabla 11. Porcentaje de Agua no congelable para el fruto del maqui sin tratamiento

Agua no congelable Fruto del maqui sin tratamiento							
Sección	Agua promedio %	% Cristalinidad		β_c	β_f	Agua no congelada C %	Agua no congelada F %
		Cristalización	Fusión				
Fruto Completo	60,57 ± 2,51	23,81±2,34	25,60±3,44	0,61±0,04	0,58 ±0,06	36,76 + 2,34 ^{Aa}	34,97 ± 3,44 ^{Aa}
Semilla	43,40 ± 0,03	16,77±3,49	16,74±3,24	0,61±0,08	0,61±0,07	26,63 ± 3,49 ^{Ab}	26,67 ± 3,24 ^{Ab}
Pulpa + Piel	70,87 ± 1,01	30,66±4,48	27,83±3,20	0,57±0,06	0,61±0,05	40,21 ± 4,49 ^{Ac}	43,05 ± 3,20 ^{Ac}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Los resultados mostrados en tabla 11 muestran que el porcentaje de agua no congelada en el fruto sin tratamiento no presenta diferencias significativas entre los eventos térmicos de cristalización (c) y fusión (f), sin embargo, si presenta diferencias significativas con un 95% de confianza entre las secciones del fruto, cuyo mínimo se presenta en la semilla y cuyo máximo se presenta en la pulpa piel, estos valores se relacionan directamente con la cantidad de agua promedio del fruto. Los resultados de esta investigación se diferencian bastante de los resultados expuestos por Ahumada en el 2016, para Murta, en el cual los resultados de porcentaje de agua no congelada medidos en la congelación varían para la semilla entre 10,773% y 17,350% y para la fusión varían entre 8,553% y 13,540% en contraste con los resultados experimentales para el maqui, en donde para la misma

sección del fruto en congelación varían entre 24,52% y 30,66% mientras que para la fusión se tiene valores que varían entre 24,6% y 30,4%, por otra parte se para secciones pulpa/piel los resultados de agua no congelada para Murta varían desde 21,304% a 27,363% para la cristalización y desde 21,651% hasta 27,403% para la fusión, en contraste con los resultados para la sección pulpa piel de maqui, que varían entre 37,06% a 45,35% para la cristalización y resultados que varían entre 39,76% y 46,16% para el proceso térmico de fusión. Estos resultados se asocian principalmente a la composición y humedades de los frutos.

6.5. Transiciones vítreas

Los resultados de transición vítrea se muestran en tabla 13, se evaluó las curvas en el rango de 20 a 80°C, al identificar la zona dentro de cada termograma, se analiza si existe transición vítrea en esa zona.

Tabla 12. Temperaturas de Transición vítrea para maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Temperatura de Transición Vítrea (°C)			
Tratamiento	Sección del fruto		
	Fruto Completo	Semilla	Pulpa + Piel
Sin tratamiento	67,02 ± 7,14 ^{B a}	55,23 ± 1,71 ^{B,a}	55,62 ± 1,28 ^{B a}
Secado por convección	36,76 ± 0,82 ^{A,b}	34,13 ± 1,66 ^{A,b}	31,24 ± 0,00 ^{A,b}
Secado al vacío	33,62 ± 1,88 ^{A,b}	37,21 ± 0,00 ^{A,b}	38,51 ± 2,28 ^{A,b}
Liofilización	38,32 ± 1,64 ^{A,b}	41,43 ± 5,39 ^{A,b}	43,24 ± 0,59 ^{A,b}

Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza. Valores en la misma fila y que tienen la misma letra (a, b,) para cada parámetro no tienen diferencias significativas con un 95% de confianza.

Tal como se indica en los antecedentes generales, las transiciones vítreas se ven afectadas por la humedad de la muestra, sin embargo, en este experimento, en particular, las humedades de las muestras medidas después del tratamiento de secado no tienen diferencias significativas entre sí y a su vez, las temperaturas de transición vítreas, tal como se ve en la tabla 12, no presentan diferencias significativas a nivel de sección ni a nivel de tratamiento de secado, por este motivo no es posible modelar en función de la humedad, se concluye que la temperatura de transición vítrea en las muestras de maqui deshidratadas no se ven afectada por el tipo de tratamiento de secado, sino más

bien solo por el contenido de humedad, demostrado en los resultados para el fruto sin tratamiento en donde la temperatura de transición se vio incrementada para todas las secciones del fruto, presentando el mayor valor el fruto completo, alcanzando en promedio los 67°C.

6.6. Calor específico

Los resultados obtenidos de calor específico para las muestras analizadas en el rango de 20 a 80°C se detallan en tabla 15. En tabla 16 se comparan los resultados experimentales del fruto completo con los resultados calculados utilizando la fracción másica aportada por cada sección del fruto, resultados detallados en tabla 13.

Tabla 13. Fracción másica p/p promedio seis unidades de maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Fracción másica peso/peso ⁽¹⁾				
Sección del fruto	Tratamiento de secado			
	Sin tratamiento	Secado por convección	Secado al vacío	Liofilización
Semilla	0,3282	0,4546	0,4963	0,3732
Pulpa + piel	0,6718	0,5454	0,5037	0,6268

(1) Promedio de seis unidades, detalles en anexo 9.3.

La fracción másica mostró en todos los casos una prevalencia del contenido másico de la pulpa + piel por sobre la semilla, desde un 50,37% en el caso de los maquis expuestos hasta un 67,18% en el caso de pulpa + piel y desde un 32,82% hasta un 49,63% para el caso de la semilla del fruto. Con estos datos es posible calcular el calor específico para el fruto completo, cuyos resultados se exponen en la tabla 13 a través del aporte de calor específico de cada sección ponderada por su fracción másica. Y se realiza la comparación entre los valores experimentales y calculados a través del estadístico SSE.

Tabla 144. Resultados comparativos entre calor específico experimental y calculado en base a la fracción másica de cada sección.

Comparación de Calor Específico Cp calculado y experimental. (J°/g°C)				
Tratamiento	Temperatura (°C)	Experimental (2)	Calculado(2)	SSE(1)
Sin tratamiento	20	1,555 ± 0,123 ^{Aa}	2,181 ± 0,206 ^{Aa}	0,4528
	40	1,532 ± 0,079 ^{Ba}	2,377 ± 0,273 ^{Ca}	0,7886
	60	1,574 ± 0,098 ^{Ca}	2,422 ± 0,199 ^{Da}	0,7770
	80	1,679 ± 0,200 ^{Ea}	2,570 ± 0,204 ^{Ea}	0,9028
Secado por convección	20	1,832 ± 0,094 ^{Ab}	1,714 ± 0,151 ^{A,Bb}	0,0193
	40	2,043 ± 0,031 ^{Bc}	1,925 ± 0,158 ^{Cb,c}	0,0286
	60	2,229 ± 0,074 ^{C,Dd}	2,168 ± 0,121 ^{Dc,d}	0,0287
	80	2,319 ± 0,060 ^{E,Fd}	2,411 ± 0,069 ^{Ed}	0,0206
Secado al vacío	20	1,884 ± 0,401 ^{Ae}	1,653 ± 0,070 ^{Be}	0,2008
	40	2,078 ± 0,451 ^{Be}	1,880 ± 0,160 ^{Ce}	0,2884
	60	2,235 ± 0,469 ^{De}	2,121 ± 0,306 ^{De}	0,4136
	80	2,384 ± 0,451 ^{Fe}	2,373 ± 0,449 ^{Ee}	0,5395
Liofilización	20	1,885 ± 0,124 ^{Af}	2,082 ± 0,261 ^{A,Bf}	0,0625
	40	2,064 ± 0,127 ^{Bf,g}	2,317 ± 0,288 ^{Cf}	0,0918
	60	2,248 ± 0,112 ^{Dg,h}	2,552 ± 0,346 ^{Df}	0,1312
	80	2,467 ± 0,089 ^{Fh}	2,689 ± 0,328 ^{Ef}	0,0899

(1) Uso del estadístico $SSE = \frac{1}{N} \sum (Xe - Xc)^2$, para evaluar la correlación entre los resultados presentados de forma experimental y las curvas calculadas para fruto completo.

(2) Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B, C, D y E) para cada parámetro no tienen diferencias significativas asociadas al efecto del tratamiento con un 95% de confianza. Valores en la misma columna y que tienen la misma letra (a, b, c, d, e, f, g, h) para cada parámetro no tienen diferencias significativas asociadas al efecto de la temperatura con un 95% de confianza.

Para poder comparar los resultados de calor específico de las muestras sometidas a los distintos tratamientos de secado, se hizo una extracción discreta de datos experimentales a 20, 40, 60 y 80°C, y por otra parte se calcula valores teóricos a estas mismas temperaturas utilizando valores experimentales de cada sección según fórmula descrita (ecuación 7).

Se compara estadísticamente según dos análisis de varianza de una vía, en el primero, se mantiene constante la temperatura y se evidencia la diferencia asociada al tratamiento de secado, y por otra parte de mantiene constante el tratamiento de secado y se evalúa el efecto de la temperatura. Esto se realiza de forma independiente en ambas metodologías de calor específico. Y, por otra parte, para

poder comparar entre sí ambas metodologías de medición de Cp, se utiliza el estadístico SSE, quien evalúa la correlación entre los resultados presentados de manera experimental y teórica para el fruto completo.

En resumen, se muestra que, para los tratamientos de secado por convección y liofilización, los resultados según el estadístico SSE, son similares y comparables, sin embargo, para el fruto sin tratamiento y secado al vacío, los resultados experimentales no se asemejan a los resultados calculados. En función a esto no se puede concluir si ambas metodologías para la medición del calor específico son equivalentes.

Tabla 15. Resumen de calor específico promedio de maqui sin tratamiento y secado por tres métodos para las diversas secciones del fruto.

Calor específico (J/g °C) para fruto del maqui				
Tratamiento	Temperatura (°C)	Sección		
		Semilla ⁽¹⁾	Pulpa + Piel ⁽¹⁾	Fruto Completo ⁽¹⁾
Sin tratamiento	20	1,747 ± 0,528 ^{Aa}	2,393 ± 0,117 ^{Aa}	1,555 ± 0,123 ^{Aa}
	40	1,832 ± 0,549 ^{Ba}	2,643 ± 0,308 ^{Ba,b}	1,532 ± 0,079 ^{Ba}
	60	1,993 ± 0,553 ^{Ca}	2,632 ± 0,095 ^{Ca,b}	1,574 ± 0,098 ^{Ca}
	80	2,133 ± 0,566 ^{Da}	2,784 ± 0,199 ^{Db}	1,679 ± 0,200 ^{Ea}
Secado por convección	20	1,479 ± 0,115 ^{Ab}	1,910 ± 0,253 ^{Ac}	1,832 ± 0,094 ^{Ab}
	40	1,651 ± 0,127 ^{Bb,c}	2,154 ± 0,265 ^{Bc}	2,043 ± 0,031 ^{Bc}
	60	1,829 ± 0,126 ^{Cc,d}	2,451 ± 0,198 ^{Cc,d}	2,229 ± 0,074 ^{C,Dd}
	80	1,983 ± 0,125 ^{Dd}	2,768 ± 0,129 ^{Dd}	2,319 ± 0,060 ^{E,Fd}
Secado al vacío	20	1,340 ± 0,118 ^{Ae}	1,962 ± 0,174 ^{Ae}	1,884 ± 0,401 ^{Ae}
	40	1,499 ± 0,100 ^{Be}	2,255 ± 0,333 ^{Be}	2,078 ± 0,451 ^{Be}
	60	1,672 ± 0,092 ^{Cf}	2,564 ± 0,615 ^{Ce}	2,235 ± 0,469 ^{De}
	80	1,893 ± 0,018 ^{Dg}	2,847 ± 0,889 ^{De}	2,384 ± 0,451 ^{Fe}
Liofilización	20	2,003 ± 0,505 ^{Ah}	2,130 ± 0,205 ^{Af}	1,885 ± 0,124 ^{Af}
	40	2,211 ± 0,547 ^{Bh}	2,381 ± 0,231 ^{Bf}	2,064 ± 0,127 ^{Bf,g}
	60	2,405 ± 0,587 ^{Ch}	2,640 ± 0,305 ^{Cf}	2,248 ± 0,112 ^{Dg,h}
	80	2,519 ± 0,623 ^{Dh}	2,790 ± 0,271 ^{Df}	2,467 ± 0,089 ^{Fh}

(1) Los resultados están expresados como promedio ± desviación estándar de tres replicados, valores en la misma columna y tienen la misma letra (A, B, C, D y E) para cada parámetro no tienen diferencias significativas asociadas al efecto del tratamiento con un 95% de confianza. Valores en la misma columna y que tienen la misma letra (a, b, c, d, e, f, g, h) para cada parámetro no tienen diferencias significativas asociadas al efecto de la temperatura con un 95% de confianza.

Según los resultados expuestos en tabla 14, se tiene que el calor específico depende de la temperatura de la muestra, tendiendo a aumentar a medida que aumenta la temperatura en todos los casos. Se sabe que, la obtención de resultados de calor específico en este rango, revela calor necesario para que un gramo de muestra aumente su temperatura en un grado Celsius y la elección de este rango de medición (60 -80 °C) se fundamentan en que a estas temperaturas se realizan los procesos de secado actuales en la industria y porque a esta temperatura no se producen cambios de estado, sino solo presencia de transiciones vítreas, analizadas en punto anterior.

En Anexo 9.3 se detallan las ecuaciones y las gráficas asociadas a estos eventos térmicos obtenidas para los tres tratamientos de secado y para las muestras frescas, considerando el fruto completo y las diversas secciones del fruto, con el fin de aproximar teóricamente un valor de calor específico, asumiendo una temperatura dentro del rango analizado (entre 20°C y 80°C), entendiéndose que no se trata de mediciones continuas, por lo que solo corresponde a una aproximación.

7. CONCLUSIONES

Se logró obtener y analizar 36 termogramas obtenidos en el equipo de calorimetría diferencial de barrido DSC para las muestras de maqui sin tratamiento de secado y muestras de maqui secadas por tres métodos, convección, vacío y liofilización, para las secciones semilla, pulpa/piel y fruto completo. Se observaron tres eventos térmicos importantes, uno asociado a la cristalización en el proceso de enfriamiento y dos eventos térmicos de fusión durante el proceso de calentamiento.

Se logra cuantificar los eventos térmicos de cristalización y fusión que aparecen en los termogramas, que se asocian al contenido de agua de las muestras, esto se explica porque las muestras sin tratamiento de secado se observó claramente estos eventos, sin embargo, para las muestras secadas por los tres métodos no se observó tales eventos, por otra parte gracias a la extensión del barrido realizada en el proceso de calentamiento se visualizó en todas las muestras un evento térmico de fusión asociado a las azúcares del fruto del maqui presentes específicamente fructosa y glucosa.

Para las muestras de maqui se destaca que la determinación de propiedades termofísicas asociadas a los eventos térmicos de cristalización y primera fusión, tales como punto de cristalización, punto de fusión, calor latente de cristalización, calor latente de fusión, fracción de agua no congelada en cristalización y fracción de agua congelada en fusión, se asocian directamente al contenido de agua de las muestras.

Adicionalmente, para identificar las transiciones vítreas presentes en los termogramas fue necesario evaluar a rangos más acostados las curvas de calor específico, ya que es complejo identificarlos a simple vista. En esta investigación se obtuvo valores de transición vítreas muy similares entre sí, para los distintos tratamientos de secado debido a que la humedad como factor principal de la temperatura de transición vítrea dio valores muy similares, se puede concluir que esta propiedad termofísicas no depende del proceso térmico en sí, sino más bien de la humedad de las muestras al momento de la medición.

Finalmente, se evaluó en cada termograma la curva de calor específico en el rango de 20 a 80 °C para cada sección del fruto y para cada tratamiento, obteniendo información guía para las futuras investigaciones asociadas al maqui fresco y seco.

Se logró comparar las propiedades termofísicas: calor específico y temperatura de transición vítrea entre las muestras sin tratamiento y las muestras con tratamiento de secado, evaluando el efecto del tratamiento y de la sección del fruto, sin embargo no se logró comparar resultados en las propiedades termofísicas: puntos de cristalización y fusión, calor latente de cristalización y fusión y fracción de agua no congelada para la cristalización y fusión, ya que solo se mostró este tipo de eventos térmicos en las muestras sin tratamiento de secado, por lo que solo se evalúa el efecto de la sección del fruto y no del tratamiento de secado.

En conclusión, no se comprueba la hipótesis planteada al inicio de la investigación, ya que las propiedades termofísicas del fruto del maqui presentan diferencias entre el fruto sin tratamiento y el fruto sometido a tres tratamientos de secado en las diversas secciones del fruto.

8. BIBLIOGRAFIA

- AHUMADA, C. 2016. "Determinación de Propiedades Termofísicas de la Murta (*Ugni molinae Turcz*) Durante el proceso de Congelación y Calentamiento", Memoria Ing. en Alimentos. Valdivia, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile.
- ALONSO, J. 2012. "MAQUI (*Aristotelia chilensis*): Un nutraceutico chileno de relevancia medicinal.". Artículo de revisión, Sociedad de Farmacología de Chile (SOFARCHI).
- BENEDETTI, S. et al. 2012, "Antecedentes Nutricionales y Potencialidades de Usos de Fruto de PEUMO, *Cryptocarya alba* (Mol.) Looser, ESPINO, *Acacia caven* (Mol.) y Maqui, *Aristotelia Chilensis* (Mol.) Stuntz". Instituto Forestal INFOR, Ministerio de Agricultura. 44-49p.
- BRAUCH, J.E. et al, 2016, "Detailed analyses of fresh and dried maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz) berries and juice", Food Chemistry 308-316p.
- BONAZZI, C.; E. DUMOLIN. "Quality changes in food materials as influenced by drying processes. *Modern Drying Technology – Product quality and Formulation*". 1 (3): 14-15p.
- CASP, A y ABRIL, J. 1999. "Procesos de conservación de alimentos". Ediciones Mundi-Prensa. España. 494p.
- CHOI, Y. Y M.R. OKOS; 1985. "Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods-Review". In Physical and Chemical properties of food. Ed. M. Okos. American Society of Agricultural Engineering, p 93-101
- CONCHA, F. 2014. "Transición Vítrea de Hojas de Stevia (*Stevia rebaudiana Bertoni*) Secadas por Diferentes Métodos", Tesis Lic. Ing. Alimentos. Valdivia, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile.
- CUVERTINO, V. 2004. "Comportamiento de secado de Pulpa de Murta (*Ugni molinae Turcz*) y estimación del consumo energético en la deshidratación de una lámina de fruta" Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.

- DONOSO, C. 2006. "Las especies de los bosques templados de Chile y Argentina", Autoecología. Marisa Cuneo (ed.). Valdivia. 678 pp.
- FREDES, C., G. YOUSEF, P. ROBERT, M. H. GRACE, M. A. LILA, M. GÓMEZ, M. GEBAUER and G. MONTENEGRO. (2013). "*Anthocyanin profiling of wild maqui berries (Aristotelia chilensis [Mol.] Stuntz) from different geographical regions in Chile.*" Wiley Online Library.
- GHANI, M.; CHEMAN, y.; HASHIM, D and RAHMAN, R. 1999. A Differential Scanning Calorimetric (DSC) Study on the Effect of Annealing and Sugars-Emulsifiers on Gelatinization of Sago Starch (*Metroxylon sugu*). Journal of Food Processing Preservation 23: 443 – 462.
- GATICA, S. 2015 "*Cinética de Secado Convectivo de Maqui (Aristotelia chilensis (Mol) Stuntz)*", Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- GENSKOWSY, E. 2015. "*Caracterización de liofilizado de maqui (Aristotelia chilensis(Molina) Stuntz) y su incorporación a una matriz alimentaria tipo película comestible.*" Tesis de Ingeniería en Alimentos. Facultad de Ciencias químicas y farmacéuticas. Universidad de Chile, Santiago: 37-43.
- GÓMEZ, L. 2009 "*Determinación de la fracción de agua no congelada en murta (Ugni molinae Turcz) mediante termoanálisis con el calorímetro diferencial de barrido*", Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- GONZÁLEZ M. 2015, "*Exportaciones de maqui chileno suben 168% y alcanzan los US\$4,4 millones entre enero y septiembre*", Oficina de Estudios y Políticas Agrarias ODEPA, link: <http://www.odepa.cl/noticia/exportaciones-de-maqui-chileno-suben-168-y-alcanzan-los-us44-millones-entre-enero-y-septiembre-elmercurio-com/>
- GUERRERO, M. 2016. "*Bioaccesibilidad de Antocianinas, Polifenoles Totales y Capacidad Antioxidante en Maqui (Aristotelia chilensis[Mol] Stuntz), Secado por Convección y Liofilización*", Tesis de Ingeniería en Alimentos. Instituto de ciencia y tecnología de los Alimentos. Universidad Austral de Chile, Valdivia: 19-20.

- HOFFMANN, E. 1997. “*Flora Silvestre de Chile: Zona Araucana*”. Santiago, Chile.
- HURTTA, et al. 2004. “Melting behaviour of D-sucrose, D-glucose and D-fructose”, *J Carbohydrate Research* 339:2267–2273.
- JARA E, et al. 2012. “*Estudio de un extracto estandarizado de maqui rico en delphinidina en el mantenimiento del balance de la glucosa*”, Instituto de Farmacología y Morfofisiología, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- ISMAIL, A.A. 1989. “*Process for producing semi-moist cranberries and the product therefrom*”. U.S. Patent 4,814,190.
- LIGNUN, 2016. “Arauco inicia venta productos de maqui a España y sumará miel a su portafolio”, *Revista Lignum*, publicado el 04 de enero de 2017, consultado en línea: <http://www.lignum.cl/2017/01/04/arauco-inicia-venta-productos-maqui-espana-sumara-la-miel-portafolio>.
- MARIN, E.; LEMUS, R., FLORES, V., VEGA, A, 2006, “*La Rehidratación De Alimentos Deshidratados*”, *Rev Chil Nutr* , versión online, Vol. 33, N°3.
- MARTINEZ, N. 1998. “*Termodinámica y cinética de Sistemas. Alimento Entorno*”. Editorial Universidad de Politécnica de Valencia. España. pág. 371.
- MARTINEZ, F.; GONZALEZ; J. CULEBRAS; M. TUÑÓN. 2002. “*Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes*”. *Nutrición Hospitalaria*. 17 (6): 271-278.
- MARQUES, L; A. SILVEIRA; J. FREIRE. 2006. Freeze-Drying characteristics of tropical fruits. *Drying Technology: An International Journal*. 24(4): 457-463.
- MIRANDA-ROTTMANN S, et al. 2002. “*Juice and phenolic fractions of the berry *Aristotelia chilensis* inhibit LDL oxidation in vitro and protect human endothelial cells against oxidative stress*”. *J Agric Food Chem*. Vol., 50:7542–7547
- MOHSENIN, N, 1980. *Thermal Properties of foods and agricultural materials*.
- MORAGA J. 2008. “*Determinación del Calor Específico de Murta (*Ugni molinae Turcz*) y Arándano (*Vaccinium corymbosum L.*) en un Rango de Temperatura entre 20 °C y 80 °C por*

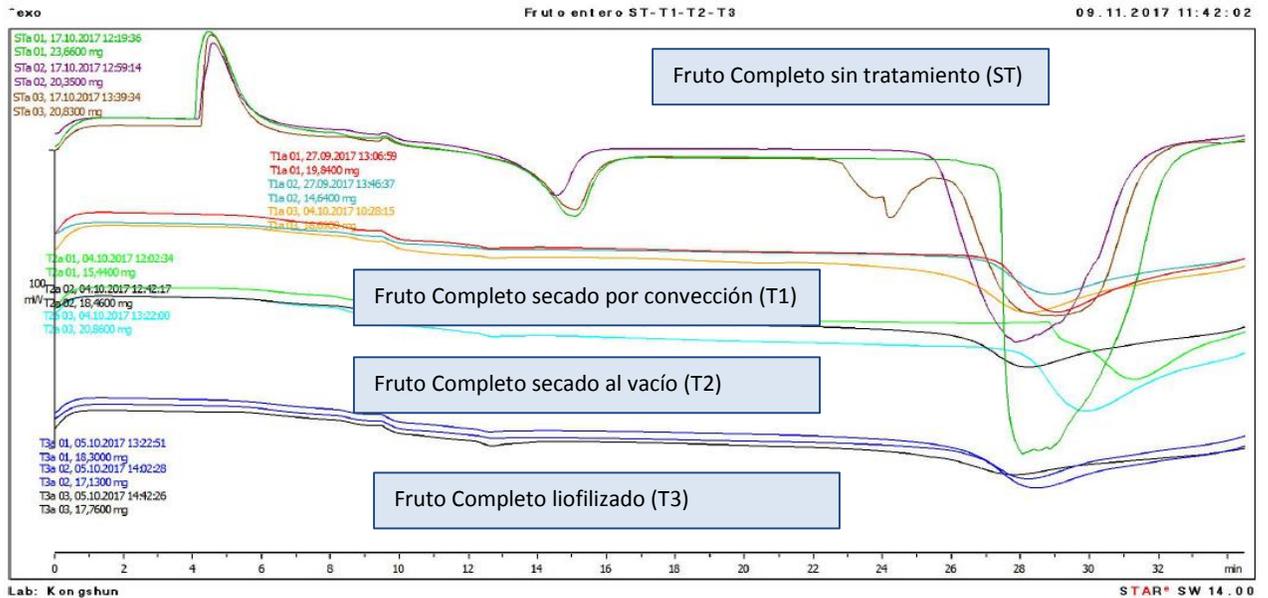
- el Método de la Calorimetría Diferencial de Barrido*”, Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.
- MUÑOZ J., 2002. “*Determinación de la difusividad térmica en Pasta de Murta (Ugni molinae Turcz), en función de la temperatura*”, Tesis de pregrado, Escuela de Ingeniería en Alimentos, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile
 - NAVARRETE, N. 1998. Termodinámica y cinética de sistemas: alimento entorno. Ed. Univ. Politéc. Valencia.
 - NICOLETTI, V.; do AMARAL, P.; TELIS, J. 2006. *Sorption Isotherm, Glass Transitions and State Diagram for Freeze-dried Plum Skin and Pulp*, Food Science and Technology International 12(3): 181 – 187
 - PAINTER, P.; COLEMAN, M. 1996. Fundamentos de Ciencia de Polímeros. Editorial CRC Press Technology & Industrial Arts. 473 p.
 - RAHMAN. S. 2006. Food Properties Handbook, Second Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. pág. 550 - 551.
 - RODRÍGUEZ, R.; MATTHEI, O.; QUEZADA, M. 1983. “*Flora arbórea de Chile*. Editorial Universidad de Concepción, Concepción, Chile. pág. 408.
 - RODRIGUEZ, K.; K. AH-HEN; A. VEGA-GÁLVEZ; V. VASQUEZ; I. QUISPE-FUENTES; P. ROJAS; R. LEMUS-MONDACA. 2016. Changes in bioactive components and antioxidant capacity of maqui, *Aristotelia chilensis* [Mol] Stuntz, berries during drying. LWT- Food Science and Technology. 65: 537-542.
 - SAJA, J.; RODRIGUEZ, M.; RODRIGUEZ, M, L. 2005. Materiales – Estructuras, Propiedades y Aplicaciones. (Ed) Thomson Learning Ibero. pág. 393.
 - SCALBERT, A.; C. MANACH; C. MORAND. 2005. “*Dietary polyphenols and the prevention of diseases*”. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 45: 297-306.
 - SILVA, M. y BITTNER, M. 1992. “*Estudio químico de las especies de la familia Eleocarpaceae que crecen en Chile*.” Química de la flora de Chile. Orlando Muñoz (ed.) Universidad de Chile. Santiago, Chile. pág 153-166.

- SCHMIDT-HEBEL, H.; I. PENNACCHIOTTI; L. MASSON; M. MELLA. 1992. *“Tabla de Composición Química de Alimentos chilenos”*. 8ª Edición. Editorial Universitaria. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. (Edición Digital disponible en:http://mazingher.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/Ciencias_quimicas_y_farmaceuticas/schmidt03/index.htm. (Consultado el: 08 de Abril del 2018).
- SURINACH, S., BARO, M., BORDAS, S., CLAVAGUERA, N., y CLAVAGUERA-MORA, M. T. 1992. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr, 31(1).
- VEGA, A., LÓPEZ, J., AH-HEN, K., TORRES, M., y LEMUS, R. 2014. Thermodynamic Properties, Sorption Isotherms and Glass Transition Temperature of Cape Gooseberry (*Physalis peruviana* L.). Food Technology and Biotechnology, 52(1), 83-92.
- VOGUEL, H. et al. *“Screening de material genético y desarrollo de clones y técnicas de manejo de maqui (Aristotelia chilensis) para mejorar la oferta de materia prima exportable y agroindustrial”*, Proyecto FONDEF Universidad de Talca. Extraído desde <http://www.uestatales.cl/cue/?q=node/4728> (Consultado el 23 de Noviembre, 2017)
- YONGSAWATDIGUL, J. et al. 1996, *“Microwave- Vacuum drying of Cramberries Part 11. Quality Evaluation”*, Journal of Food Processing and Preservation 20, 145-156.
- WILSON, J. D.;BUFFA, A. J. 2003. Física. 5ta Edición. Editorial Pearson Educación. México.

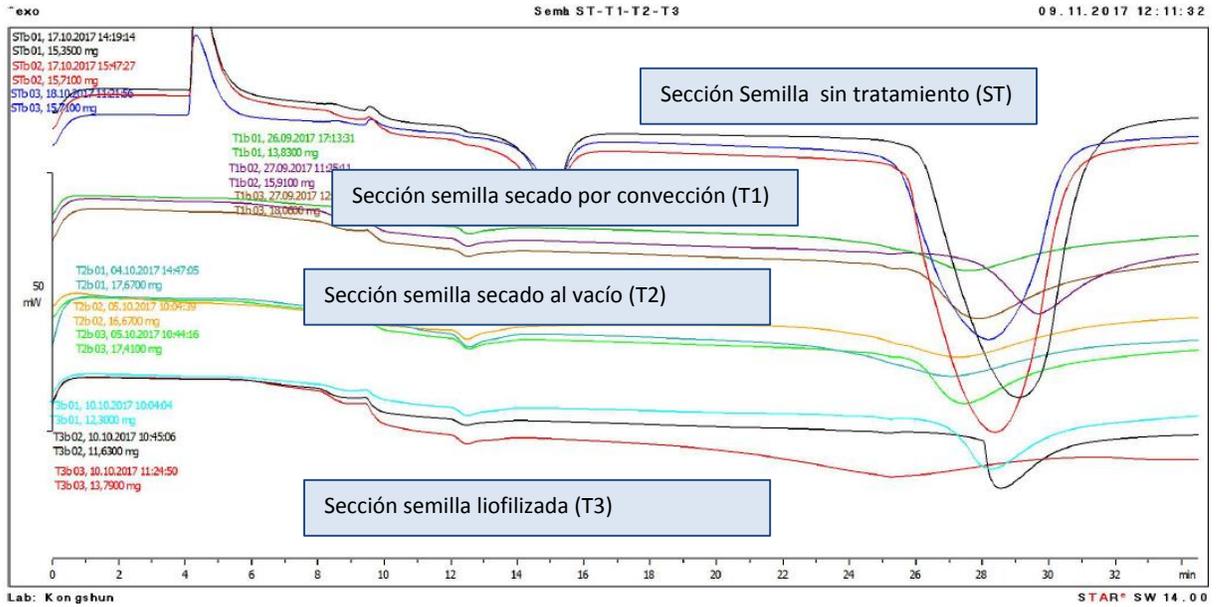
9. ANEXOS

9.1. Anexo Termogramas

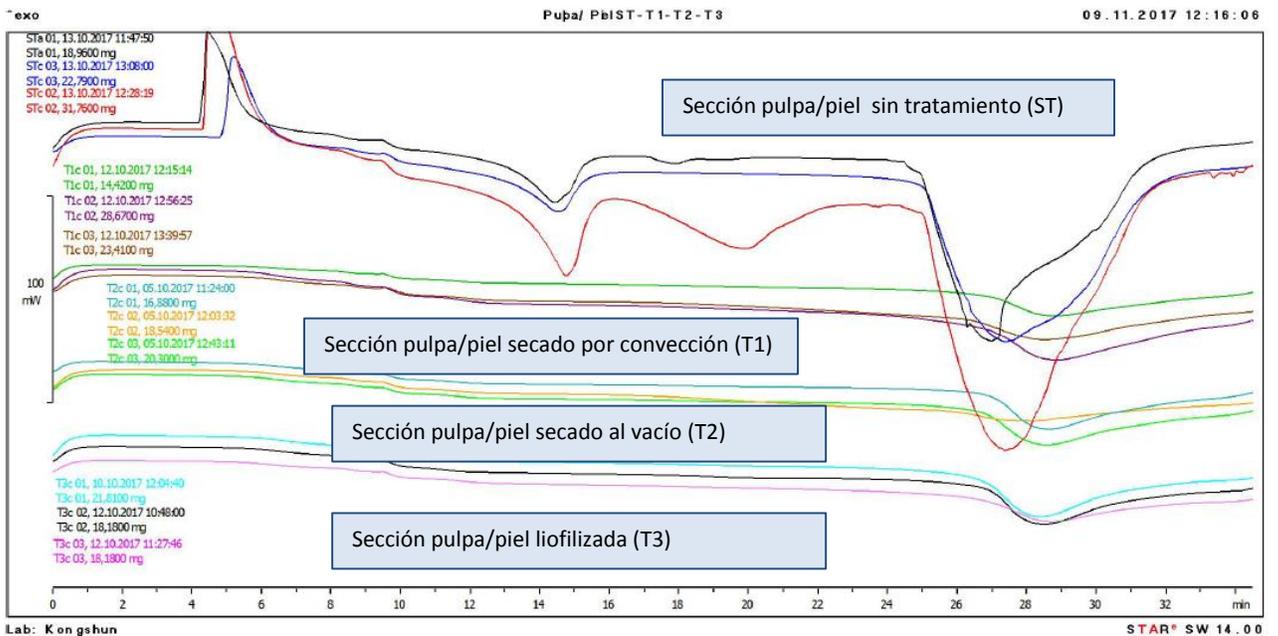
9.1.1. Termograma de Fruto Completo obtenidos en DSC para el fruto sin tratamiento y fruto deshidratado por tres métodos distintos.



9.1.2. Termogramas de sección semillas de maqui obtenidos en DSC para el fruto sin tratamiento y fruto deshidratado por tres métodos distintos.



9.1.3. Termogramas de sección Pulpa/Piel de maqui obtenidos en DSC para el fruto sin tratamiento y fruto deshidratado por tres métodos distintos.



9.2. Detalle de cálculo de fracción p/p considerando las seis repeticiones para el fruto del maqui.

Tratamiento	Sección	Peso (g)						promedio	Valores ajustados ¹	SD	fracción p/p
		x1	x2	x3	x4	x5	x6				
Sin tratamiento	Semilla	0,0873	0,0768	0,0766	0,0793	0,0696	0,0677	0,0762	0,0762	0,0071	0,3282
	Pulpa + piel	0,1783	0,1504	0,1536	0,1489	0,1225	0,1019	0,1426	0,1560	0,0267	0,6718
	Fruto completo	0,2843	0,2352	0,2449	0,2411	0,1994	0,1881	0,2322	0,2322	0,0346	1,0000
Secado por convección	Semilla	0,0526	0,0378	0,0508	0,0460	0,0467	0,0374	0,0452	0,0452	0,0064	0,4546
	Pulpa + piel	0,0705	0,0534	0,0430	0,0574	0,0463	0,0533	0,0540	0,0542	0,0096	0,5454
	Fruto completo	0,1234	0,0913	0,0941	0,1038	0,0932	0,0908	0,0994	0,0994	0,0127	1,0000
Secado al vacío	Semilla	0,0302	0,0536	0,0397	0,0455	0,0493	0,0370	0,0425	0,0425	0,0086	0,4963
	Pulpa + piel	0,0470	0,0538	0,0523	0,0368	0,0358	0,0318	0,0429	0,0432	0,0093	0,5037
	Fruto completo	0,0773	0,1078	0,0926	0,0823	0,0854	0,0690	0,0857	0,0857	0,0134	1,0000
Liofilización	Semilla	0,0333	0,0349	0,0378	0,0375	0,0327	0,0260	0,0337	0,0337	0,0043	0,3732
	Pulpa + piel	0,0593	0,0547	0,0445	0,0509	0,0579	0,0698	0,0562	0,0566	0,0085	0,6268
	Fruto completo	0,0931	0,0903	0,0826	0,0888	0,0908	0,0961	0,0903	0,0903	0,0045	1,0000

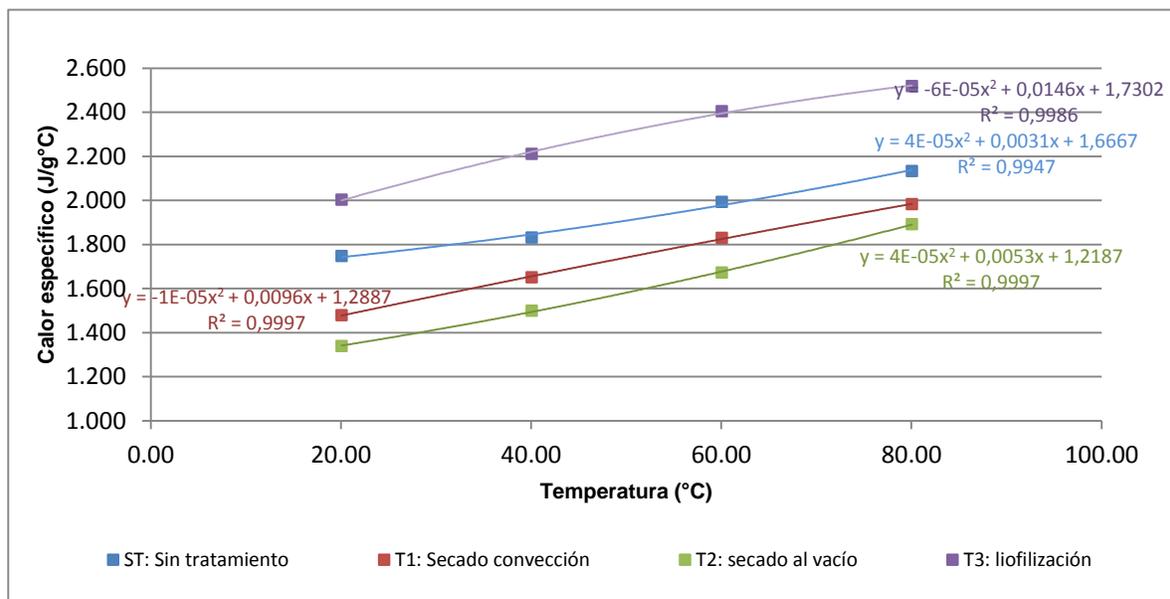
1. Para ajustar estos valores se agrega la pérdida líquida producida por la separación manual del fruto, a la sección pulpa + piel.

9.3. Ecuaciones para las curvas de calor específico promedio de maqui.

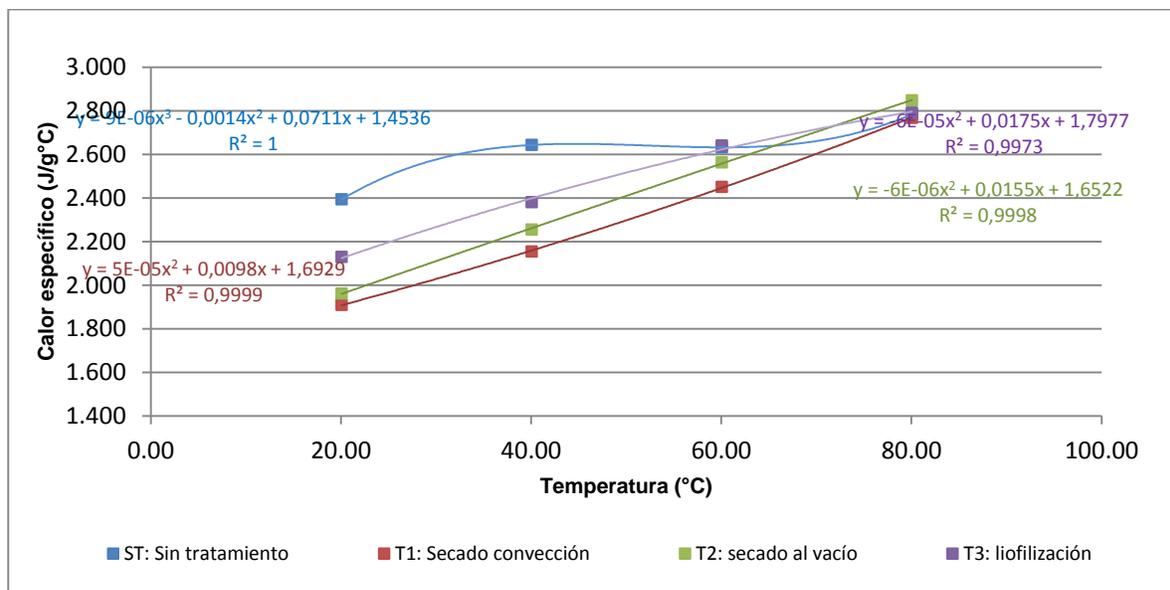
Sección	Tratamiento	Intervalo de temperatura	Ecuación	R ²
Semilla	Sin tratamiento	20 < T < 80 °C	$C_p = 4 \times 10^{-5} T^2 + 0,0031 T + 1,6667$	0,9947
	Secado convección	20 < T < 80 °C	$C_p = -1 \times 10^{-5} T^2 + 0,0096 T + 1,2887$	0,9997
	Secado al vacío	20 < T < 80 °C	$C_p = 4 \times 10^{-5} T^2 + 0,0053 T + 1,2187$	0,9997
	Liofilización	20 < T < 80 °C	$C_p = -6 \times 10^{-5} T^2 + 0,0146 T + 1,7302$	0,9986
Pulpa + piel	Sin tratamiento	20 < T < 80 °C	$C_p = 9 \times 10^{-6} T^3 - 0,0014 T^2 + 0,0711 T + 1,4536$	1,0000
	Secado convección	20 < T < 80 °C	$C_p = 5 \times 10^{-5} T^2 + 0,0098 T + 1,6929$	0,9999
	Secado al vacío	20 < T < 80 °C	$C_p = -6 \times 10^{-6} T^2 + 0,0155 T + 1,6522$	0,9998
	Liofilización	20 < T < 80 °C	$C_p = -6 \times 10^{-5} T^2 + 0,0175 T + 1,7977$	0,9973
Fruto completo experimental	Sin tratamiento	20 < T < 80 °C	$C_p = 8 \times 10^{-5} T^2 - 0,006 T + 1,6429$	1,0000
	Secado convección	20 < T < 80 °C	$C_p = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0,0157 T + 1,5432$	0,9982
	Secado al vacío	20 < T < 80 °C	$C_p = -3 \times 10^{-5} T^2 + 0,011 T + 1,6755$	0,9997
	Liofilización	20 < T < 80 °C	$C_p = 3 \times 10^{-5} T^2 + 0,0071 T + 1,7341$	0,9998
Fruto completo calculado	Sin tratamiento	20 < T < 80 °C	$C_p = 5 \times 10^{-6} T^3 - 0,0008 T^2 + 0,0442 T + 1,5823$	1,0000
	Secado convección	20 < T < 80 °C	$C_p = 2 \times 10^{-5} T^2 + 0,0097 T + 1,5098$	0,9998
	Secado al vacío	20 < T < 80 °C	$C_p = 2 \times 10^{-5} T^2 + 0,0104 T + 1,4377$	1,0000
	Liofilización	20 < T < 80 °C	$C_p = -6 \times 10^{-5} T^2 + 0,0164 T + 1,7735$	0,9977

9.4. Graficas de Calor específico de Semillas, Pulpa + piel y Fruto completo del maqui entre los 20 – 80 °C.

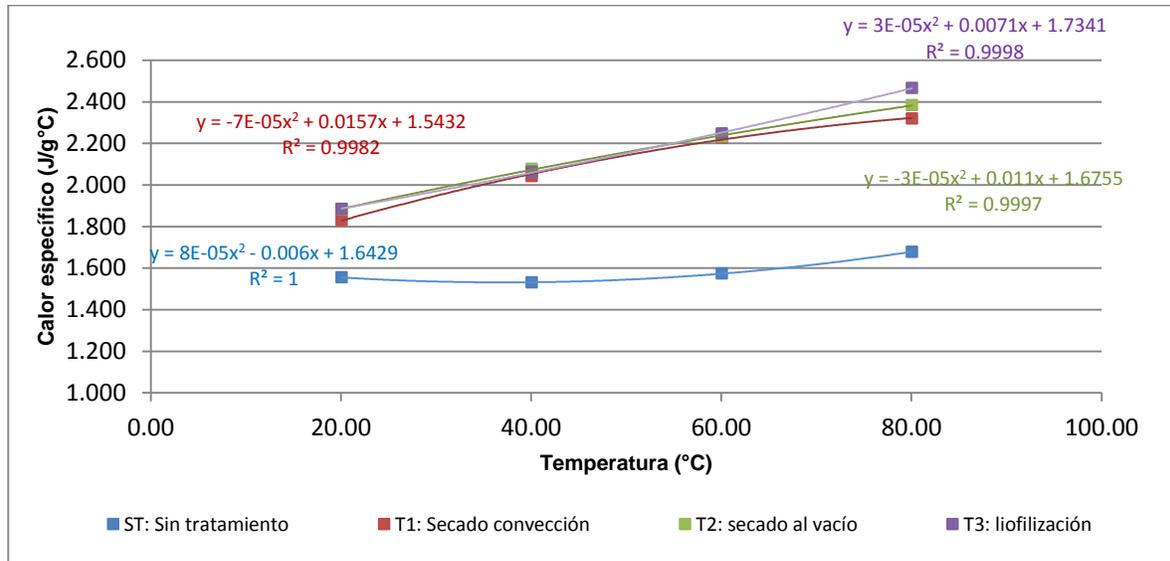
9.4.1. Calor específico de Semillas de Maqui en función de temperatura para los distintos tratamientos



9.4.2. Calor específico de pulpa + piel de Maqui en función de temperatura para los distintos tratamientos



9.4.3. Calor específico de fruto completo en función de temperatura para los distintos tratamientos.



9.5. Análisis estadísticos de los datos obtenidos para las distintas propiedades termofísicas.

9.5.1. Tabla ANOVA para Humedades base seca por muestra

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Tratamiento	0,943783	3	0,314594	229,25	0,0000
B: Sección del fruto	0,0859703	2	0,0429852	31,32	0,0000
RESIDUOS	0,0247005	18	0,00137225		
TOTAL (CORREGIDO)	1,05445	23			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

9.5.1.1. Prueba de Múltiples Rangos para Humedades base seca por muestras

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Tratamiento	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
1	6	0,117333	0,0151231	x
2	6	0,128333	0,0151231	x
3	6	0,129333	0,0151231	x
4	6	0,582833	0,0151231	x

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-0,011	0,0604702
1 - 3		-0,012	0,0604702
1 - 4	*	-0,4655	0,0604702
2 - 3		-0,001	0,0604702

2 - 4	*	-0,4545	0,0604702
3 - 4	*	-0,4535	0,0604702

* indica una diferencia significativa.

9.5.2. Tabla ANOVA para Puntos de Cristalización y Fusión por sección de muestras

sin tratamiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Evento térmico	156,586	1	156,586	24,49	0,0002
B:Sección	98,0311	2	49,0155	7,67	0,0056
RESIDUOS	89,5242	14	6,39459		
TOTAL (CORREGIDO)	344,141	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

9.5.2.1. Prueba de Múltiples Rangos para Puntos de Cristalización y Fusión por evento térmico

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Evento térmico	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
CR	9	-16,69	0,842917	X
FU	9	-10,7911	0,842917	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
CR - FU	*	-5,89889	2,55673

* indica una diferencia significativa.

9.5.2.2. Prueba de Múltiples Rangos para Puntos de Cristalización y Fusión por sección

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Sección	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
C	6	-16,5433	1,03236	X
A	6	-13,8483	1,03236	XX
B	6	-10,83	1,03236	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
A - B		-3,01833	3,83582
A - C		2,695	3,83582
B - C	*	5,71333	3,83582

* indica una diferencia significativa.

9.5.3. Tabla ANOVA para Calor latente por sección para cristalización y fusión de

muestras sin tratamiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Evento térmico	1,20487	1	1,20487	0,01	0,9277
B:Sección	5404,77	2	2702,38	19,12	0,0001

RESIDUOS	1978,48	14	141,32		
TOTAL (CORREGIDO)	7384,45	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

9.5.3.1. Prueba de Múltiples Rangos para Calor latente por sección para fusión y cristalización

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Sección	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
B	6	55,9657	4,85318	X
A	6	83,6193	4,85318	X
C	6	97,6788	4,85318	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
A - B	*	27,6537	18,0324
A - C		-14,0595	18,0324
B - C	*	-41,7132	18,0324

* indica una diferencia significativa.

9.5.4. Tabla ANOVA para Porcentaje de Agua no congelada por sección para fusión y cristalización de muestras sin tratamiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Evento térmico	0,077089	1	0,077089	0,03	0,8604
B:Sección	110,494	2	55,2469	22,99	0,0000
RESIDUOS	33,6433	14	2,40309		
TOTAL (CORREGIDO)	144,214	17			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

9.5.4.1. Prueba de Múltiples Rangos para Porcentaje de Agua no congelada

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Sección	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
B	6	4,15559	0,632863	X
A	6	7,73128	0,632863	X
C	6	10,1901	0,632863	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
A - B	*	3,57569	2,35146
A - C	*	-2,45883	2,35146
B - C	*	-6,03452	2,35146

* indica una diferencia significativa.

9.5.5. Tabla ANOVA para Temperatura de Transición vítrea por sección y por tratamiento

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Sección	9,21022	2	4,60511	0,23	0,8024

B:Tratamiento	1176,51	3	392,171	19,45	0,0017
RESIDUOS	120,957	6	20,1594		
TOTAL (CORREGIDO)	1306,68	11			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

9.5.5.1. Prueba de Múltiples Rangos para Temperatura de Transición vítrea

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Tratamiento	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
1	3	34,0433	2,59226	x
2	3	36,4467	2,59226	x
3	3	40,9967	2,59226	x
4	3	59,29	2,59226	x

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-2,40333	12,6488
1 - 3		-6,95333	12,6488
1 - 4	*	-25,2467	12,6488
2 - 3		-4,55	12,6488
2 - 4	*	-22,8433	12,6488
3 - 4	*	-18,2933	12,6488

* indica una diferencia significativa.

9.6. Tablas análisis estadísticos.

9.6.1. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico del fruto completo sin tratamiento.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,0380447	3	0,0126816	0,72	0,5682
Intra grupos	0,141169	8	0,0176462		
Total (Corr.)	0,179214	11			

9.6.2. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico del fruto completo con tratamiento de secado por aire convectivo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,418262	3	0,139421	28,44	0,0001
Intra grupos	0,039224	8	0,004903		
Total (Corr.)	0,457486	11			

9.6.2.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Temperatura	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	1,83233	x
40	3	2,043	x
60	3	2,22867	x

80	3	2,31933	X
----	---	---------	---

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
20 - 40	*	-0,210667	0,18302
20 - 60	*	-0,396333	0,18302
20 - 80	*	-0,487	0,18302
40 - 60	*	-0,185667	0,18302
40 - 80	*	-0,276333	0,18302
60 - 80		-0,0906667	0,18302

* indica una diferencia significativa.

9.6.3. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico del fruto completo con tratamiento de secado al vacío

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,412926	3	0,137642	0,70	0,5785
Intra grupos	1,57534	8	0,196918		
Total (Corr.)	1,98827	11			

9.6.4. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico del fruto completo liofilizado

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,559713	3	0,186571	14,39	0,0014
Intra grupos	0,103741	8	0,0129677		
Total (Corr.)	0,663454	11			

9.6.4.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Temperatura	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	1,88533	X
40	3	2,06367	XX
60	3	2,248	XX
80	3	2,467	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
20 - 40		-0,178333	0,297646
20 - 60	*	-0,362667	0,297646
20 - 80	*	-0,581667	0,297646
40 - 60		-0,184333	0,297646
40 - 80	*	-0,403333	0,297646
60 - 80		-0,219	0,297646

* indica una diferencia significativa.

9.6.5. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico del fruto completo a 20°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,224538	3	0,074846	1,50	0,2872
Intra grupos	0,399493	8	0,0499366		
Total (Corr.)	0,624031	11			

9.6.6. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico del fruto completo a 40°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,63332	3	0,211107	3,72	0,0609
Intra grupos	0,45366	8	0,0567075		
Total (Corr.)	1,08698	11			

9.6.7. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico del fruto completo a 60°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,892242	3	0,297414	4,89	0,0324
Intra grupos	0,486893	8	0,0608616		
Total (Corr.)	1,37913	11			

9.6.7.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Tratamiento

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
ST	3	1,574	X
T1	3	2,043	XX
T2	3	2,23467	X
T3	3	2,248	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
ST - T1		-0,469	0,644823
ST - T2	*	-0,660667	0,644823
ST - T3	*	-0,674	0,644823
T1 - T2		-0,191667	0,644823
T1 - T3		-0,205	0,644823
T2 - T3		-0,0133333	0,644823

* indica una diferencia significativa.

9.6.8. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico del fruto completo a 80°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	1,17065	3	0,390218	6,12	0,0182
Intra grupos	0,510339	8	0,0637923		
Total (Corr.)	1,68099	11			

9.6.8.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Tratamiento

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Tratamiento</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
ST	3	1,679	X
T1	3	2,31933	XX
T2	3	2,384	X
T3	3	2,467	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
ST - T1		-0,640333	0,660166
ST - T2	*	-0,705	0,660166
ST - T3	*	-0,788	0,660166
T1 - T2		-0,0646667	0,660166
T1 - T3		-0,147667	0,660166
T2 - T3		-0,083	0,660166

* indica una diferencia significativa.

9.6.9. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico calculado del fruto completo sin tratamiento.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,232203	3	0,077401	1,56	0,2722
Intra grupos	0,396022	8	0,0495028		
Total (Corr.)	0,628225	11			

9.6.10. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico calculado del fruto completo sometido a secado por convección (T1)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,818023	3	0,272674	16,20	0,0009
Intra grupos	0,134637	8	0,0168297		
Total (Corr.)	0,952661	11			

9.6.10.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
--------------------	--------------	--------------	--------------------------

20	3	1,714	X
40	3	1,92533	XX
60	3	2,16833	XX
80	3	2,411	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
20 - 40		-0,211333	0,339083
20 - 60	*	-0,454333	0,339083
20 - 80	*	-0,697	0,339083
40 - 60		-0,243	0,339083
40 - 80	*	-0,485667	0,339083
60 - 80		-0,242667	0,339083

* indica una diferencia significativa.

9.6.11. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico calculado del fruto completo sometido a secado por convección

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,865444	3	0,288481	3,55	0,0676
Intra grupos	0,650629	8	0,0813286		
Total (Corr.)	1,51607	11			

9.6.12. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico calculado del fruto completo sometido a secado por convección

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,641228	3	0,213743	2,26	0,1589
Intra grupos	0,757405	8	0,0946756		
Total (Corr.)	1,39863	11			

9.6.13. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico calculado del fruto completo a 20°C

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0,623094	3	0,207698	6,01	0,0190
Intra grupos	0,276275	8	0,0345343		
Total (Corr.)	0,899369	11			

9.6.13.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por tratamiento

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

tratamiento	Casos	Media	Grupos Homogéneos
t2	3	1,653	X
t1	3	1,714	XX
t3	3	2,08267	XX
st	3	2,181	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
st - t1		0,467	0,485729
st - t2	*	0,528	0,485729
st - t3		0,0983333	0,485729
t1 - t2		0,061	0,485729
t1 - t3		-0,368667	0,485729
t2 - t3		-0,429667	0,485729

* indica una diferencia significativa.

9.6.14. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico calculado del fruto completo a 40°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,60115	3	0,200383	3,85	0,0567
Intra grupos	0,416841	8	0,0521051		
Total (Corr.)	1,01799	11			

9.6.15. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico calculado del fruto completo a 60°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,381445	3	0,127148	1,90	0,2080
Intra grupos	0,53515	8	0,0668937		
Total (Corr.)	0,916595	11			

9.6.16. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico calculado del fruto completo a 80°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,192389	3	0,0641296	0,72	0,5664
Intra grupos	0,710427	8	0,0888034		
Total (Corr.)	0,902816	11			

9.6.17. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección semilla a 20°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,778498	3	0,259499	2,44	0,1397
Intra grupos	0,852348	8	0,106543		
Total (Corr.)	1,63085	11			

9.6.18. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección semilla a 40°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
---------------	--------------------------	-----------	-----------------------	----------------	----------------

Entre grupos	0,848137	3	0,282712	2,40	0,1437
Intra grupos	0,944053	8	0,118007		
Total (Corr.)	1,79219	11			

9.6.19. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección semilla a 60°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,894719	3	0,29824	2,39	0,1440
Intra grupos	0,996915	8	0,124614		
Total (Corr.)	1,89163	11			

9.6.20. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección semilla a 80°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,686983	3	0,228994	1,73	0,2383
Intra grupos	1,06009	8	0,132512		
Total (Corr.)	1,74708	11			

9.6.21. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección pulpa + piel a 20°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,426249	3	0,142083	3,97	0,0528
Intra grupos	0,286388	8	0,0357985		
Total (Corr.)	0,712637	11			

9.6.22. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección pulpa +piel a 40°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,401685	3	0,133895	1,90	0,2081
Intra grupos	0,563839	8	0,0704799		
Total (Corr.)	0,965524	11			

9.6.23. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección pulpa + piel a 60°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,068802	3	0,022934	0,18	0,9083
Intra grupos	1,03076	8	0,128845		
Total (Corr.)	1,09956	11			

9.6.24. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto del tratamiento en Calor específico de la sección pulpa + piel a 80°C

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,010776	3	0,003592	0,02	0,9970
Intra grupos	1,77635	8	0,222044		
Total (Corr.)	1,78713	11			

9.6.25. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección semilla sin tratamiento de secado

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,264756	3	0,0882519	0,29	0,8297
Intra grupos	2,4118	8	0,301475		
Total (Corr.)	2,67655	11			

9.6.26. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección semilla con tratamiento de secado por aire convectivo

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,429494	3	0,143165	9,40	0,0053
Intra grupos	0,121855	8	0,0152319		
Total (Corr.)	0,551349	11			

9.6.26.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
20	3	1,47867	X
40	3	1,651	XX
60	3	1,82933	XX
80	3	1,983	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
20 - 40		-0,172333	0,322586
20 - 60	*	-0,350667	0,322586
20 - 80	*	-0,504333	0,322586
40 - 60		-0,178333	0,322586
40 - 80	*	-0,332	0,322586
60 - 80		-0,153667	0,322586

* indica una diferencia significativa.

9.6.27. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección semilla con tratamiento de secado por vacío

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,506428	3	0,168809	41,19	0,0000
Intra grupos	0,0327893	8	0,00409867		
Total (Corr.)	0,539218	11			

9.6.27.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

<i>Temperatura</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
20	3	1,33967	X
40	3	1,499	X
60	3	1,672	X
80	3	1,89267	X

<i>Contraste</i>	<i>Sig.</i>	<i>Diferencia</i>	<i>+/- Límites</i>
20 - 40		-0,159333	0,167336
20 - 60	*	-0,332333	0,167336
20 - 80	*	-0,553	0,167336
40 - 60	*	-0,173	0,167336
40 - 80	*	-0,393667	0,167336
60 - 80	*	-0,220667	0,167336

* indica una diferencia significativa.

9.6.28. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección semilla liofilizada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,461996	3	0,153999	0,96	0,4582
Intra grupos	1,28697	8	0,160871		
Total (Corr.)	1,74896	11			

9.6.29. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección pulpa/piel sin tratamiento de secado

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,236706	3	0,078902	4,78	0,0341
Intra grupos	0,131916	8	0,0164895		
Total (Corr.)	0,368622	11			

9.6.29.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Temperatura	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	2,393	X
60	3	2,632	XX
40	3	2,643	XX
80	3	2,784	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
20 - 40		-0,25	0,335639
20 - 60		-0,239	0,335639
20 - 80	*	-0,391	0,335639
40 - 60		0,011	0,335639
40 - 80		-0,141	0,335639
60 - 80		-0,152	0,335639

* indica una diferencia significativa.

9.6.30. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor

específico de sección pulpa + piel con tratamiento de secado por aire convectivo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,24138	3	0,413793	8,71	0,0067
Intra grupos	0,380155	8	0,0475193		
Total (Corr.)	1,62153	11			

9.6.30.1. Pruebas de Múltiple Rangos para Cp por Temperatura

Método: 95,0 porcentaje Tukey HSD

Temperatura	Casos	Media	Grupos Homogéneos
20	3	1,90967	X
40	3	2,154	X
60	3	2,451	XX
80	3	2,768	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
20 - 40		-0,244333	0,569776
20 - 60		-0,541333	0,569776
20 - 80	*	-0,858333	0,569776
40 - 60		-0,297	0,569776
40 - 80	*	-0,614	0,569776
60 - 80		-0,317	0,569776

* indica una diferencia significativa.

9.6.31. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor

específico de sección pulpa/piel con tratamiento de secado por vacío

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	1,31929	3	0,439762	1,34	0,3274
Intra grupos	2,62033	8	0,327541		
Total (Corr.)	3,93962	11			

9.6.32. Tabla ANOVA simple para evaluar el efecto de la temperatura en Calor específico de sección pulpa + piel liofilizada

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	0,762592	3	0,254197	3,87	0,0558
Intra grupos	0,524943	8	0,0656179		
Total (Corr.)	1,28753	11			