

Salomé Ciudad Hidalgo

# Aplicación de ultrasonidos al cocinado de alimentos

Departamento  
Producción Animal y Ciencia de los Alimentos

Director/es  
Raso Pueyo, Javier  
Álvarez Lanzarote, Ignacio

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS AL COCINADO  
DE ALIMENTOS**

Autor

**Salomé Ciudad Hidalgo**

Director/es

Raso Pueyo, Javier  
Álvarez Lanzarote, Ignacio

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Producción Animal y Ciencia de los Alimentos

2018







**Universidad  
Zaragoza**

**FACULTAD DE VETERINARIA**

DEPARTAMENTO DE PRODUCCIÓN ANIMAL Y CIENCIA DE LOS  
ALIMENTOS

*Aplicación de ultrasonidos en el  
cocinado de alimentos*

Memoria para optar al grado de Doctor por la Universidad de  
Zaragoza presentada por:

**Salomé Ciudad Hidalgo**

Directores:

Dr. Javier Raso Pueyo

Dr. Ignacio Álvarez Lanzarote

2018



La realización de la presente Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la financiación de BSH. Electrodomésticos España S.A. con el Proyecto 2014/0349: “Placas de cocción globales de alta seguridad y bajo impacto ambiental”. EFESO. GRUPO 9 - CIENCIA DE LOS ALIMENTOS. RTC-2014-1847-6.



## **Agradecimientos**

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores de Tesis, los Drs. Javier Raso e Ignacio Álvarez, por vuestra inestimable ayuda y dedicación. Gracias por lo que he aprendido durante estos años, vuestros consejos y vuestra total disponibilidad. Gracias Nacho por tu implicación y entusiasmo con el proyecto y, sobre todo, gracias por tu paciencia. Me animaste cuando había dificultades y siempre me felicitaste cuando conseguíamos un avance, por pequeño que fuera. Me siento muy afortunada por haberos tenido a los dos como tutores.

Quiero agradecer a BSH Electrodomésticos España S.A. el haberme dado esta oportunidad y por la financiación de la línea de investigación dentro de la cual se enmarca esta Tesis Doctoral. Gracias al Dr. Jorge Mir por el apoyo y seguimiento en la consecución de los objetivos.

También quisiera agradecer su apoyo a todos los profesores del departamento y, especialmente, a los profesores del grupo de Nuevas Tecnologías. Gracias por vuestra cercanía y por mostrar siempre interés, tanto académica como personalmente. Ha sido un placer conocerlos y trabajar aquí.

Agradezco al Servicio de instrumentación electrónica de la Universidad de Zaragoza el desarrollo de los equipos de control y el programa informático que tanto han facilitado este trabajo. En especial, gracias a Chema, por todo tu tiempo intentando despejar mis dudas electrónicas, que eran muchas, por las reparaciones y porque ahora atisbo la complejidad de la tarea que te pedimos.

Gracias al Dr. Ángel Ignacio Negueruela y a Concha Urzola, por vuestra gentileza, tiempo y ayuda en los estudios del color y en el análisis de imagen.

Gracias a Antonio, Ana y Lourdes por estar siempre ahí, que ha sido mucho porque he pasado bastante tiempo en la Planta Piloto.

Quiero agradecer a Presen y a Inma su amabilidad y ayuda con todas las cuestiones burocráticas. Gracias a mi vecina de cocina, Carmen, sobre todo por tu alegría contagiosa y por las charlas, que han hecho el trabajo más ameno.

Muchas gracias a todos mis compañeros, de vegetales, de leche, de carne y de tecno. Me llevo muy buenos recuerdos. Gracias a mis compañeros de laboratorio, que han sido muchos estos años, en especial a María M., Virginia, Make, Elisa L., Dani, Juanma,

Guillermo, Adriana, Diana, Carlota, Elisa P., Marcos y Silvia. También, por supuesto, a mis compis de Máster Santi, Selene y Cris. Vuestra ausencia ha sido más llevadera por las estancias. Gracias Santi por iniciarme en este maravilloso mundo de los ultrasonidos. Por la ayuda, por tan buen ambiente en el trabajo y por los ratos compartidos fuera de él, los cafés, las quedadas, los congresos y las excursiones, gracias a todos.

Ha habido muchas personas que durante este tiempo me han ayudado, quizá no desde el punto de vista científico, pero sí me han dado la fuerza sin la que no me hubiera sido posible llevar a cabo esta Tesis Doctoral. A todas ellas, gracias.

Gracias a mi familia “granaína”. Me siento feliz por haberos encontrado y porque, aún desperdigados por el mundo, seguimos siendo *Friends*. Gracias también a mis amigos estrellanos. El mejor pueblo tenía que tener la mejor gente.

A mis amigas, os agradezco infinito vuestros ánimos en esta época. Hemos compartido lo bueno y lo menos bueno, desde hace ya más de 30 años... No recuerdo ningún momento importante de mi vida sin vosotras y tampoco me imagino el futuro sin vuestra amistad.

Raúl, gracias por tu comprensión siempre y, más que nunca, este último año. Gracias por tu alegría y tu cariño, que tan importantes han sido en el día a día.

Gracias a mi familia, mis padres y mi hermana, por su amor y apoyo incondicional. Dedico a mis padres esta tesis, por todo, pero sobre todo por vuestra generosidad y por inculcarme que, con esfuerzo, podría lograr todo aquello que me propusiera.

## Resumen

La cocción es una operación culinaria que se sirve del calor para conseguir que los alimentos sean más digestibles y apetecibles, favoreciendo también su conservación. En general, para conseguir la mejor calidad organoléptica y nutritiva del alimento, es conveniente que el cocinado se lleve a cabo a la temperatura adecuada, según el producto, y que el calentamiento sea lo más rápido y uniforme posible. Los ultrasonidos son una tecnología ampliamente utilizada en la mejora de procesos que implican transferencia de energía y masa. Por tanto, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de los alimentos, podría ser una estrategia de interés a escala doméstica. Por otro lado, los Pulsos Eléctricos de Alto Voltaje (PEAV) son considerados una tecnología no térmica de procesado de los alimentos. Sin embargo, según el protocolo de aplicación de estos tratamientos, podría utilizarse como un nuevo sistema de calentamiento ultrarrápido y homogéneo en alimentos sólidos.

El objetivo de esta Tesis Doctoral fue evaluar las potenciales ventajas de los ultrasonidos en los procesos de transferencia de energía y de masa implicados en el cocinado doméstico de alimentos. Adicionalmente, se evaluó la tecnología de los PEAV en el calentamiento de alimentos sólidos.

En primer lugar, para la consecución del objetivo principal, se desarrollaron dos recipientes para la aplicación simultánea de ultrasonidos y calor en cocinas convencionales. Uno de los recipientes era apto para el cocinado a temperaturas de hasta 100 °C y el otro permitía cocinar con presión y a temperaturas superiores a 100 °C. La caracterización y las pruebas preliminares de ambos prototipos indicaron una mejora en la transferencia de calor y una mayor extracción de compuestos al agua de cocción al aplicar ultrasonidos durante el calentamiento de alimentos. A temperaturas de ebullición, el cocinado de pasta asistido con ultrasonidos redujo en un 20 % el tiempo de cocinado óptimo, al facilitar la gelatinización del almidón, sin afectar el contenido de almidón resistente y mejorando el color y la adhesividad del producto, frente al cocinado tradicional. La aplicación de ultrasonidos durante la preparación de té verde a distintas temperaturas, obtuvo infusiones con un mayor contenido en compuesto bioactivos como polifenoles, taninos, antocianos, aminoácidos y cafeína. El cocinado de garbanzos con ultrasonidos con presión y a 120 °C, consiguió una reducción del tiempo para alcanzar el punto óptimo de cocinado del 12 % respecto al proceso control. En la preparación de

emulsiones, la aplicación indirecta de ultrasonidos con agitación mecánica, permitió obtener mayonesas con mayor viscosidad para un mismo tiempo de procesado que el batido convencional. Por otro lado, mediante el calentamiento con PEAV se obtuvieron cilindros de patata con una textura similar y un mayor contenido en vitamina C que la cocción, pero en un tiempo de tratamiento un 98 % menor. Finalmente, según las estimaciones realizadas, tanto los procesos asistidos con ultrasonidos como el calentamiento mediante PEAV resultaron favorables desde el punto de vista energético, comparado con la alternativa tradicional.



# Índice



---

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Ultrasonidos: definición.....	3
1.2. Ultrasonidos: efectos físicos y químicos.....	7
1.2.1.Efectos físicos.....	7
1.2.2.Efectos químicos.....	12
1.2.3.Factores que afectan a la cavitación.....	14
1.3. Métodos de caracterización y medida de la intensidad del campo ultrasónico.....	16
1.3.1.Métodos primarios.....	17
1.3.1.1. Medida de la presión acústica.....	17
1.3.1.2. Calorimetría.....	18
1.3.2.Métodos secundarios.....	19
1.3.2.1. Medida de la erosión.....	19
1.3.2.2. Medidas químicas.....	21
1.3.2.3. Sonoluminiscencia.....	25
1.4. Sistemas de generación de ultrasonidos.....	27
1.4.1.Transductores.....	28
1.4.1.1. Magnetostricción.....	29
1.4.1.2. Piezoelectricidad.....	30
1.5. Equipos de ultrasonidos.....	34
1.6. Aplicaciones de los ultrasonidos.....	47
1.6.1.Aplicaciones de los ultrasonidos de baja potencia y alta frecuencia.....	47
1.7. Aplicaciones de los ultrasonidos de alta potencia y baja frecuencia.....	50
1.7.1.Formación de emulsiones.....	52
1.7.2.Extracción.....	57
1.7.3.Marinado y encurtido.....	66
1.7.4.Congelación.....	67
1.7.5.Descongelación.....	71
1.7.6.Secado y deshidratación.....	73
1.7.7.Inactivación de microorganismos y enzimas.....	78
1.7.8.Otras aplicaciones.....	84
1.7.8.1. Capacidad antiespumante y desgasificante.....	84
1.7.8.2. Filtración.....	86
1.7.8.3. Modificación de la textura.....	88
1.7.8.4. Modificación de la viscosidad.....	91
1.7.8.5. Limpieza.....	93
1.7.8.6. Corte de alimentos.....	95

1.8. Los ultrasonidos en el cocinado de alimentos.....	96
<b>2. Justificación y objetivos.....</b>	<b>101</b>
<b>3. Desarrollo de un recipiente para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos.....</b>	<b>107</b>
3.1. Introducción.....	109
3.2. Material y métodos.....	114
3.2.1. Medida de la presión acústica.....	114
3.2.2. Calorimetría.....	115
3.2.3. Medida de los efectos sonoquímicos.....	116
3.2.3.1. Dosimetría de KI.....	116
3.2.3.2. Potencial redox.....	116
3.2.4. Medida de la erosión con papel de aluminio.....	117
3.3. Desarrollo de la U-Pot I.....	118
3.3.1. Selección del tipo de transductor y generador de ultrasonidos.....	122
3.3.2. Unión de los transductores al recipiente.....	124
3.4. Caracterización de la U-Pot I.....	132
3.5. Desarrollo de la U-Pot II.....	137
3.6. Desarrollo de la U-Pot III para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos....	141
3.6.1. Caracterización de la U-Pot III.....	145
3.6.1.1. Calorimetría.....	145
3.6.1.2. Presión acústica.....	149
3.6.1.3. Medida de los efectos sonoquímicos.....	155
3.6.1.4. Medida de la erosión generada con papel de aluminio.....	159
3.6.2. Evaluación del efecto de la aplicación de ultrasonidos con el prototipo U-Pot III en la transferencia de masa y de energía en el cocinado de alimentos.....	163
3.6.2.1. Efectos en la transferencia de masa.....	165
3.6.2.2. Efectos en la transferencia de energía.....	165
3.7. Desarrollo de la U-Pot IV para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos a sobrepresión.....	168
3.7.1. Caracterización de la U-Pot IV.....	172
3.7.1.1. Calorimetría.....	172
3.7.1.2. Presión acústica.....	175
3.7.1.3. Medida de los efectos sonoquímicos: potencial redox.....	177
3.7.1.4. Medida de la erosión con papel de aluminio.....	178

---

3.7.2. Evaluación del efecto de la aplicación de ultrasonidos con el prototipo U-Pot IV en la transferencia de masa y energía en el cocinado de alimentos.....	181
3.8. Conclusiones.....	188
<b>4. Cocinado de pasta asistido con ultrasonidos.....</b>	<b>189</b>
4.1. Introducción.....	191
4.2. Material y métodos.....	198
4.2.1. Material y metodología experimental.....	198
4.2.1.1. Material.....	198
4.2.1.2. Cocinado de la pasta.....	198
4.2.1.3. Diseño experimental.....	198
4.2.2. Metodología analítica.....	200
4.2.2.1. Textura.....	200
4.2.2.2. Color.....	201
4.2.2.3. Ganancia de peso de la pasta.....	201
4.2.2.4. Humedad.....	202
4.2.2.5. Turbidez del agua de cocción.....	202
4.2.2.6. Conductividad eléctrica del agua de cocción.....	202
4.2.2.7. Análisis de imagen para la determinación del porcentaje de almidón gelatinizado.....	202
4.2.3. Análisis de parámetros relacionados con el valor nutricional de la pasta.....	203
4.2.3.1. Contenido de almidón total en el agua de cocción.....	203
4.2.3.2. Contenido de almidón resistente en la pasta.....	204
4.2.4. Tratamiento estadístico de los resultados.....	205
4.3. Resultados y discusión.....	206
4.3.1. Evaluación del cocinado de pasta en campo ultrasónico.....	206
4.3.2. Efectos de los ultrasonidos en la transferencia de energía en el cocinado de pasta.....	210
4.3.3. Efectos de los ultrasonidos en la transferencia de masa en el cocinado de la pasta.....	215
4.3.4. Efectos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado en la calidad nutricional de la pasta.....	219
4.3.5. Efectos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado en la calidad sensorial de la pasta.....	223
4.3.6. Optimización del cocinado de pasta con ultrasonidos.....	226
4.3.6.1. Reducción del consumo energético asociado al funcionamiento de la olla de ultrasonidos.....	227

4.3.6.2.	Optimización de la exposición de la pasta a los ultrasonidos.....	240
4.3.6.3.	Modificación de la proporción agua/pasta para la optimización del cocinado con ultrasonidos.....	245
4.4.	Conclusiones.....	250
<b>5.</b>	<b>Infusión asistida con ultrasonidos para la preparación de té verde.....</b>	<b>253</b>
5.1.	Introducción.....	255
5.2.	Material y métodos.....	265
5.2.1.	Materiales.....	265
5.2.2.	Elaboración del té.....	265
5.2.3.	Determinaciones espectrofotométricas.....	265
5.2.3.1.	Compuestos fenólicos totales.....	266
5.2.3.2.	Taninos totales.....	266
5.2.3.3.	Antocianos totales.....	266
5.2.4.	Conductividad eléctrica.....	267
5.2.5.	Turbidez.....	267
5.2.6.	Concentración de proteína.....	267
5.2.7.	Determinación de catequinas y cafeína por HPLC.....	268
5.2.8.	Medida de la capacidad antioxidante.....	269
5.2.9.	Tratamiento estadístico de los resultados.....	270
5.3.	Resultados y discusión.....	270
5.3.1.	Compuestos fenólicos totales.....	270
5.3.2.	Taninos.....	273
5.3.3.	Antocianos.....	276
5.3.4.	Optimización del proceso de extracción de compuestos del té verde.....	279
5.3.5.	Conductividad, turbidez y contenido en proteína.....	285
5.3.6.	Catequinas y cafeína.....	288
5.3.7.	Actividad antioxidante.....	290
5.4.	Conclusiones.....	291
<b>6.</b>	<b>Cocinado de garbanzos con ultrasonidos y presión.....</b>	<b>293</b>
6.1.	Introducción.....	295
6.2.	Material y métodos.....	304
6.2.1.	Material y metodología experimental.....	304
6.2.1.1.	Material.....	304
6.2.1.2.	Equipos de ultrasonidos.....	304

---

6.2.1.3.	Rehidratación de garbanzos asistida con ultrasonidos.....	306
6.2.1.4.	Cocinado de garbanzos con ultrasonidos y presión.....	307
6.2.2.	Metodología analítica.....	307
6.2.2.1.	Ganancia de peso de los garbanzos.....	307
6.2.2.2.	Humedad total, interna y externa de los garbanzos.....	308
6.2.2.3.	Textura de los garbanzos cocinados.....	309
6.2.2.4.	Conductividad del agua.....	309
6.2.2.5.	Turbidez del agua.....	309
6.2.2.6.	Liberación de saponinas.....	310
6.2.2.7.	Pérdidas por cocinado y grado de eliminación de la cubierta de los granos.....	310
6.2.3.	Tratamiento estadístico de los resultados.....	310
6.3.	Resultados y discusión.....	311
6.3.1.	Rehidratación de garbanzos asistida con ultrasonidos.....	312
6.3.1.1.	Evolución del peso y cinética de rehidratación.....	312
6.3.1.2.	Humedad total, interna y externa de los garbanzos rehidratados.....	317
6.3.1.3.	Conductividad eléctrica del agua de rehidratación.....	317
6.3.1.4.	Liberación de saponinas en el agua de rehidratación.....	317
6.3.2.	Cocinado con presión de garbanzos rehidratados con ultrasonidos.....	320
6.3.3.	Cocinado con presión y ultrasonidos de garbanzos no rehidratados.....	324
6.3.3.1.	Textura de los garbanzos.....	324
6.3.3.2.	Humedad total, interna y externa de los garbanzos cocinados.....	332
6.3.3.3.	Conductividad eléctrica y turbidez del agua de cocción.....	338
6.3.3.4.	Liberación de saponinas en el agua de cocción.....	339
6.3.3.5.	Pérdidas por cocinado y grado de eliminación de la cubierta de los granos.....	340
6.4.	Conclusiones.....	342
<b>7.</b>	<b>Preparación de emulsiones huevo-aceite (mayonesa) mediante batido asistido con ultrasonidos.....</b>	<b>345</b>
7.1.	Introducción.....	347
7.2.	Material y métodos.....	352
7.2.1.	Matrices utilizadas.....	352
7.2.2.	Equipamiento empleado para la preparación de las emulsiones.....	352
7.2.3.	Metodología analítica.....	353
7.2.3.1.	Capacidad emulsionante.....	353
7.2.3.2.	Viscosidad.....	354

7.2.3.3.	Reología.....	355
7.2.3.4.	Índice de peróxido.....	355
7.2.3.5.	Estudio de la microestructura de las emulsiones.....	355
7.2.3.6.	Medida del tamaño de partícula.....	356
7.3.	Resultados y discusión.....	356
7.4.	Conclusiones.....	369
<b>8.</b>	<b>Evaluación de la capacidad de calentamiento de alimentos sólidos mediante pulsos eléctricos de alto voltaje (PEAV).....</b>	<b>371</b>
8.1.	Introducción.....	373
8.1.1.	Pulsos eléctricos de alto voltaje.....	373
8.1.2.	Mecanismo de acción.....	374
8.1.3.	Los PEAV en la industria alimentaria.....	375
8.1.4.	Parámetros de los PEAV.....	376
8.1.5.	Generación de los PEAV.....	377
8.1.6.	Calentamiento por PEAV.....	378
8.2.	Material y métodos.....	380
8.2.1.	Tratamientos térmicos.....	380
8.2.2.	Análisis de textura.....	383
8.2.3.	Determinación del contenido en vitamina C.....	383
8.2.4.	Medida de la conductividad de la patata.....	384
8.3.	Resultados y discusión.....	384
8.3.1.	Efecto del cocinado tradicional sobre los parámetros de referencia en la patata	
8.3.2.	Caracterización del calentamiento de patata mediante PEAV y comparación con el cocinado tradicional.....	387
8.4.	Conclusiones.....	392
<b>9.</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>393</b>
<b>10.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>397</b>



# 1. Introducción



### 1.1.Ultrasonidos: definición

El sonido es una onda mecánica longitudinal que se propaga a través del aire, el agua y otros medios materiales, generando variaciones de presión que provocan la vibración de las partículas del medio. Las partículas se desplazan en progresión y regresión, como un movimiento armónico simple en torno a su posición de equilibrio y este movimiento se transmite de unas partículas a otras, lo que resulta en la propagación de la onda. Solo las ondas de sonido de frecuencias entre aproximadamente 20 Hz y 20 kHz pueden ser interpretadas como sonido por el cerebro humano. La frecuencia mínima no se ha fijado con precisión ya que depende del mecanismo de audición del hombre y no de cambios notables en las propiedades de las ondas sonoras. Los **ultrasonidos** se encuentran por encima de dicha región audible del espectro del sonido. El espectro ultrasónico, puede ser a su vez dividido en dos zonas (Fig. 1.1): la de los ultrasonidos de baja frecuencia o de alta intensidad comprendida entre los 20 kHz y 1 MHz, y la de alta frecuencia o baja intensidad, por encima de 1 MHz (Kentish y Ashokkumar, 2011).

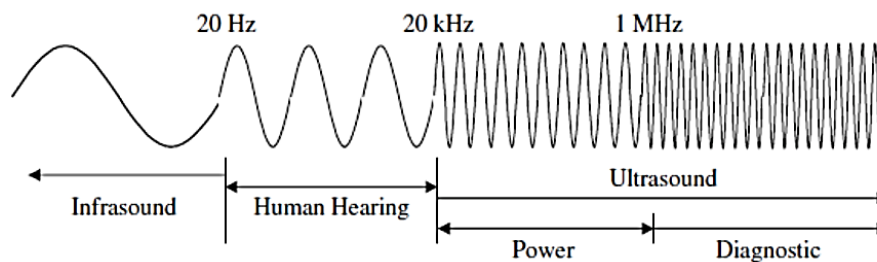
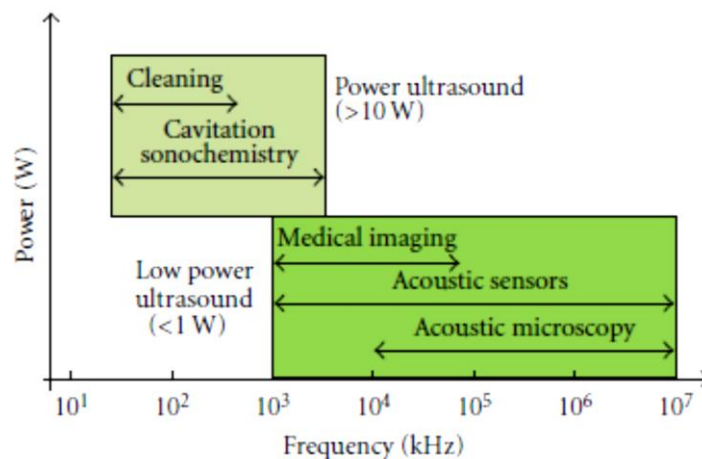


Figura 1. 1. Espectro del sonido (Feng *et al.*, 2011).

Dependiendo de la frecuencia y la intensidad, las aplicaciones de los ultrasonidos son muy variadas (Fig.1.2). Así, los ultrasonidos de alta frecuencia (a partir de 100 kHz o 1 MHz, dependiendo de la fuente) suelen aplicarse a baja intensidad, por debajo de  $1 \text{ W/cm}^2$ , en el análisis y control de calidad no destructivo de materiales y el tratamiento y diagnóstico por imagen en medicina. En el caso de los ultrasonidos de baja frecuencia, de 20 a 100 kHz, e intensidades superiores a  $1 \text{ W/cm}^2$ , son capaces de inducir cambios en el material o el proceso al que se aplican. Al tener diversos efectos, los ultrasonidos de baja frecuencia son empleados en la industria alimentaria en variedad de procesos como en limpieza, inactivación de microorganismos, desgasificación, atomización, homogenización y emulsionado, secado y deshidratación, extracción y en la mejora de

múltiples reacciones químicas (Awad *et al.*, 2012; Legay *et al.*, 2011). En este trabajo, son los ultrasonidos de alta potencia los que van a utilizarse.



**Figura 1.2.** Aplicaciones de los ultrasonidos según su frecuencia e intensidad (Legay *et al.*, 2011).

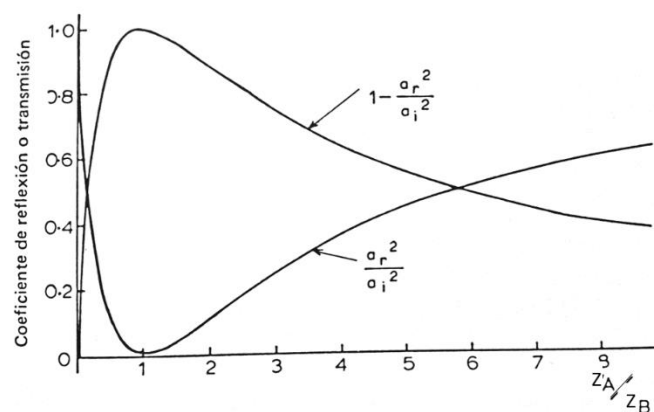
Los ultrasonidos, al tratarse de ondas sonoras, se caracterizan por varios parámetros, entre los que destacan principalmente la frecuencia, la velocidad acústica, la longitud de onda, la amplitud, la intensidad acústica y la potencia acústica.

- La **frecuencia** ( $f$ , kHz), se define como el número de ciclos o vibraciones que una onda completa por unidad de tiempo. El inverso de la frecuencia, denominado periodo, es el tiempo necesario para que una onda complete un ciclo.
- La **velocidad acústica** ( $c$ , m/s) es la velocidad de propagación de una onda. Es característica del medio de propagación y, en general, puede considerarse constante para un medio determinado, aunque puede verse afectada por la temperatura y la presión.
- La **longitud de onda** ( $\lambda$ , m), se define como la distancia entre dos planos en que las partículas se encuentran en el mismo estado de vibración. Se puede determinar a partir de la velocidad acústica y la frecuencia.
- La **amplitud de onda** es el máximo desplazamiento de la partícula desde la posición de equilibrio. Relacionado con este parámetro, se define la amplitud de presión, que es la diferencia máxima entre la presión originada por la onda y la presión normal.
- La **potencia acústica** ( $P$ , W) es la energía total irradiada por la fuente de ultrasonidos por unidad de tiempo.

- La **intensidad acústica** ( $I$ ,  $\text{W}/\text{m}^2$ ), es definida como la energía transmitida por unidad de tiempo a través de una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda, o potencia por unidad de área (Bermúdez-Aguirre *et al.*, 2011). Cuando los ultrasonidos se aplican en un medio líquido, en lugar de la potencia o la intensidad acústica algunos autores utilizan la densidad acústica, que es un parámetro que tiene en cuenta la intensidad aplicada sobre una cantidad determinada de producto o líquido. Se expresa en  $\text{W}/\text{kg}$  o en  $\text{W}/\text{L}$  (De Gennaro *et al.*, 1999; Shanmugam y Ashokkumar, 2017).

Otras características de los ultrasonidos, relativas a su propagación en un medio e importantes en su aplicación, son la impedancia acústica y la atenuación.

- La **impedancia acústica** ( $Z$ ,  $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  o rayl) es el cociente entre la presión acústica y la velocidad de vibración de las partículas. La impedancia de un determinado medio de propagación puede calcularse mediante el producto de su densidad por la velocidad del ultrasonido en dicho material (Povey y Mason, 1998). La validez de las leyes de la reflexión y refracción para el sonido fue establecida por Lord Rayleigh (1877-78). Esto significa que, si una onda ultrasónica viaja por un medio A impedancia acústica  $Z_A$  y llega al límite con un segundo medio B de impedancia acústica muy diferente,  $Z_B$ , la energía será en gran medida reflejada. Si las impedancias de los dos medios son casi iguales y su cociente es prácticamente 1, casi toda la energía será transmitida y muy poca reflejada (Cracknell, 1983).



**Figura 1.3.** Coeficientes de reflexión ( $a_r^2/a_i^2$ ) y transmisión ( $1 - a_r^2/a_i^2$ ) en función de la relación entre la impedancia de los medios A y B ( $Z_A/Z_B$ );  $a_r$  es la intensidad de la onda reflejada y  $a_i$  la intensidad de la onda incidente.

Para obtener la transmisión máxima (Fig. 1.3), el valor de  $a_r$ , intensidad de la onda reflejada, debería ser lo más pequeño posible, lo que ocurre cuando  $Z_A$  y  $Z_B$  son

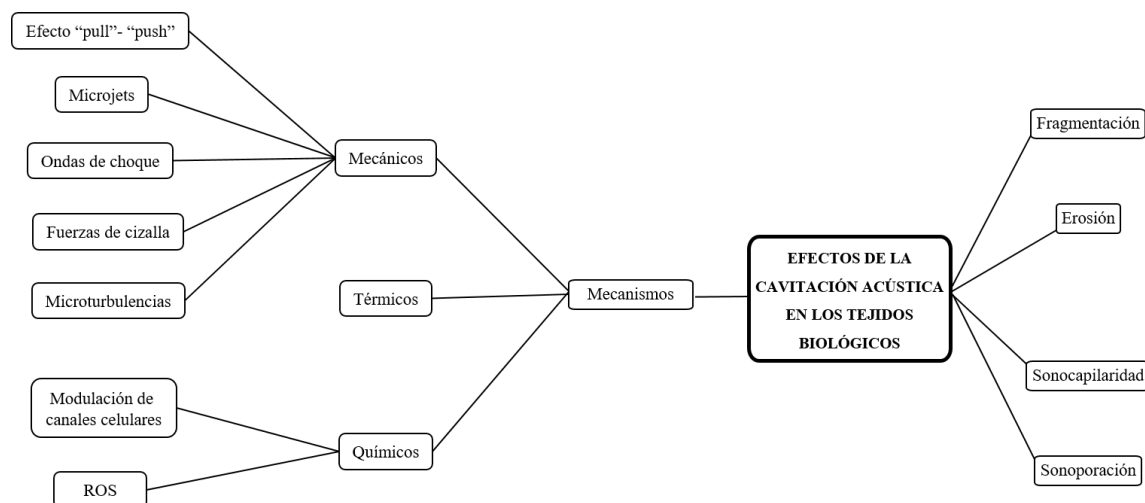
similares, entonces se dice que los medios están acústicamente adaptados. En el caso de impedancias muy distintas, se puede reducir la energía reflejada mediante un cambio gradual de la impedancia con una interfase o capa intermedia adecuada (Cracknell, 1983).

- La **atenuación** de los ultrasonidos se define como la reducción en la intensidad, o de la amplitud de presión, ocasionada al propagarse en un medio. Dicha atenuación es el resultado de la absorción de energía por el medio y de la pérdida de energía durante la propagación debida a los fenómenos de reflexión, refracción, difracción y dispersión. La absorción de energía dependerá de la naturaleza del medio y, por tanto, puede suministrar información acerca de sus propiedades físicas. En gases y líquidos los mecanismos más importantes que contribuyen a la absorción de energía ultrasónica son la viscosidad y los fenómenos de conducción térmica, relajación térmica y relajación estructural, se transforma en energía cinética y energía interna de las moléculas. En los sólidos la explicación es más compleja debido a varios tipos de interacciones. Las pérdidas por reflexión, refracción, difracción y dispersión, dependen tanto de la geometría del medio como de sus propiedades físicas. La reflexión y refracción se suelen dar en los límites entre zonas de distinta impedancia. La difracción se produce debido a la presencia de barreras interpuestas en la dirección de la onda, mientras que la dispersión depende de la estructura interna del medio (Cracknell, 1983).

También, como resultado de la implosión y la energía liberada se pueden promover reacciones químicas que a su vez pueden tener un efecto tanto en el seno de las burbujas como en las zonas limítrofes del líquido. Es decir, y resumiendo, la aplicación de ultrasonidos en un medio líquido va a dar lugar a efectos físicos y químicos. Debido a la complejidad de la generación y los efectos de la cavitación, así como que en la mayoría de las aplicaciones el medio en el que se aplican los ultrasonidos de alta potencia es un líquido, trataremos estos aspectos de forma más detenida.

## 1.2.Ultrasonidos: efectos físicos y químicos

Son muy numerosos los efectos que pueden producir los ultrasonidos cuando se aplican en un medio acuoso, con mecanismos tanto de tipo mecánico, como químico y térmico (Fig. 1.4). Dependiendo de dichos efectos, en los tejidos biológicos, como es el caso de los alimentos, pueden dar lugar a fenómenos de fragmentación, erosión, sonocapilaridad y sonoporación, como se describirá en capítulos posteriores.

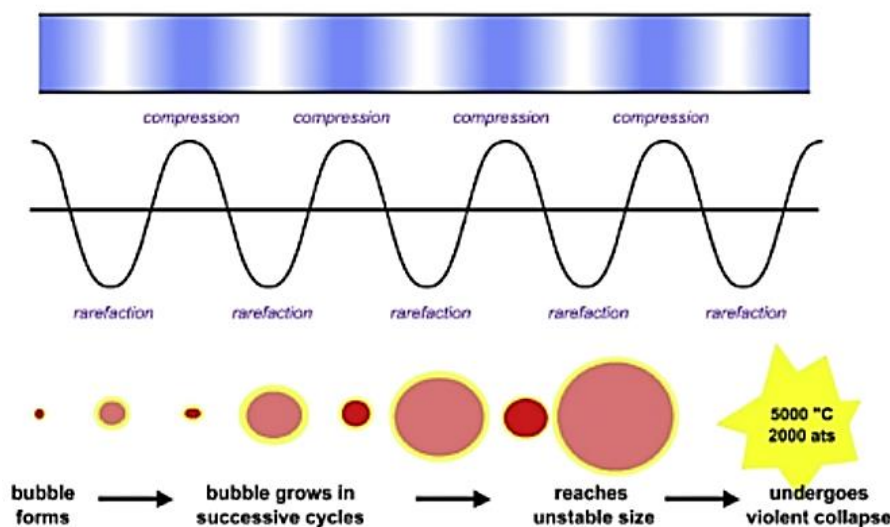


**Figura 1.4.** Esquema de los efectos de la cavitación acústica en los tejidos biológicos y sus mecanismos propuestos, realizado a partir de la en la bibliografía revisada.

### 1.2.1.Efectos físicos

A medida que una onda ultrasónica se va desplazando por el medio de propagación, se van formando regiones de baja y alta presión. La magnitud de esta variación es directamente proporcional a la energía aplicada. Si el medio es un fluido inelástico e incompresible, como la mayoría de líquidos, estas variaciones de presión pueden dar lugar a la formación de microburbujas de gas (Kentish y Ashokkumar, 2011). Cuando la presión es baja, las moléculas de gas disueltas en el líquido difunden formando la burbuja. En el siguiente ciclo, la alta presión externa comprime violentamente la burbuja (Fig. 1.5). Este proceso de crecimiento durante la rarefacción y posterior compresión continúa hasta que la burbuja alcanza un tamaño que la hace inestable y la presión externa hace que colapse (Pokhrel *et al.*, 2016). A todo este proceso de formación, crecimiento e implosión de burbujas en un medio líquido como consecuencia de la propagación de ondas es lo que se denomina **cavitación acústica** y de forma general

consta de tres etapas: la nucleación, el crecimiento y (en condiciones propicias) la implosión de las burbujas (Suslick, 1990).



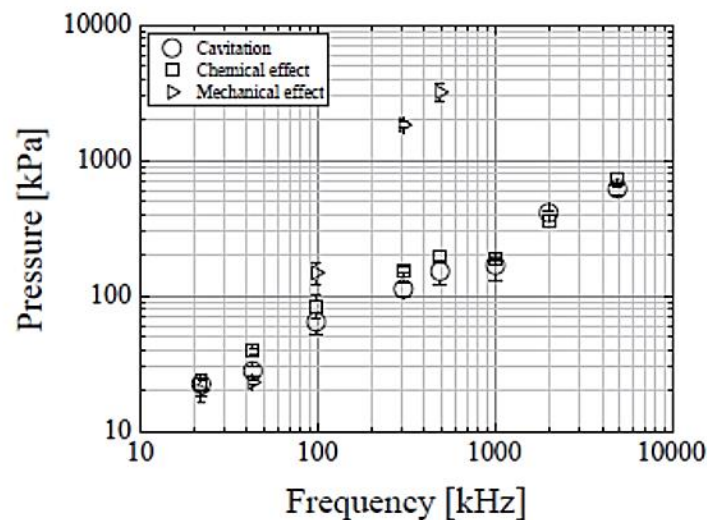
**Figura 1.5.** Creación, crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación (Vinatoru *et al.*, 2017).

Como se ha indicado, los ultrasonidos producen ciclos de compresión y expansión. Cuando un líquido está sometido a la acción de un campo ultrasónico, durante la fase de compresión, ejerce una presión positiva que tenderá a acercar las moléculas del medio, mientras que, durante la rarefacción, la presión negativa tenderá a separarlas. Los gases, al ser fluidos compresibles, las moléculas y el fluido en general pueden moverse para acomodar los cambios de presión. Los líquidos en cambio, al ser la mayoría incompresibles e inelásticos, no responden igual a los cambios de presión. Si la presión es suficientemente grande, pueden formarse microburbujas de gas y vapor. Teóricamente, la presión negativa necesaria para vencer las fuerzas intermoleculares de cohesión, que mantienen el estado líquido, es tan elevada, del orden de 3000 MPa (Brennen, 1995; Kentish y Ashokkumar, 2011), que ni los generadores de ultrasonidos más potentes serían capaces de producirla. Sin embargo, en la práctica se generan burbujas de cavitación a presiones inferiores a las estimadas para líquidos puros. Esta disminución se atribuye a la presencia de nanoburbujas de gas, así como partículas sólidas, en el seno del líquido, que disminuyen la fuerza de atracción intermolecular y que actuarían como núcleos para la formación de microburbujas (Kentish y Ashokkumar, 2011). La mínima presión acústica a la cual se puede generar las burbujas de cavitación se la denomina umbral de Blake o umbral de cavitación ( $P_B$ ) y es dependiente de la presión de vapor del medio ( $P_v$ ), tensión superficial ( $\sigma$ ), radio de la nanoburbuja ( $R_0$ ) y la presión del sistema ( $P_0$ ), según la siguiente ecuación:



$$P_B = P_0 - P_v + \frac{4}{3}\sigma \sqrt{\frac{2\sigma}{3\left(P_0 + 2\frac{\sigma}{R_0} - P_v\right)R_0^3}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Este umbral de cavitación está condicionado por numerosos parámetros, siendo los factores que principalmente lo condicionan la frecuencia ultrasónica, la concentración de gas disuelto, la tensión superficial, la temperatura, la presión hidrostática, la presencia de sólidos y la concentración de iones en disolución. En cuanto a la frecuencia ultrasónica, se ha observado que el umbral de cavitación aumenta con la frecuencia ultrasónica (Nguyen *et al.*, 2017) (Fig. 1.6). Por encima de 50 kHz, la potencia necesaria para provocar la cavitación aumenta drásticamente, y a superiores a 1 MHz, la presión que se genera se disipa normalmente en el medio y no se excede la presión umbral de Blake. Por otro lado, la frecuencia tampoco puede hallarse en el rango audible, ya que el ruido puede representar un problema. Por ello, para uso industrial se recomiendan instrumentos que trabajan a una frecuencia mínima de 20 kHz. Son además a estas bajas frecuencias cuando más probable es que se produzca cavitación acústica ya que a frecuencias elevadas.



**Figura 1.6.** Umbrales de cavitación en función de la frecuencia ultrasónica (Nguyen *et al.*, 2017).

Una vez formadas y estabilizadas las micro-burbujas, estas absorben energía de la onda sonora y, en consecuencia, estas aumentan y disminuyen de tamaño bajo las fluctuaciones de presión del campo ultrasónico. Las burbujas de cavitación crecen por un fenómeno denominado **difusión rectificada**, como consecuencia de la existencia de un flujo de gas hacia el interior de una burbuja a lo largo del tiempo. En cada ciclo, el gas o vapor difunde hacia el interior durante la rarefacción y hacia fuera de la burbuja durante

la fase de compresión, lo que hace que la burbuja se expanda para después reducir su tamaño. Puesto que la cantidad de gas que difunde es proporcional al área de la burbuja, difundirá mayor cantidad de gas durante la expansión que durante la compresión. Por lo tanto, en un ciclo completo se producirá un aumento neto de la cantidad de gas en el interior de la burbuja (Crum, 1984). Estas oscilaciones pueden repetirse durante cientos de ciclos, denominándose **cavitación estable** cuando las variaciones en el tamaño en comparación con el radio de la burbuja son pequeñas. Existe otro tipo de **cavitación**, la **transitoria**, en la que la variación de tamaño es mucho más importante. Si la amplitud acústica es suficientemente grande, la burbuja puede duplicar su tamaño original o incluso más en tan sólo unos pocos segundos. Llega un momento en que la cavidad alcanza un tamaño inestable, no puede absorber más energía de la onda sonora y no puede mantenerse el estado vapor. Las moléculas de gas condensan de manera que se crea un vacío en el interior de la burbuja que hace que las moléculas del líquido circundante penetren rápidamente y colisionen formando ondas de choque (Suslick, 1990). Por tanto, la cavitación transitoria termina con la implosión de la burbuja. En dicho el punto de la implosión se generan temperaturas de cientos de grados centígrados y presiones de miles de atmósferas (más de 1000 atm y alrededor de 5000 K), además de las colisiones de partículas de alta energía (hasta 13 eV). A este punto en el que se dan estas condiciones extremas se le denomina **hot spot** y es donde van a tener lugar la mayoría de efectos asociados a la cavitación acústica. Aunque la temperatura en el punto de la implosión es muy elevada, el volumen es tan pequeño que el calor se disipa rápidamente. Teóricamente, la velocidad de enfriamiento en las cavidades es del orden de  $10^{10}$  K/s (Weiss *et al.*, 2011).

Por otro lado, si las burbujas de cavitación transitoria se encuentran en la proximidad de una superficie sólida, pueden colapsar de forma asimétrica formándose **microjets** dirigidos hacia dicha superficie. Esto puede provocar la formación de poros y erosión, así como el desprendimiento de compuestos unidos a la superficie o ruptura de agregados en moléculas más pequeñas.

En general, la cavitación transitoria se produce más fácilmente a frecuencias ultrasónicas del orden de kHz y la cavitación estable es más frecuente a altas frecuencias. La velocidad de crecimiento e implosión dependen también de la intensidad del campo ultrasónico. No obstante, la cavitación estable y transitoria pueden tener lugar simultáneamente en el mismo líquido. La estable puede transformarse en transitoria y el

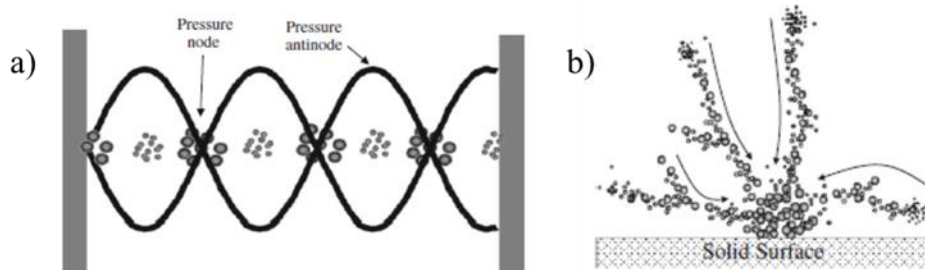
---

colapso con el que acaba la cavitación transitoria puede originar de nuevo burbujas de pequeño tamaño que pueden cavitarse de forma estable. Si bien tanto la cavitación estable como transitoria se pueden producir simultáneamente, es la transitoria, a la que se responsabiliza de la mayoría de los efectos de los ultrasonidos tales como: la erosión, la destrucción de células, la formación de emulsiones, efectos sonoquímicos y de sonoluminiscencia (emisión de luz observada cuando los ultrasonidos de suficiente intensidad pasan a través de un medio con gas disuelto) (Kentish y Ashokkumar, 2011)).

Otro fenómeno físico es debido a las oscilaciones de tamaño de las burbujas, que provocan la aparición de **microcorrientes** o *microstreaming* en el seno del líquido que las rodea. Se ha demostrado que cuando la velocidad de estas corrientes es lo suficientemente grande es capaz de romper membranas celulares frágiles (como las de los glóbulos rojos), liberar enzimas intracelulares, etc. (Kentish y Ashokkumar, 2011). Las burbujas de gas pueden moverse en el interior del líquido y alcanzar una región relativamente estable donde pueden coalescer formando burbujas de mayor tamaño que ascienden a la superficie del líquido y se liberan. Este fenómeno es responsable de la acción desgasificadora de los ultrasonidos en medio líquido.

Cuando las ondas sonoras viajan en el medio, al encontrarse con una superficie sólida o con una interfase líquido-gas pueden ser reflejadas al mismo tiempo que la onda es generada en el transductor, resultando una **onda estacionaria**. Las ondas estacionarias se originan por la interferencia de dos ondas de la misma amplitud, frecuencia y longitud de onda que viajan en direcciones opuestas. El resultado es una onda no viajera cuya amplitud varía en función de  $x$ , presentando nodos, puntos en los que la amplitud es próxima a cero y antinodos, en los que la onda oscila con amplitud máxima. La separación entre nodos y antinodos consecutivos es  $\frac{1}{2}\lambda$ . En estas condiciones, las burbujas pequeñas, de tamaño menor al de resonancia, tienden a acumularse en el antinodo y las burbujas mayores en el nodo (Louisnard, 2012) (Fig. 1.7a). El desplazamiento de las burbujas hacia el antinodo, describe movimientos de forma filamentosa denominados *streamers* (Fig. 1.7b) y genera turbulencias. Cuando una superficie sólida actúa como un antinodo, esta turbulencia generada junto con la implosión asimétrica de los microjets es más intensa en su proximidad, a unos mm de dicha superficie. Por ello, los efectos físicos descritos, las elevadas presiones y temperaturas debidas al colapso de las burbujas, la formación de microjets y *microstreaming*, se dan de forma más intensa en la proximidad de las interfases sólido-líquido y líquido-líquido, ya que allí se concentra la mayor disipación

de energía ultrasónica. Es precisamente en estas regiones donde normalmente hay una mayor resistencia a la transferencia de calor y de materia, por lo tanto, los ultrasonidos son más efectivos que otras técnicas para mejorar la transferencia de energía y masa, ya que su acción es más específica en estas zonas (Kentish y Ashokkumar, 2011).

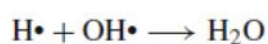
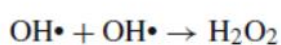
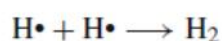


**Figura 1.7.** a) Movimiento de las burbujas de cavitación en presencia de ondas ultrasónicas estacionarias. b) Movimiento de las burbujas de cavitación hacia una superficie sólida que actúa como antinodo (Kentish y Ashokkumar, 2011).

### 1.2.2. Efectos químicos

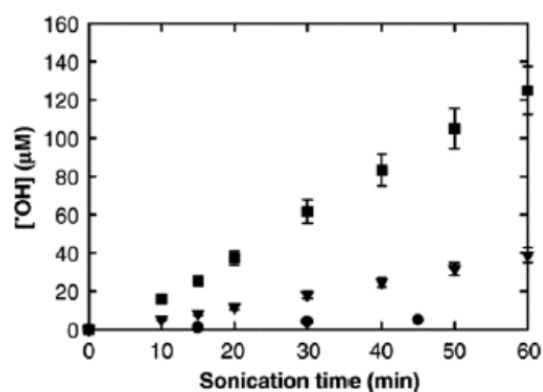
El colapso de las burbujas de cavitación genera, como se ha mencionado anteriormente, presiones y temperaturas localizadas muy elevadas. Estas condiciones promueven reacciones químicas, tanto en el seno de las burbujas como en las zonas limítrofes del líquido. A este fenómeno químico se le conoce como sonoquímica, término definido por Weissler en 1953. En definitiva, la sonoquímica estudia las reacciones químicas inducidas en las burbujas y alrededor, tanto por las ondas de choque originadas por los cambios bruscos en la presión, como por los radicales formados por la descomposición térmica de moléculas (Nomura y Koda, 2015).

Los radicales primarios,  $H\bullet$  y  $\bullet OH$ , se forman a partir del vapor de agua y las elevadas temperaturas originadas al implosionar las burbujas. Estos radicales primarios se pueden recombinar, dando lugar a una serie de reacciones (Fig. 1.8) (Kentish y Ashokkumar, 2011) que incluyen de forma simplificada las siguientes secuencias:



**Figura 1.8.** Reacciones de producción de radicales libres primarios.

A bajas frecuencias las burbujas de cavitación alcanzan un tamaño mayor que a altas frecuencias, la implosión es más energética y por tanto la formación de especies reactivas para una burbuja individual es mayor. Sin embargo, la formación de radicales está principalmente condicionada por el número de burbujas creadas en el medio que acaban implosionando. En consecuencia, para unas determinadas condiciones de campo ultrasónico y volumen de líquido, el efecto sonoquímico será más acusado cuanto mayor sea la frecuencia (200-500 kHz) (Fig. 1.9) (Ashokkumar *et al.*, 2007; Kentish y Ashokkumar, 2011; Kentish, 2017). Es por ello que el efecto químico puede incrementarse aumentando la intensidad del campo ultrasónico, elevando la presión externa o reduciendo la temperatura del medio líquido.



**Figura 1.9.** Producción de radicales  $\bullet\text{OH}$  en agua bajo campo ultrasónico ( $0,9 \text{ W/cm}^2$ ) a frecuencias: 20 kHz (●), 358 kHz (■) y 1062 kHz (▼) (Ashokkumar *et al.*, 2007).

Finalmente, los ultrasonidos también pueden producir luz, tanto en agua como en otros líquidos. A este fenómeno se le denomina **sonoluminiscencia** y se debe a la emisión, muy breve (100 picosegundos), de las especies químicas de alta energía formadas durante el colapso de burbujas. Por lo tanto, la sonoluminiscencia es un tipo de quimioluminiscencia (Suslick, 1990). El espectro sonoluminiscente del agua tiene un primer pico a 310 nm debido a la emisión del  $\bullet\text{OH}$  y después se extiende en la región del visible debido a diversas especies químicas presentes. La actividad sonoluminiscente requiere mayores temperaturas en el interior de las cavidades y mayor potencia ultrasónica para generarse que las reacciones sonoquímicas (Bagbi *et al.*, 2016). Debido a que el objeto de estudio es el efecto de los ultrasonidos en los alimentos, debido a sus

fenómenos físicos y químicos, la sonoluminiscencia es un aspecto que no abordaremos en mayor profundidad en esta revisión.

### *1.2.3. Factores que afectan a la cavitación*

Como se ha descrito, la implosión de las burbujas es un fenómeno muy complejo y si intensidad no solo está influenciado por las características anteriormente tratadas del campo ultrasónico, principalmente por la frecuencia y la amplitud ultrasónica, sino que también se halla influenciado por las características del medio (viscosidad y tensión superficial) y las condiciones de tratamiento (presión y temperatura).

La **frecuencia ultrasónica** determina el tamaño de resonancia de las burbujas de cavitación y, por tanto, la intensidad de la cavitación, según la ecuación:

$$R_{res} = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{\frac{3 P_0}{\rho_1}} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde  $R_{res}$  es el radio de resonancia,  $f$  es la frecuencia ultrasónica,  $P_0$  es la presión ambiental y  $\rho_1$  es la densidad del líquido (Louisnard y González-García, 2011). Así, por ejemplo, para una frecuencia ultrasónica de 20 kHz, el radio de resonancia será de 150  $\mu\text{m}$ , mientras que, para 1 MHz, será de 3  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de las variaciones de presión acústica o **amplitud** ultrasónica, es directamente proporcional a la cantidad de energía suministrada al sistema y la intensidad ultrasónica, por lo que también influye de manera importante en la cavitación (Kentish y Ashokkumar, 2011). Cuanto mayor es la amplitud acústica, mayor es el rango de tamaño crítico y mayor número de burbujas pueden dar lugar a cavitación transitoria (Leighton, 2007).

En cuanto a las características del medio que afectan a la cavitación, las principales son la **viscosidad**, la tensión superficial y la presión de vapor del líquido. Para que se origine la nucleación, la presión negativa generada por las ondas de ultrasonidos debe vencer a las fuerzas de cohesión del líquido. Cuanto más viscoso sea el líquido, mayores serán dichas fuerzas de cohesión y mayor será el umbral de cavitación. La viscosidad del medio también está influenciada por la presión externa y la temperatura. Sería posible disminuir la viscosidad y por tanto el umbral de cavitación, aumentando la temperatura o disminuyendo la presión. La **tensión superficial** del medio dificulta la formación de las burbujas de cavitación, pero, como ocurre con la viscosidad, tiene una influencia directa

sobre la intensidad del colapso y sus efectos. Mediante la adición al medio de compuestos tensoactivos es posible aumentar el número de burbujas de cavitación, aunque también disminuye la intensidad de las implosiones. Por último, la **presión de vapor** tiene un efecto similar a los factores anteriores. El vapor en el interior de las burbujas amortigua la implosión y reduce la intensidad de la cavitación (Kentish y Ashokkumar, 2011).

El incremento de la **temperatura** reduce la viscosidad del medio y eleva la presión de vapor, lo que facilita la formación de burbujas. Sin embargo, si la temperatura aumenta, también hay mayor cantidad de vapor en el interior de las burbujas, lo que produce una amortiguación en el colapso y en consecuencia la atenuación de la cavitación. Por lo tanto, se considera que existe una temperatura óptima para maximizar la cavitación acústica en un medio (Kenneth *et al.*, 1997; Kentish, 2017).

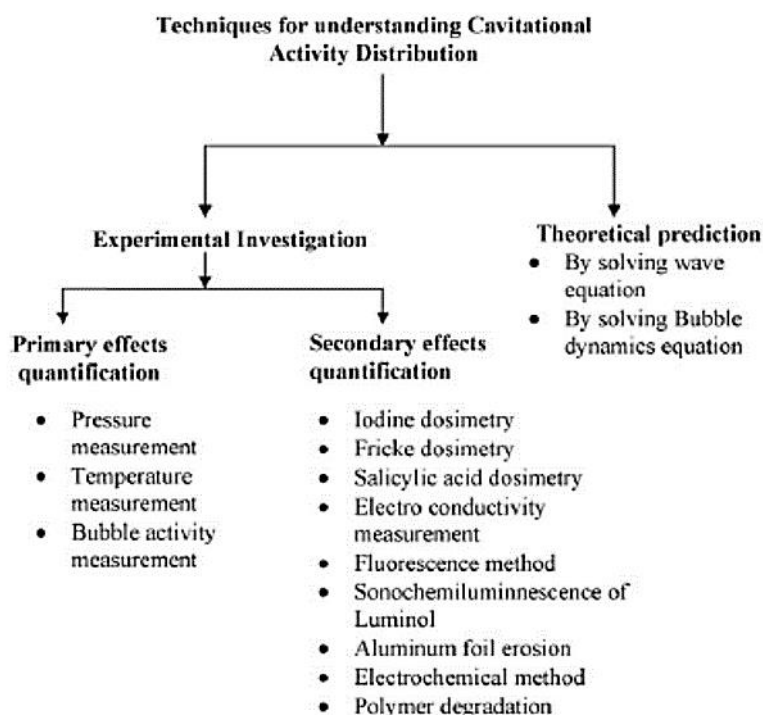
Al aumentar la **presión externa** el umbral de cavitación también se eleva para un determinado campo ultrasónico aplicado. Sin embargo, si se forman burbujas, cuando colapsan, lo hacen de forma más violenta y la cavitación es más intensa. Por esta razón, un cierto grado de sobrepresión puede resultar efectiva como mecanismo para suministrar mayor energía acústica al medio. No obstante, debe estudiarse ya que, si se excede la presión, no tendrá lugar la cavitación (Bondy y Söllner, 1935; Leong *et al.*, 2009; Young, 1989).

Como se ve son muchos los factores que influyen en la intensidad y en consecuencia en la eficacia de la cavitación. Aunque se ha demostrado el efecto de la temperatura y presión en determinadas aplicaciones (Condón *et al.*, 2011), como se comentará más adelante, son pocos los estudios sobre la influencia de estos parámetros en el cocinado de los alimentos, objetivo principal de esta Tesis Doctoral.

Antes de pasar a describir las distintas aplicaciones de los ultrasonidos en la industria alimentaria, así como los equipos utilizados en las mismas, una de las principales dificultades con las que se encuentra la tecnología ultrasónica es la de hallar un método adecuado de medida de la intensidad de cavitación que permita comparar diferentes generadores de ultrasonidos, elegir las mejores condiciones de tratamiento y definir las potencias requeridas para alcanzar determinados efectos. Es por ello que a continuación se hace una revisión de distintos métodos que se proponen para la caracterización y medida de la intensidad de un campo ultrasónico.

### 1.3. Métodos de caracterización y medida de la intensidad del campo ultrasónico

La principal ventaja que ofrece la cavitación acústica es la capacidad de generar gran cantidad de energía de forma muy localizada. Se manifiesta como hemos visto anteriormente por un aumento de la temperatura de miles de grados Kelvin, presiones de GPa y aceleraciones de unos 12 órdenes de magnitud superiores a la gravedad, además de la generación de ondas de choque y la emisión de fotones. Sin embargo, por esta misma naturaleza, constituye un problema multidisciplinar (Louisnard y González-García, 2011). La cavitación acústica es difícil de medir y predecir, haciendo complicada las tareas de estandarización, comparación entre estudios y también el cambio de escala en el diseño de equipos y procesos. El primer artículo publicado respecto a la medida de la intensidad de la cavitación ultrasónica es considerado el de Rayleigh en 1917. Realizó unos cálculos teóricos, basados en un trabajo anterior de Besant de 1859, sobre la presión alcanzada en el momento del colapso en un en el interior de una burbuja esférica de gas en el seno de un líquido.



**Figura 1.10.** Clasificación de los distintos métodos de caracterización del campo ultrasónico (Sutkar y Gogate, 2009).

Las técnicas de caracterización del campo ultrasónico pueden ser de tipo teórico-predictivo o experimentales (Fig. 1.10). Las técnicas experimentales pueden clasificarse, según el tipo de efecto que produce la cavitación, en métodos primarios o secundarios.



---

Entre los efectos primarios, se encuentran el incremento de temperatura y presión y la generación de radicales libres. Los efectos que se producen tras el colapso de la burbuja se denominan secundarios, como las reacciones de oxidación, la intensificación de la transferencia de calor y materia, etc. Aunque la producción de radicales libres es un efecto primario, las técnicas de medida asociadas a menudo se consideran de tipo secundario ya que se basan en reacciones acontecidas tras la implosión de la burbuja (Sutkar y Gogate, 2009; Verhaagen y Rivas Fernández, 2016).

### *1.3.1. Métodos primarios*

#### *1.3.1.1. Medida de la presión acústica*

La presión originada en un medio líquido por la cavitación acústica puede medirse utilizando un **hidrófono**. Un hidrófono es un transductor de sonido en electricidad que puede ser empleado en un medio líquido. Su invención está ligada a la del sónar, es por ello que sus principales e iniciales aplicaciones son de tipo militar, en detección de barcos y submarinos, así como en el campo de la geofísica. Las propiedades de un hidrófono, sensibilidad, ancho de banda y resolución, dependen en gran medida de sus dimensiones y de su forma. En general existen dos tipos, piezoeléctricos o de fibra óptica. La parte activa que detecta la presión está recubierta de un material protector de tipo goma o silicona de forma cilíndrica que evita la erosión y la corrosión. La lectura de la medida se realiza conectando un osciloscopio, que registrará el voltaje correspondiente. Posteriormente, es preciso convertir la señal eléctrica a presión en atm o Pa, utilizando las gráficas o ecuaciones proporcionadas por el fabricante. Aunque se trata un método relativamente sencillo, presenta algunos de inconvenientes. El primero y más obvio es que al introducir la sonda en el líquido, el campo ultrasónico se verá perturbado en mayor o menor medida, dependiendo de las dimensiones del recipiente o reactor en relación al tamaño del hidrófono. El hidrófono registra la presión total, con lo que además de la frecuencia fundamental, mide el ruido asociado a los armónicos. Es importante ya que las burbujas que oscilan a estas frecuencias, no van a dar lugar a cavitación transitoria y, por lo tanto, se sobrestima la medida. Para evitarlo, sería recomendable realizar un tratamiento de la señal mediante análisis espectral utilizando la Transformada de Fourier (FFT); sin embargo, es un proceso bastante complejo. En cualquier caso, es una medida rápida que da una idea de la potencia ultrasónica que se está aplicando en el medio.

### 1.3.1.2. Calorimetría

La propagación de la onda de sonido en el medio líquido conduce a una disminución de la amplitud debido a los fenómenos de absorción y dispersión. En un medio homogéneo, la dispersión puede despreciarse y la absorción da como resultado la conversión en calor de la energía. Esto provocará un incremento de la temperatura del sistema, normalmente de unos pocos grados centígrados. Esta variación de temperatura se emplea para la medida experimental de la intensidad del campo ultrasónico denominada **calorimetría**. Se relaciona con la proporción de energía suministrada al transductor o sonda que ha sido transformada en energía acústica y posteriormente en calor, obviando las pérdidas. Se calcula partiendo de la ecuación:

$$Q = m C_p \Delta T \quad \text{Ecuación 1.3}$$

donde  $Q$  es la energía suministrada en julios (J),  $m$  es la masa del medio (kg),  $C_p$  es el calor específico del medio (J/kg. K) y  $\Delta T$  el incremento de temperatura del sistema (K). Para un cierto tiempo de sonicación, la potencia (P) suministrada al sistema será:

$$P = m C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde P es la potencia suministrada (W),  $m$  es la masa del medio (kg),  $C_p$  es el calor específico del medio (J/kg. K),  $\Delta T$  el incremento de temperatura del sistema (K) y  $\Delta t$  el tiempo de aplicación de los ultrasonidos. Es conveniente distinguir la potencia absorbida o suministrada al sistema, calculada mediante calorimetría, de la potencia eléctrica o potencia nominal, que correspondería a la potencia de funcionamiento de un equipo (Shanmugam y Ashokkumar, 2017).

Como ya se ha comentado anteriormente, a partir del parámetro de la potencia ultrasónica (P), otro parámetro que a menudo se emplea en la literatura para definir un campo ultrasónico aplicado, es la intensidad de campo ultrasónico (*ultrasonic intensity*, W/cm<sup>2</sup>) que se calcula con la ecuación:

$$IU = \frac{4P}{\pi R^2} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

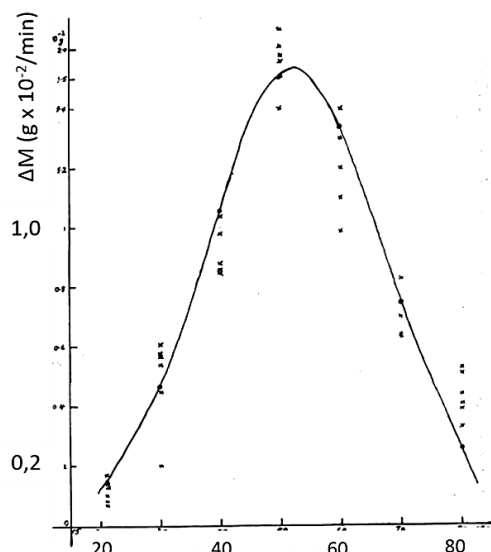
donde P es la potencia ultrasónica (W), calculada utilizando la ecuación 1.4 y R es el radio interno del reactor. Para cualquier otra geometría, basta con dividir la energía por el volumen de medio utilizado que en los últimos años se está convirtiendo en una mejor forma de caracterizar la densidad ultrasónica.

---

### 1.3.2. Métodos secundarios

#### 1.3.2.1. Medida de la erosión

Además de la intensidad, la distribución de la cavitación juega un papel crucial en la mejora de los procesos a los que se aplica. La medida de la erosión producida por la cavitación en papel de aluminio se utiliza desde hace décadas y aún se emplea actualmente. Las láminas de aluminio se sitúan en el interior del líquido del baño o del reactor y se aplican ultrasonidos durante un tiempo determinado, normalmente unos minutos. Se habrán formado pequeños agujeros o incluso agujeros de varios mm de tamaño correspondientes a las zonas donde se han concentrado las burbujas de cavitación y los microjets. En la superficie sólida del aluminio, las burbujas pueden crecer, moverse y agruparse, dando lugar a formas denominadas *streamer* o *smoker*, llamadas así por su parecido con las nubes de humo, que tienen gran poder de erosión (Kreftin *et al.*, 2004). Además, estas estructuras multiburbuja se organizan en presencia de ondas estacionarias en planos paralelos a la superficie del agua (Kreftin *et al.*, 2004; Verhaagen y Fernández Rivas, 2016), estando situados los transductores en la base del baño o reactor. Es por ello que a menudo aparecen bandas de erosión, relacionadas con la presencia de los antinodos. De esta forma, este test es útil para identificar las regiones donde se concentran los *hot spots*. No obstante, hay que tener en cuenta que los resultados están influenciados por la temperatura del líquido, la cantidad de gas disuelto y la posición del aluminio, que debe fijarse con algún sistema durante el experimento. Ibsi (1966) observó un incremento de la erosión en papel de aluminio debida a la cavitación hasta los 60 °C aproximadamente, temperatura a partir de la cual comenzó a disminuir la pérdida de peso (Fig. 1.11). Tras la sonicación, puede medirse la erosión por diferencia de peso, pero también puede observarse un patrón, que puede ser identificado realizando análisis de imagen.



**Figura 1.11.** Variación de la erosión de papel de aluminio en pérdida de peso ( $\text{g } 10^{-2}/\text{min}$ ) por la cavitación acústica en función de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) (Ibisi, 1966).

El Informe Técnico CEI IEC 60886 (1987) trata la normalización de la limpieza mediante baños de ultrasonidos y las técnicas de caracterización basadas en la medida de la erosión. Recoge otros métodos que emplean trozos de plomo, cristales pintados o piezas de cerámica con un recubrimiento de carbón para medir la intensidad de la cavitación y la eficacia de la limpieza. No obstante, no se trata de métodos habitualmente empleados en la literatura.

Existen algunos trabajos en los que se detalla el método de la medida de la cavitación por la erosión de papel de aluminio. Liu *et al.* (2013) realizaron un mapeo de este tipo para mejorar el rendimiento de la desulfurización de combustibles por ultrasonidos. Posicionaron las láminas de aluminio tanto en planos horizontales como verticales y fijaron el tiempo de irradiación en 30 s. Escanearon los papeles y realizaron un análisis de imagen, lo que sirvió para evaluar el grado de uniformidad e intensidad del campo ultrasónico. Al comparar estos resultados con la eficacia de desulfurización, obtuvieron una buena correlación.

Rao y Rathod (2015), llevaron a cabo también un mapeo de un baño ultrasónico mediante el método de erosión de aluminio. Su objetivo era identificar las zonas activas y pasivas del reactor, con la finalidad de optimizar posteriormente la extracción del adrográfido de equinácea de la india (*Adrographis paniculata*). Situaron láminas de aluminio en el baño en 15 posiciones paralelas distintas. Pesaron antes y tras 10 min de

sonicación y comprobaron que las zonas de mayor erosión se correspondían con las de mayor extracción del compuesto de interés.

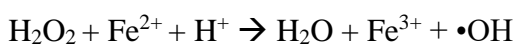
### 1.3.2.2. Medidas químicas

De 1980 a 2000, se desarrolló progresivamente la utilización de los ultrasonidos en procesos químicos, creciendo después enormemente el número de trabajos publicados en diversas áreas como la química orgánica, la sonocatálisis y la catálisis enzimática, la química de polímeros, la producción de biomasa y combustibles, la extracción de compuestos, el tratamiento de aguas residuales, la degradación de contaminantes y desechos farmacéuticos, entre otras. Debido a esta amplitud de posibilidades de aplicación, la sonoquímica es actualmente un campo de estudio con gran interés (Chatel y Colmenares, 2017).

Se han desarrollado varios métodos con el fin de cuantificar el efecto químico de los ultrasonidos. Existen principalmente tres dosimetrías que miden la producción de OH• y otros radicales relacionados: método de Fricke, el método del yoduro y método del tereftalato (Iida *et al.*, 2005). En la dosimetría de Fricke, el ión Fe<sup>2+</sup> es oxidado por los radicales •OH y el peróxido de hidrógeno, siguiendo las reacciones:



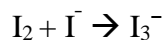
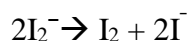
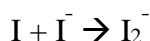
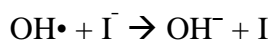
Reacción 1.1



Reacción 1.2

El ión Fe<sup>3+</sup> generado se mide espectrofotométricamente a 304 nm.

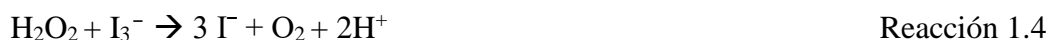
La oxidación del yodo a ión triyoduro ha sido empleada desde los años 20 en la medida de la cavitación tanto hidrodinámica como ultrasónica. Weissler *et al.* (1953) descubrieron que, en presencia de cavitación, la producción de yoduro era, en principio, linealmente proporcional al tiempo de aplicación de los ultrasonidos y prácticamente independiente de la concentración inicial de yoduro potásico, según sus resultados. Explicaron la oxidación del yodo por la formación de especies reactivas debido a la cavitación, principalmente peróxido de hidrógeno. La conocida como reacción de Weissler, tiene un mecanismo más complejo del inicialmente descrito, de acuerdo a las siguientes reacciones (Morison y Hutchinson, 2009):



Las condiciones originadas por el colapso de las burbujas de cavitación, provocan la ruptura homolítica de las moléculas de agua dando lugar a radicales hidroxilos,  $\cdot\text{OH}$ , según la reacción:



En medio neutro o alcalino, el peróxido de hidrógeno reacciona con el triyoduro de acuerdo a la reacción (Iida *et al.*, 2005; Morison y Hutchinson, 2009):



En este caso, se mide la absorbancia a 355 nm.

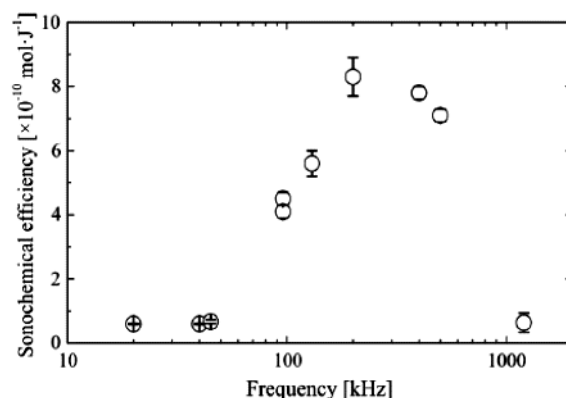
Como se mencionó en el apartado 1.2.2, los efectos sonoquímicos son más relevantes a altas frecuencias. La eficiencia sonoquímica (*sonochemical efficiency*, SE) se define como la concentración de especies químicas formadas o degradadas por unidad de energía ultrasónica suministrada al sistema (Asakura, 2015). En general, la especie química seleccionada es el ión  $\text{I}_3^-$ , calculándose la SE a partir de la ecuación siguiente:

$$SE = \frac{m}{Q} = \frac{cV}{Pt} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

donde m es la masa (mol), Q es la energía ultrasónica (J), c la concentración (mol/ml), V el volumen de medio (ml), P la potencia ultrasónica (W) y t el tiempo de sonicado (s).

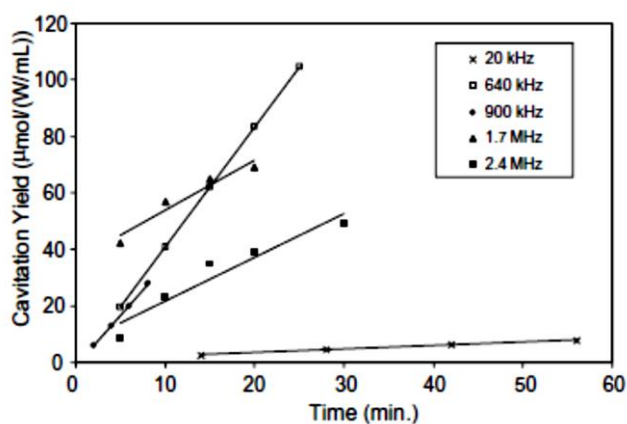
Koda *et al.* (2003) estudiaron mediante 3 dosimetrías distintas, Fricke, yoduro y TTPS, la influencia de la frecuencia ultrasónica en la eficiencia sonoquímica (Fig. 1.12).

Comparando los tres métodos, observaron un máximo de los efectos sonoquímicos a 300 kHz aproximadamente.



**Figura 1.12.** Variación de la eficiencia sonoquímica con la frecuencia ultrasónica para el método del KI (Koda *et al.* (2003).

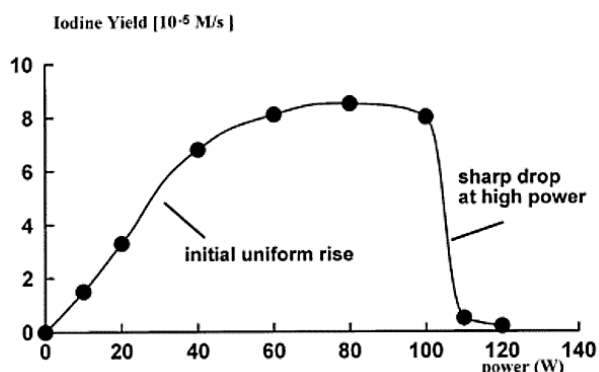
Kirpalani y Mc Quinn (2006) en un trabajo de revisión, relacionaron la producción de  $\text{I}_3^-$  y, por tanto, de radicales libres con el tiempo de aplicación de ultrasonidos y la frecuencia ultrasónica (Fig. 1.13). Encontraron que la SE aumenta hasta alcanzar un máximo, a una frecuencia óptima de alrededor de 1 MHz, seguido de un descenso en la intensidad de cavitación a altas frecuencias



**Figura 1.13.** Eficiencia sonoquímica en la producción de yoduro ( $\mu\text{mol}$ ) por unidad de densidad ultrasónica (W/ml) aplicada, frente al tiempo de sonicado para frecuencias de 20, 640 y 900 kHz y 1,7 y 2,4 MHz (Kirpalani y Mc Quinn, 2006).

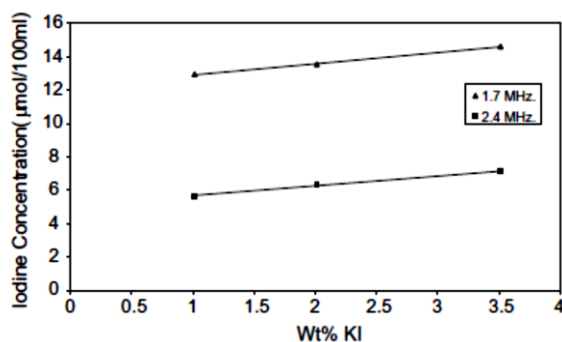
En relación con la potencia ultrasónica (Fig. 1.14), la producción de yoduro va incrementando de forma aproximadamente lineal por encima del umbral de cavitación hasta que se alcanza una meseta o *plateau*, que se mantiene en un rango de potencia tras el cual la formación decae bruscamente. Este es un ejemplo de cómo, en general, para un

determinado proceso existe una potencia ultrasónica óptima, que es preciso establecer para poder obtener los mejores resultados y ahorrar en costes energéticos (Mason, 2000).



**Figura 1.14.** Efecto de la potencia ultrasónica en la producción sonoquímica de yoduro (Mason, 2000).

En cuanto a la influencia de la concentración de KI, varios trabajos concluyen que la producción de yoduro es dependiente de la concentración inicial de sustrato (Kirpalani y McQuinn, 2006; Prasad Naidu *et al.*, 1994; Seymour *et al.*, 1997). Kirpalani y McQuinn (2006), encontraron a frecuencias de 1,7 (21 W) y 2,4 MHz (18 W) que la concentración de yoduro incrementaba aproximadamente un 20 % al triplicar la concentración de KI (Fig. 1.15).



**Figura 1.15.** Concentración de yoduro ( $\mu\text{mol}/100\text{ ml}$ ) tras 20 min de sonicado a 1,7 (21 W) y 2,4 MHz (18 W) respecto a la concentración inicial de KI (Kirpalani y McQuinn, 2006).

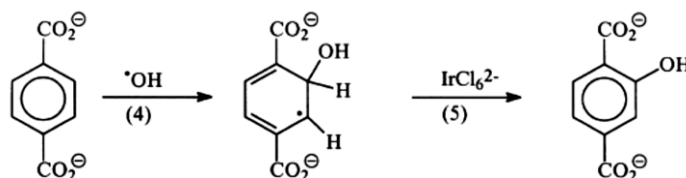
Si se añade molibdato amónico como catalizador antes de aplicar los ultrasonidos, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con el ión yoduro según la reacción (Morison y Hutchinson, 2009):





Al adicionar el catalizador, puede obtenerse una mayor concentración de  $I_3^-$  e independiente de la concentración de KI (Hart y Henglein, 1985).

En el tercer método, el ácido tereftálico en disolución alcalina da lugar a tereftalato que reaccionan con los radicales hidroxilos, produciendo iones 2-hidroxitereftalato fluorescentes (Fig. 1.16).



**Figura 1.16.** Reacción del ácido tereftálico con el radical  $\bullet OH$  y  $IrCl_6^{2-}$  (Mark *et al.*, 1998).

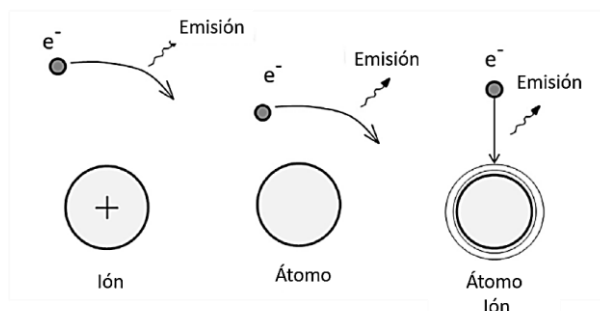
El mecanismo de reacción es complejo. La segunda reacción es muy lenta por lo que, para que tenga lugar de manera rápida y cuantitativa, requiere la adición de un oxidante potente como el  $IrCl_6^{2-}$  (Mark *et al.*, 1998).

El método del yoduro es el más sencillo y el más empleado para estimar la concentración de radicales  $\bullet OH$  y por tanto para medir la intensidad de cavitación ultrasónica (Iida *et al.*, 2005; Morison y Hutchinson, 2009). No obstante, la cantidad de  $\bullet OH$  del medio es susceptible de ser subestimada ya que el radical puede también reaccionar con los  $H\bullet$  y formar agua. En soluciones saturadas de aire, el nitrógeno presente reacciona con el radical hidroxilo, obteniéndose óxido nítrico y en disolución, ácido nítrico, lo que puede reducir el pH. Por otro lado, si existen solutos en el agua es posible que se formen otros radicales secundarios por reacción de estos compuestos con los radicales primarios (Ashokkumar *et al.*, 2007). En resumen, se trata de una medida sencilla, pero en algunos casos poco precisa.

Por último, cabe mencionar el método de detección de la electroconductividad, usado menos frecuentemente. Normalmente los gases  $N_2$  y  $O_2$  disueltos en el agua no reaccionan entre sí, pero en presencia de cavitación acústica y las consecuentes condiciones extremas, pueden reaccionar dando NO. El NO será oxidado posteriormente a  $NO_2$ , que en presencia de moléculas de agua formarán  $HNO_2$  y  $HNO_3$ . Estos ácidos van a modificar la conductividad eléctrica del agua, de forma que puede emplearse para estimar la intensidad de la cavitación (Feng *et al.* 2002).

### 1.3.2.3. Sonoluminiscencia

En las extremas condiciones que se dan en la cavitación transitoria, durante la última fase del colapso adiabático de las burbujas, se produce emisión de luz. El mecanismo más ampliamente aceptado para explicar la sonoluminiscencia en agua es el modelo *hot spot* ya señalado anteriormente. Las altas temperaturas alcanzadas en la cavidad producen la descomposición de los gases y el vapor de agua. Se generan radicales, como hidroxilo e hidrógeno, que reaccionan con los productos de la pirolisis del oxígeno y nitrógeno, produciendo varias especies químicas:  $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NO$ . Por otro lado, la temperatura alcanzada de entre 6000-20000 K, puede aportar energía suficiente como para ionizar algunas moléculas. De esta forma se genera un plasma, compuesto por iones y electrones, en la burbuja. Los electrones emiten radiación electromagnética cuando son decelerados por interacción con otros electrones e iones presentes. Este efecto es conocido como *bremsstrahlung* (Fig 1.17). También puede emitir radiación al combinarse con un átomo o molécula, pasando a un estado excitado.



**Figura 1.17.** Efecto *bremsstrahlung* de interacción tipo ión-electrón (izquierda), átomo-electrón (centro) y por recombinación (derecha) (Choi, 2015).

La emisión es detectada mediante un tubo fotomultiplicador conectado a un osciloscopio en el que se lee la señal en voltaje (Kanthale *et al.*, 2008). La sonoluminiscencia se ha empleado para estudiar el comportamiento de las burbujas en el medio. La sonoluminiscencia conocida como *Single Bubble Sonoluminescence* (SLBL), se basa en el estudio de una única burbuja y comenzó a desarrollarse en los años 90. Anteriormente ya se habían realizado estudios mediante sonoluminiscencia multiburbuja (*Multibubble Sonoluminescence*, MBSL) sobre el crecimiento de las burbujas, disolución y difusión rectificadas en un ambiente en el que existe una población de burbujas (Ashokkumar *et al.*, 2007; Choi, 2015). La sonoluminiscencia, comparada con la

---

sonoquímica, requiere temperaturas más altas en el interior de la burbuja y por tanto campos ultrasónicos de mayor energía para originarse.

A pesar de las diversas aplicaciones de los ultrasonidos, diversos trabajos han señalado la dificultad de hallar resultados reproducibles y de encontrar un método estándar para la medida de la cavitación (Zeqiri y Hodnett, 1997; Verhaagen y Fernández-Rivas, 2016). Ante la variedad de métodos para la medida de la intensidad de cavitación, basados en distintos efectos, lo más razonable sería elegir aquél o aquellos métodos que mejor se adaptan a las condiciones de trabajo y a la aplicación final de los ultrasonidos (Zeqiri y Hodnett, 1997). Así, por ejemplo, si los ultrasonidos van a emplearse en limpieza de un material, lo más adecuado sería la intensidad del campo ultrasónico a través de la medida de la erosión.

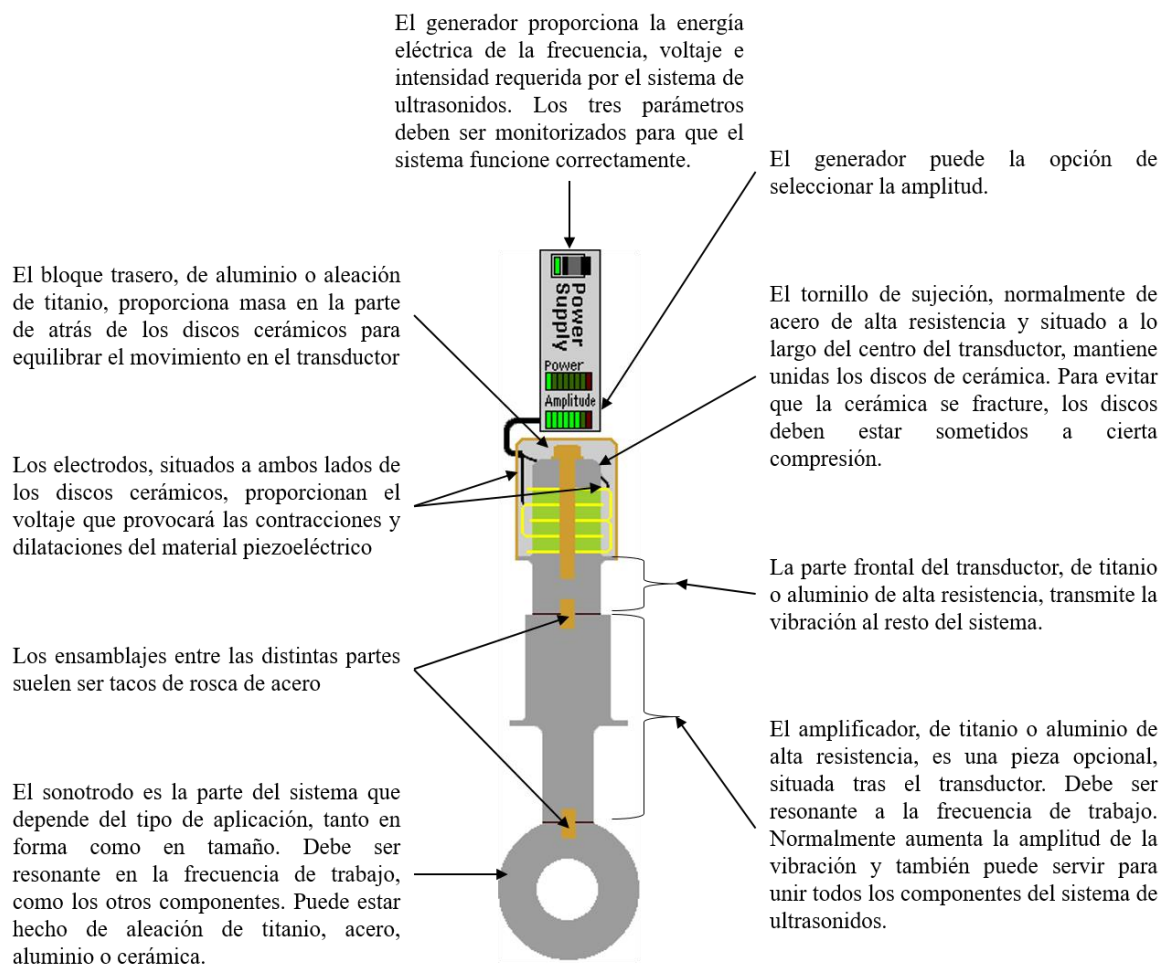
#### **1.4.Sistemas de generación de ultrasonidos.**

Como ya se ha comentado, en general, la producción de ultrasonidos consiste en la conversión de cualquier otro tipo de energía en energía acústica. Un sistema de generación de ultrasonidos está constituido por tres elementos fundamentales: generador, transductor y emisor, emisor, que transmite físicamente las ondas al medio (Fig. 1.18). Existen algunas excepciones como es el caso de los silbatos líquidos, que no precisan generador eléctrico ya que es la energía mecánica la que origina los ultrasonidos, y los sistemas al aire (*airborne*) que no cuentan con emisor (Povey y Mason, 1998).

Normalmente, el **generador eléctrico** es el encargado de proporcionar la energía necesaria al sistema. Dado que en la mayor parte de las aplicaciones industriales se utiliza energía eléctrica, el generador transforma la señal eléctrica de la red a otra con la frecuencia deseada.

El **transductor**, que suele ser un cuerpo vibrante, es el equipo encargado de la conversión de la señal eléctrica de alta frecuencia en vibraciones mecánicas. Por ejemplo, con una energía eléctrica de 20 kHz procedente del generador, el transductor producirá ultrasonidos vibrando a 20000 ciclos por segundo (Povey y Mason, 1998). Debido a su importancia en la generación de los ultrasonidos, se tratará más extensamente los distintos tipos de transductores.

Por último, el **emisor**, como se mencionó anteriormente, tiene la función de transmitir la energía mecánica vibratoria producida por el transductor al medio y, a veces, modificar la amplitud del ultrasonido. Existen dos tipos fundamentales de emisores, los baños y las sondas, cuernos o sonotrodos, como se describirá posteriormente.



**Figura 1.18.** Esquema general de un sistema de ultrasonidos (adaptado de Powerultrasonics, 2017).

### 1.4.1. Transductores

Un transductor es un dispositivo capaz de transformar un tipo de energía de entrada en otra energía de salida. Como se ha comentado, en el caso de la generación de ultrasonidos, la energía eléctrica se transforma en energía mecánica vibratoria que acoplada al aire es radiada en forma de sonido. Si bien hay otros tipos de transductores ultrasónicos (mecánicos mediante la circulación a alta velocidad de aire o agua, ópticos utilizando láseres de alta energía y térmicos a través de descargas eléctricas), los de campo eléctrico y magnético suelen ser los más utilizados. Dentro de los electroacústicos, los

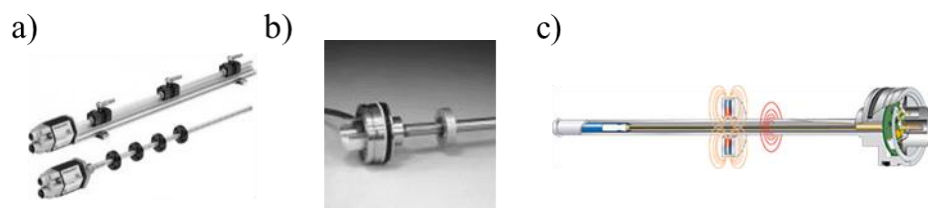
---

más comunes en uso industrial son los transductores magnetostrictivos y los piezoeléctricos, aprovechando estas dos propiedades que poseen ciertos materiales, la magnetostricción y la piezoelectricidad.

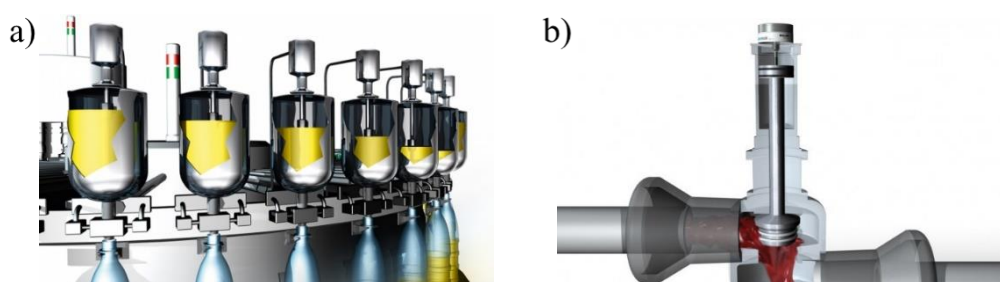
#### 1.4.1.1. Magnetostricción

La magnetostricción tiene lugar en los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos y se basa en las deformaciones mecánicas que experimentan estos materiales al someterlos a un intenso campo magnético. Esta variación puede ser lineal, circular o volumétrica. Los cambios longitudinales, directo (efecto Joule) e inverso (efecto Villari), son los más estudiados y empleados en el diseño de transductores ultrasónicos. Si se coloca una varilla de material ferromagnético como hierro o níquel en el interior de un solenoide, sufrirá variación de la longitud al conectar la corriente y producirse un campo magnético. La modificación en la longitud puede ser un aumento o una disminución, lo que en general no depende del sentido del campo aplicado sino de la naturaleza de la varilla. Por ejemplo, si la varilla es de níquel, disminuirá de longitud. Al pasar por la bobina una corriente eléctrica oscilatoria de determinada frecuencia  $\nu$ , la varilla disminuirá de longitud y volverá a su longitud original cada medio ciclo de oscilación eléctrica, generando vibraciones mecánicas de frecuencia  $2\nu$ .

Algunos materiales empleados son níquel, cromo, hierro y cobalto y la aleación permaloid (45 % níquel, 55 % hierro). El cobalto exhibe la mayor magnetostricción ( $\Delta L/L$ ) a temperatura ambiente de todos los elementos puros. Entre las aleaciones, la mayor magnetostricción conocida hasta el momento la presenta el terfenol D (una aleación de terbio, disprosio y hierro), siendo el material más comúnmente usado en aplicaciones magnetostrictivas (Carlin, 1979; Cracknell, 1983; del Moral, 2003). Los transductores basados en la magnetostricción se han empleado sobre todo en sistemas ultrasónicos de señalización, a baja frecuencia y alta potencia, en aplicaciones como navegación de submarinos, así como para detectar la posición de elementos móviles en maquinaria de multitud de procesos industriales (Fig. 1.19). En la industria alimentaria, son muy utilizados como sistema para medir el nivel en procesos de llenado (Fig. 1.20 a) o controlar el flujo en sistemas hidráulicos (Fig. 1.20 b).



**Figura 1.19.** Transductores magnetostrictivos de tipo varilla para mediciones de desplazamiento (ASM, 2017).



**Figura 1.20.** a) Sensor magnetostrictivo como sensor de llenado. b) Sensor magnetostrictivo integrado en un cilindro hidráulico para el control del flujo (Balluff, 2017).

Los transductores magnetostrictivos presentan la ventaja de ser capaces de alcanzar niveles altos de intensidad acústica ( $>150 \text{ W/cm}^2$ ). Además, son muy estables y duraderos, Sin embargo, proporcionan un rango limitado de frecuencias, de hasta 100 kHz aproximadamente, debido a limitaciones físicas. Cuanto mayor sea la frecuencia ultrasónica, menor tamaño debe tener el transductor magnetostrictivo. Mientras que los transductores piezoeléctricos actuales son altamente eficientes, los magnetostrictivos, requieren de una doble conversión de energía para producir los ultrasonidos (eléctrica-magnética-mecánica), presentan elevadas pérdidas por calor y sus generadores son menos eficientes. Por todo ello, su eficiencia energética no suele superar el 40 % (Cleaning Technologies Group, 2017; Mason, 1998). Debido a estos motivos, este tipo de transductores han sido sustituidos progresivamente por los piezoeléctricos.

### 1.4.1.2. Piezoelectricidad

En 1880, los hermanos Curie descubrieron el denominado efecto piezoeléctrico, basado en la propiedad de determinados cristales de generar fenómenos eléctricos a lo

largo de un eje, llamado polar o piezoeléctrico, cuando se aplican presiones sobre las caras perpendiculares a dicho eje. Debido a la fuerza ejercida, el cristal se deforma ligeramente apareciendo cargas positivas en una cara y negativas en la opuesta, creándose un campo de potencial electrostático. Sus experimentos mostraron una proporción directa entre la presión ejercida y la carga resultante. Además, el signo de la carga cambiaba cuando la presión pasaba a ser tensión, y viceversa. Durante la Primera Guerra Mundial, Langevin trabajó en la aplicación del efecto piezoeléctrico en la detección de submarinos. Posteriormente, Boyle construyó el primer prototipo de sonar.

Actualmente, la forma más común de producir ultrasonidos consiste en generar oscilaciones eléctricas de la frecuencia requerida y su posterior conversión en oscilaciones mecánicas. De igual forma, para la detección de los ultrasonidos, se convierten las oscilaciones mecánicas de nuevo en eléctricas. Los componentes activos que llevan a cabo estas conversiones son los transductores. En el caso de los transductores piezoeléctricos, contienen un cristal, natural o sintético, piezoeléctrico. Por tanto, dentro de los materiales piezoeléctricos se pueden distinguir dos tipos, los que poseen el carácter piezoeléctrico de forma natural (como el cuarzo, la turmalina o las sales de Rochelle), que suelen presentar un carácter más débil y los que propiedades piezoeléctricas después de ser sometidos a un proceso de polarización, como las cerámicas piezoeléctricas llamados ferroeléctricos. Los materiales ferroeléctricos poseen dipolos eléctricos aleatoriamente orientados pero que pueden ser orientados en una dirección aplicando un campo eléctrico externo. En el proceso de polarización, el material es calentado por encima de la temperatura de Curie (temperatura por encima de la cual se comporta como un material paramagnético) y se le aplica un potente campo eléctrico en cuya dirección (dirección de polarización) se alinearán los dipolos. Conservando el campo eléctrico constante, el material se enfría por debajo de su temperatura de Curie. Después, al suprimir el campo eléctrico externo, los dipolos quedan alineados, obteniéndose el material piezoeléctrico (Gallego-Juárez, 2017).

El comportamiento piezoeléctrico de un cristal depende tanto de su simetría interna como de la orientación del corte respecto a los ejes cristalográficos que se empleará en el transductor. Si la orientación no fuese la adecuada, tras la deformación no se generarían cargas eléctricas en superficie ni potencial electrostático. Para la generación de ultrasonidos no es preciso que el material piezoeléctrico vibre a su frecuencia de resonancia. No obstante, la conversión electromecánica es más eficaz y la amplitud de

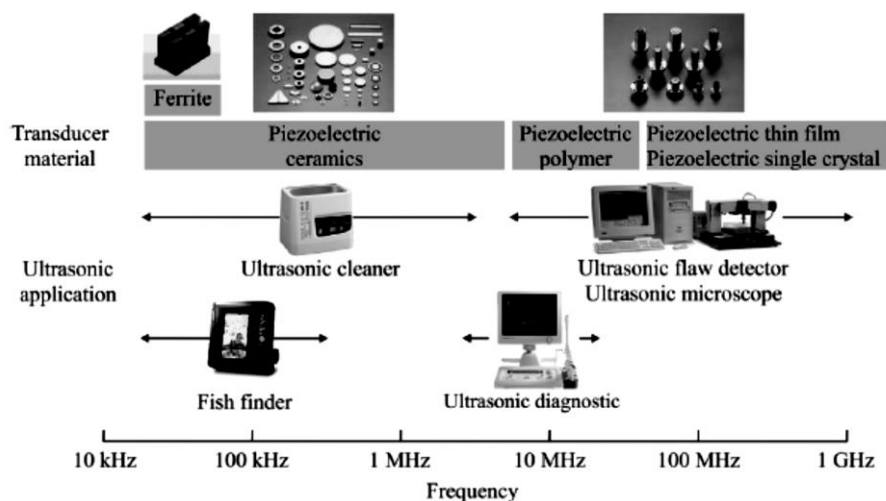
oscilación es máxima cuando la frecuencia de las oscilaciones eléctricas coincide con la frecuencia de resonancia mecánica natural del material piezoeléctrico (Asakura, 2015; Cracknell, 1983).

En el pasado se empleaban casi exclusivamente cristales de cuarzo, pero los intentos por usarlos a grandes potencias no fueron satisfactorios por problemas de diseño. Cuando se desean frecuencias superiores a 10-15 MHz, el espesor de la lámina de cristal es demasiado fina para presentar robustez mecánica. Aún se usan para aplicaciones a bajas potencias y altas frecuencias tanto para la emisión como para la recepción de ultrasonidos. Otro material, la sal de Rochelle (tartrato de sodio y potasio), fue empleada a comienzos de siglo XX. A pesar de presentar un efecto piezoeléctrico mayor que el cuarzo, es más blando y susceptible a la rotura.

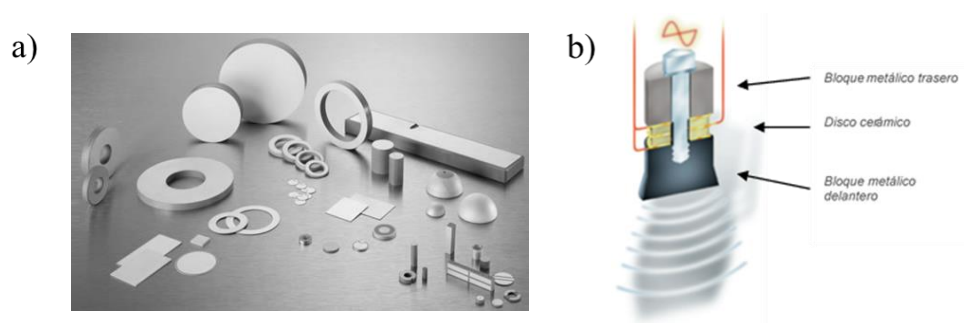
A comienzos del siglo XX, se inició la búsqueda de materiales piezoeléctricos sintéticos más versátiles. En los años 40 y 50 comenzaron a usarse el titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$ , niobato de plomo  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  y el titanato zirconato de plomo (PZT). Estos materiales son ferroeléctricos además de piezoeléctricos (Carlin, 1979, Cracknell, 1983).

Hoy en día las cerámicas piezoeléctricas de tipo PZT, cristales mixtos de circonato de plomo ( $\text{PbZrO}_3$ ) y titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) en sus diversas variaciones, son las cerámicas predominantes en el mercado. Dependiendo de la composición de la piezocerámica y de su geometría, será válida para determinadas aplicaciones y condiciones de trabajo. Las principales aplicaciones de las piezocerámicas son la limpieza ultrasónica, tecnología sónar, sensores, pruebas de materiales, diagnóstico médico, soldadura y perforación (Fig. 1.21).





**Figura 1.21.** Frecuencia ultrasónica generada y aplicaciones de los distintos materiales piezoeléctricos (Asakura, 2015).

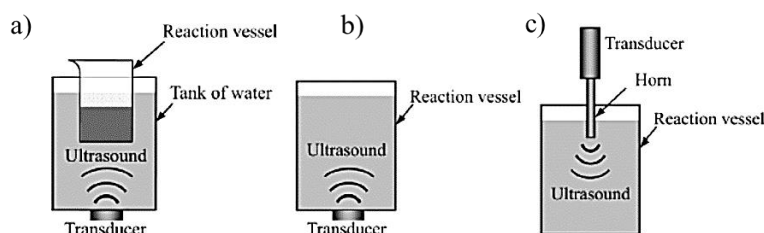


**Figura 1.22.** a) Diseños de cerámicas piezoeléctricas y b) sección de un transductor de ultrasonidos de alta energía (Ceramtec, 2017).

Los transductores piezoeléctricos son los más utilizados en la actualidad debido a que son capaces de suministrar elevadas potencias cubriendo todo el rango de frecuencias y a que presenta factores de conversión de energía eléctrica muy elevados. Su principal limitación es el paulatino envejecimiento que sufren las cerámicas con el tiempo de trabajo y su despolarización cuando trabajan a elevadas temperaturas (Cárcel *et al.*, 2014).

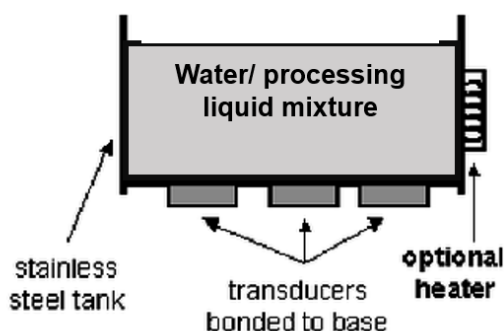
### 1.5. Equipos de ultrasonidos

Existen diferentes tipos de sistemas de aplicación de ultrasonidos de potencia en función del medio en el que se van a utilizar y de los efectos que se quieren producir en el mismo. Es fundamental conseguir un buen acople entre el sistema de aplicación y el medio para que el sistema sea eficiente, haciendo llegar así la mayor cantidad posible de energía a la muestra a tratar. Los principales sistemas comerciales de aplicación de ultrasonidos en medio líquido son los baños de ultrasonidos (sonicación indirecta) y los sistemas tipo sonda (sonicación directa) (Fig. 1.23).



**Figura 1. 23.** Métodos principales de irradiación de los ultrasonidos: a) y b) indirecto y c) directo.

Los **baños de ultrasonidos** constituyen quizás el sistema de generación de ultrasonidos indirecto más conocido y accesible en un laboratorio dado su bajo coste y fácil mantenimiento (Fig. 1.24). Estos equipos consisten en un tanque al que uno o varios transductores (de 40-130 kHz habitualmente), de un material piezoeléctrico como una lámina de zirconato de titanio o en ocasiones cuarzo, han sido fijados, normalmente en la parte inferior. La muestra es sumergida en agua o en una disolución de forma que los ultrasonidos son irradiados a través del medio líquido (Mason, 1998).



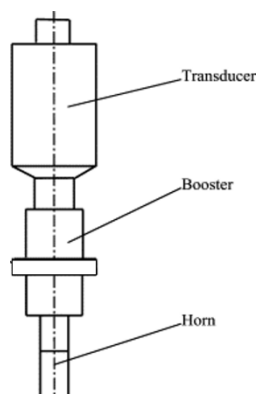
**Figura 1.24.** Esquema de un baño de ultrasonidos (Mason, 1998).

Debido a que el transductor o los transductores transmiten su vibración al área del tanque, relativamente grande, la intensidad del campo ultrasónico generado es bajo, entre 0,1-1 W/cm<sup>2</sup>, aproximadamente (Kentish, 2017). Por otro lado, en los baños se suelen

obtener regiones de intensidad ultrasónica máxima a distancias fijas de los transductores. Estas bandas se deben a la presencia de ondas estacionarias, generadas por la reflexión de las ondas sonoras en la interfase del medio líquido con el aire. Las bandas estarán separadas entre sí una distancia igual a la mitad de la longitud de onda ultrasónica. Por ejemplo, para un baño de frecuencia ultrasónica de 40 kHz, la longitud de onda será de 3,7 cm y las bandas de máxima intensidad estarían separadas 18,5 mm. El inconveniente es que, si el nivel del medio de transmisión es menor de  $\lambda$ , no se formarán dichas bandas de intensidad máxima. Para evitarlo, es posible hacer barridos de frecuencia, si el equipo lo permite (Mason, 1998).

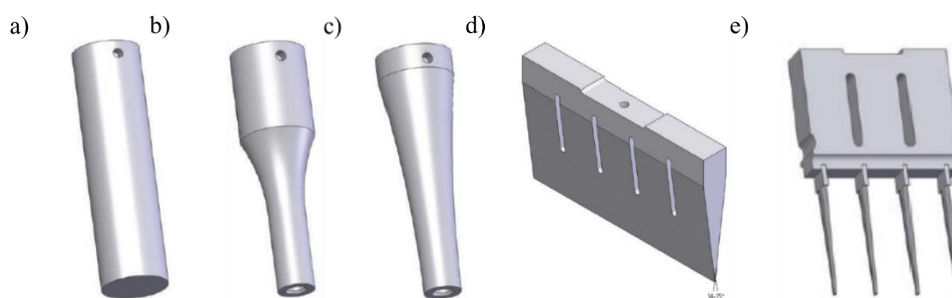
Inicialmente se diseñaron para la limpieza de materiales, pero también ha sido utilizados para estudiar los efectos de los ultrasonidos en distintos procesos como en reacciones sonoquímicas, activación e inactivación enzimática, destrucción de microorganismos, solubilización y mejora de procesos de transferencia de materia, etc. (Bermúdez-Aguirre *et al.*, 2011).

Las **sondas o cuernos** de ultrasonidos permiten aplicar potencias más elevadas que los baños (Fig. 1.25). La intensidad que puede aportar una sonda va desde unos pocos  $W/cm^2$  a cientos de  $W/cm^2$ . En estos equipos, el cuerno, habitualmente de titanio, está unido al propio transductor para amplificar la señal y hacerla llegar a la muestra. La punta del cuerno se suele denominar sonotrodo (aunque existe bibliografía en la que se refiere como sonotrodo a todo el amplificador) y es una pieza desmontable. La punta es la que se introduce en el interior del recipiente que contiene el medio a sonicar. Sumergida en el líquido, actúa como un pistón generando las ondas sonoras que se propagan a través del líquido produciendo la cavitación.



**Figura 1.25.** Esquema de un cuerno de ultrasonidos.

La forma del cuerno determina el grado de amplificación del ultrasonido, así la intensidad de la radiación sonora puede ser controlada seleccionando el tipo de cuerno. Se puede aumentar la intensidad ultrasónica reduciendo la superficie de transmisión de la vibración (Bermúdez-Aguirre *et al.*, 2011; Kentish, 2017). Así, una sonda con forma cilíndrica, sin variación de diámetro a lo largo de su longitud, se limita únicamente a la transmisión de la energía al medio. Por el contrario, una reducción del diámetro a lo largo de la misma, conlleva un aumento de la amplitud de la vibración (Kuttruff, 1991). Habitualmente tienen una longitud de  $\lambda/2$  y los más comunes son circulares, sólidos o huecos, catenoidales, exponenciales y de corte (Fig. 1.26). Existen otros muchos tipos adaptados a aplicaciones concretas. Por ejemplo, los cuernos de corte lateral (Fig. 1.26 e) son utilizados en procesos en continuo en la industria alimentaria para productos de alta densidad como guirlache, caramelos, repostería o queso, a la salida de túneles de enfriamiento (Bransonultrasonics.com; Powerultrasonics.com).



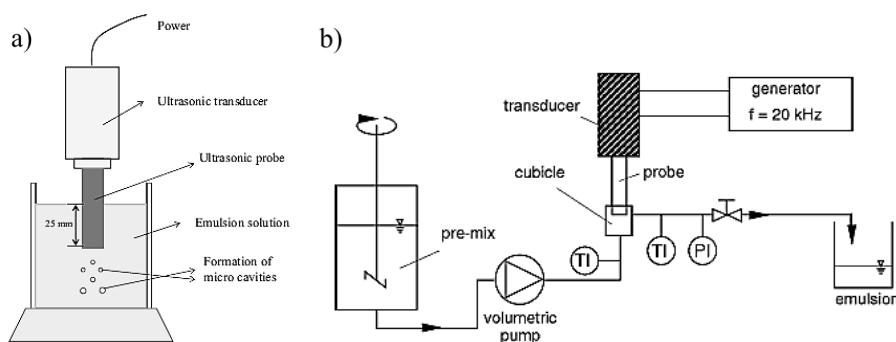
**Figura 1.26.** Tipos básicos de cuernos de ultrasonidos: a) de forma circular sólida (, b) catenoidal, c) exponencial, d) de corte y e) de corte lateral (Bransonultrasonics, 2017).

Como se mencionó anteriormente, los cuernos de ultrasonidos, como sistemas de sonicación directa, presentan la ventaja de suministrar mayor intensidad ultrasónica al sistema. Sin embargo, debido a esta intensidad acústica, la punta se suele erosionar y picar con el uso. Esto implica que pequeñas partículas de metal, normalmente titanio, se liberarán al medio de transmisión de las ondas. Para evitarlo y también lograr un funcionamiento efectivo, se debe pulir la punta para eliminar irregularidades y reemplazarla periódicamente cuando sea preciso (Kentish, 2017).

Una vez descritos los distintos equipos básicos para la aplicación de ultrasonidos, a continuación, se presentan algunos equipos a escala de laboratorio, planta piloto o industrial desarrollados basados en estos desarrollados para diversas aplicaciones de la industria alimentaria, farmacéutica, etc. Así, la sonicación directa se ha utilizado en la

industria alimentaria en diversos procesos como la preparación de emulsiones, extracción de compuestos,

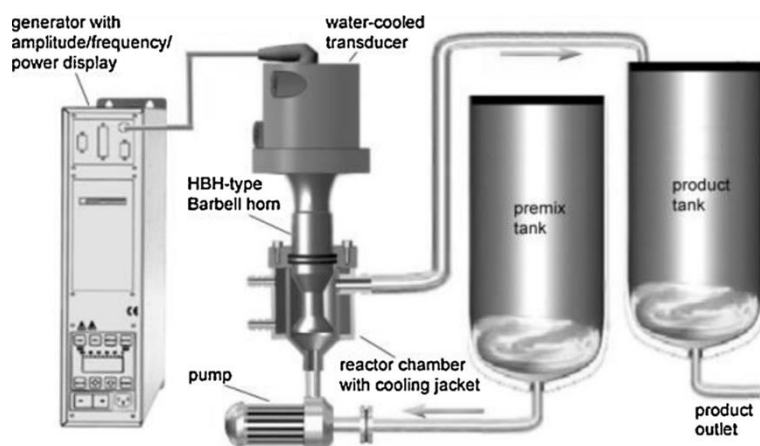
En la preparación de **emulsiones** en laboratorio, se han adaptado equipos como las sondas de ultrasonidos para aplicar las potencias necesarias para la obtención de emulsiones (Fig. 1.27). Los líquidos se disponen en un recipiente o cámara de tratamiento, que puede contar con una camisa de refrigeración o puede estar sumergida en un baño para mantener una temperatura concreta. La sonda de ultrasonidos, conectada a un generador, normalmente se sumerge en el líquido y las frecuencias de trabajo se sitúan habitualmente en el rango de 20-40 kHz. También existen algunos trabajos que han empleado a escala laboratorio disposiciones en continuo, en ocasiones con una cámara o tanque de premezclado, previo al de tratamiento (Behrend *et al.*, 2000; Kentish *et al.*, 2008; Leong *et al.*, 2009).



**Figura 1.27.** a) Esquema del montaje experimental realizado por Carpenter y Saharan (2017) para la preparación de nanoemulsiones de aceite de mostaza en agua. b) Representación esquemática de un equipo para la formación de emulsiones en continuo (Behrend *et al.*, 2000).

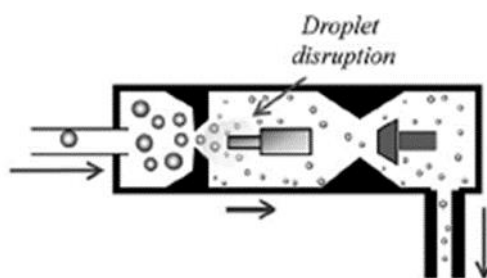
Son escasos los trabajos sobre la formación de emulsiones en alimentos a escala industrial, con descripción del procesador de ultrasonidos. Peshkovsky y Bystryak, (2014), trabajaron en el escalado de equipos para la producción de nanoemulsiones en la industria farmacéutica, concretamente en vacunas. El equipo empleado se muestra en la Figura 1.28. Según los autores la generación de emulsiones mediante ultrasonidos puede ser una alternativa eficiente a los homogeneizadores de alta presión, pero se requieren amplitudes ultrasónicas de al menos 80  $\mu\text{m}$  para obtener tamaños de partícula lo suficientemente pequeños. La dificultad hasta el momento para obtener estas elevadas amplitudes, ha sido la principal limitación a la hora de trasladar los buenos resultados obtenidos de escala laboratorio a industrial. Recientemente se han desarrollado nuevas sondas, como el cuerno de ultrasonidos Barbell, capaz de amplificar la amplitud

ultrasonica hasta 100  $\mu\text{m}$  manteniendo un diámetro de sonotrodo de 45-70 mm. Con este nuevo tipo de sondas ultrasónicas, pueden desarrollarse aplicaciones de alta intensidad en procesos industriales como formación de emulsiones (Peshkovsky y Bystryak, 2014; Industrial Sonomechanics, 2017).



**Figura 1.28.** Esquema del procesador ultrasónico ISP-3000 de alta amplitud industrial para la producción de nanoemulsiones (Peshkovsky y Bystryak, 2014). Consta de un generador de 3000 W, un transductor piezoeléctrico refrigerado (20 kHz) con cuerno tipo HBH con punta de 47 mm de diámetro.

En alimentos, los homogeneizadores ultrasónicos son de los más empleados, junto con los de alta presión y los microfluidizadores, en la producción de bebidas, siendo la aplicación en continuo la más frecuente (Fig. 1.29) (Piorkoswki y McClements, 2014). En estos sistemas, el tamaño de partícula suele decrecer con el aumento de la intensidad ultrasónica aplicada y del tiempo de residencia del alimento en la zona de disrupción (Abismail *et al.*, 1999).

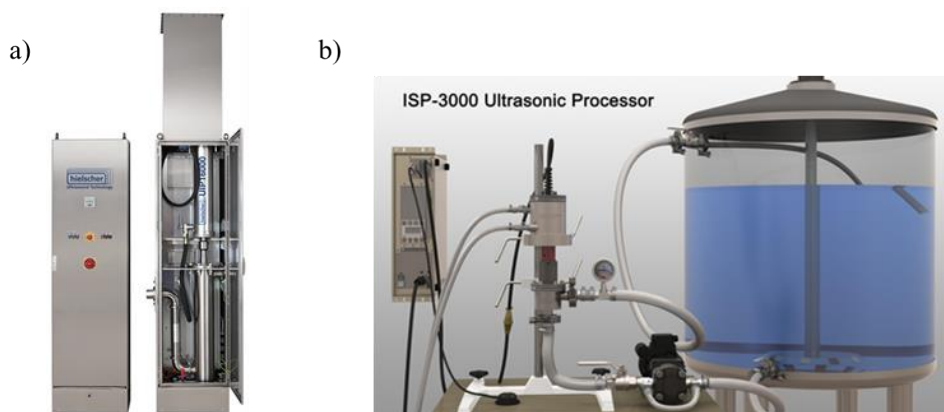


**Figura 1.29.** Homogeneizador ultrasónico para la formación de emulsiones en producción de bebidas en continuo (Piorkoswki y McClements, 2014).

Estos nuevos sistemas de generación de emulsiones en base a sondas de sonicación debe diferenciarse de los tradicionales silbatos ultrasónicos en los que el ultrasonido se genera sin necesidad de transductores. En el silbato ultrasónico, los ultrasonidos son

generados por una lámina vibrante sobre la que el líquido a sonicar incide a elevada velocidad. Es un sistema económico pero las intensidades de cavitación conseguidas no permiten alcanzar la formación de nanoemulsiones.

Para intensificar **procesos de extracción** se han introducido en la industria tanto las sondas o cuernos como los baños de ultrasonidos. Debido a sus diferentes características, sobre todo en cuanto a potencia, eficiencia y modo de aplicación, la elección de uno u otro sistema va a depender del tipo de producto y su proceso particular de producción (Chemat *et al.*, 2017). Las empresas Hielscher (Alemania), Industrial Sonomechanics (EE.UU.) y Reus (Francia) desarrollan reactores de extracción asistida con ultrasonidos a gran escala. Hielscher comercializa equipos de ultrasonidos que pueden ser utilizados para procesos de extracción y también emulsión y homogenización, de 18/20 kHz de frecuencia, de potencias desde 0,5 hasta 16 kW de potencia, como en el caso del UIP16000 (Fig. 1.30 a), y caudales desde 0,25 hasta 10 m<sup>3</sup>/h. El ISP-3000 de Industrial Sonomechanics (Fig. 1.30 b) consta de un transductor (SWCT-20-ISP), que se encuentra refrigerado y aislado del exterior, lo que hace el equipo adecuado para el trabajo con líquidos inflamables y en condiciones de alta humedad. La empresa Reus ha desarrollado baños de ultrasonidos de hasta 1000 l de capacidad, equipados con una bomba para llenar y vaciar el tanque.



**Figura 1.30.** a) Equipo UIP 16000 de Hielscher (18 kHz, 16 kW). b) Equipo ISP-3000 de Sonomechanics (20 kHz, 3 kW).

Recientemente y con el fin de acelerar la extracción de compuestos responsables del color de los vinos tintos y así reducir su tiempo de maceración, se ha desarrollado un equipo (Ultrawine) a escala de bodega por parte de la empresa AGROVIN que aplica ultrasonidos de alta potencia en flujo continuo (Fig. 1.31). La cavitación facilitaría la

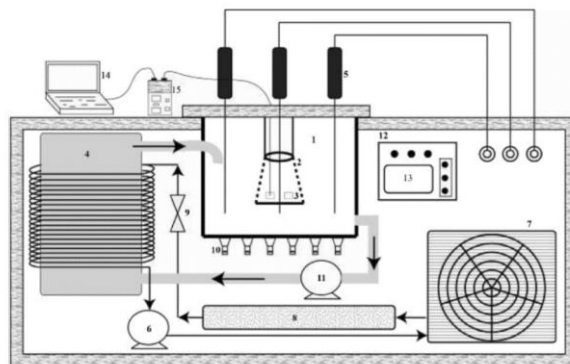
liberación de los compuestos fenólicos y precursores aromáticos que lo componen, permitiendo a las bodegas reducir el tiempo que dedican a este proceso y así optimizando la capacidad productiva, al poder disponer de más depósitos de maceración. Sin embargo, es un equipo está pendiente de aprobación para su uso en la elaboración de vino tinto y no se ha descrito la capacidad y potencia ultrasónica que aplica (Interempresas.net, 2017).



**Figura 1.31.** Equipo Ultrawine desarrollado por la empresa Agrovín (España) aplicado para acelerar la etapa de maceración en la obtención de vinos tintos.

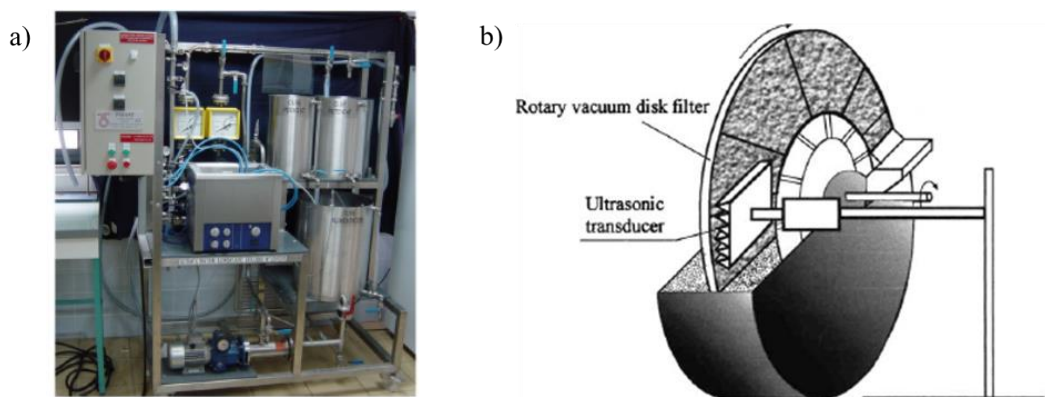
En **congelación** por inmersión de vegetales, Islam *et al.* (2014) emplearon un baño de ultrasonidos adaptado (Fig. 1.32) (Scientz, China). El equipo, de potencia nominal de 300 W, contaba con seis transductores de 20 kHz unidos a la base del baño. El refrigerante se hacía circular por el baño y las muestras eran sumergidas en el líquido refrigerante en un recipiente.





**Figura 1.32.** Equipo de congelación por inmersión asistida con ultrasonidos. 1) Baño de ultrasonidos. 2) Recipiente de muestras. 3) Muestras. 4) Reservorio de refrigerante. 5) Termopares. 6) Compresor. 7) Condensador. 8) Refrigerante. 9) Válvula. 10) Transductores. 11) Bomba. 12) Panel de control. 13) Pantalla. 14) Ordenador. 15) Termómetro.

En procesos de **filtración**, los mecanismos propuestos se basan en los distintos efectos de la cavitación, ya definidos en otras aplicaciones de limpieza. Los microjets generados desprenderían las partículas adheridas a la superficie del filtro, mientras que las microcorrientes y turbulencias prevendrían el depósito de nuevas partículas y la saturación del filtro (Kyllönen *et al.*, 2005). El transductor puede estar acoplado a la membrana durante la limpieza con agua o con productos químicos o puede estar fijo de manera que trabaje de forma continua, tanto en flujo tangencial (*cross-flow*) como perpendicular (*dead-end*). No obstante, los módulos que contienen las membranas son muy compactos y no admiten la inclusión del transductor. Por eso, es frecuente la utilización de baños de ultrasonidos (Fig. 33 a). También es posible el diseño de módulos de filtración a medida, solución más adecuada para su aplicación industrial (Fig. 33 b) (Kyllönen *et al.*, 2005). La aplicación de ultrasonidos ha permitido mejorar los procesos de filtración de aguas residuales (Kyllönen *et al.*, 2006) y también se ha implementado con éxito en la producción de zumos y otras bebidas (Mason *et al.*, 1996; Muthukumaran *et al.*, 2005).



**Figura 1.33.** a) Imagen de un equipo con un baño de ultrasonidos integrado para la filtración (Chemat *et al.*, 2011). b) Esquema del sistema de filtrado con transductor escalonado empleado por Gallego-Juárez *et al.* (2003).

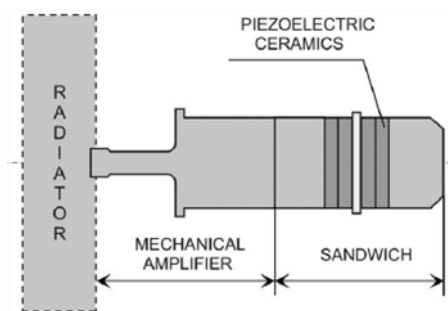
La introducción de ultrasonidos en el proceso de **corte de alimentos** ha permitido reducir las pérdidas de producto así como los costes de mantenimiento (Fig. 1.34). Se emplean cuchillas u hojas que forman parte de la estructura vibrante del cuerno de ultrasonidos (Fig. 1.26 e). La vibración de la hoja previene la adhesión de producto y facilita la limpieza. Además el corte es preciso y repetible. El corte asistido con ultrasonidos se utiliza sobre todo para productos frágiles y heterogéneos como pasteles o tartas, grasos, como el queso o pegajosos (Chemat *et al.*, 2011).



**Figura 1.34.** Corte asistido con ultrasonidos de un producto de pastelería (Chemat *et al.*, 2011).

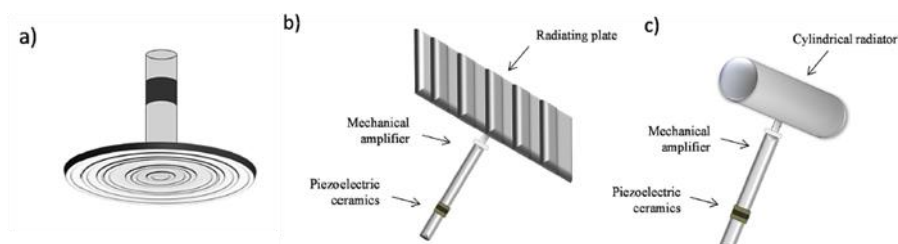
Hasta hace poco ha habido limitaciones en el uso de ultrasonidos en aplicaciones que se requerían alta intensidad ultrasónica y en fluidos o medios de distintas fases y, sobre todo, en **gases**, que presentan baja impedancia y alta absorción acústica.

Normalmente los ultrasonidos se transmitían mediante un sistema de contacto, como las sondas tradicionales o los baños, y no al aire (Charoux *et al.*, 2017). Los retos han sido conseguir un buen ajuste entre las impedancias del transductor y del medio, lograr mayores amplitudes de vibración, así como la obtención de direccionalidad en la irradiación y concentración de la energía ultrasónica. Además, para la introducción en procesos a gran escala, era preciso contar con transductores de alta potencia y gran superficie de irradiación. En las últimas décadas, se ha desarrollado una nueva familia de transductores de gran superficie de irradiación, que reúne todos los requisitos anteriores y que han permitido el desarrollo de aplicaciones de los ultrasonidos denominadas *airborne* o al aire. La estructura básica de estos transductores (Fig. 1.35) consiste en un transductor piezoeléctrico, en configuración sándwich y un amplificador o cuerno sólido. Unido al cuerno hay un radiador que vibra por flexión y debido a su superficie, incrementa la resistencia y mejora el ajuste de impedancia con el medio.



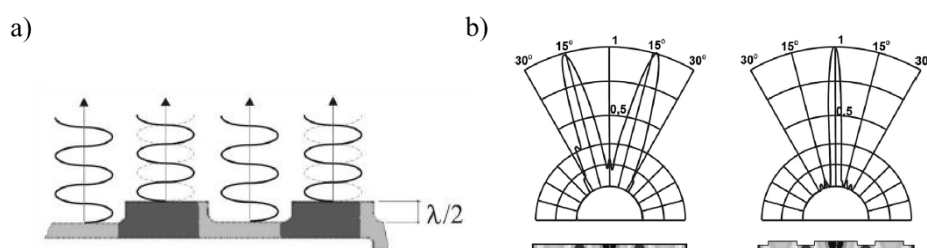
**Figura 1.35.** Estructura básica de los transductores de ultrasonidos de alta potencia para aplicaciones al aire (Gallego-Juárez *et al.*, 2010b)

Dentro de esta gama, los principales tipos de transductor son de plato escalonado, plato estriado, plato escalonado-estriado y radiador cilíndrico (Fig. 1.36) (Bermúdez-Aguirre *et al.*, 2011; Charoux *et al.*, 2017; Gallego-Juárez, 2017). Es de destacar el trabajo del grupo de Ultrasonidos de Potencia (ITEFI, CSIC) en esta línea que ha permitido el desarrollo de este tipo de transductores.



**Figura 1.36.** Transductores para aplicación de ultrasonidos al aire: a) de plato circular escalonado, b) de plato rectangular escalonado y c) de radiador cilíndrico (Charoux *et al.*, 2017).

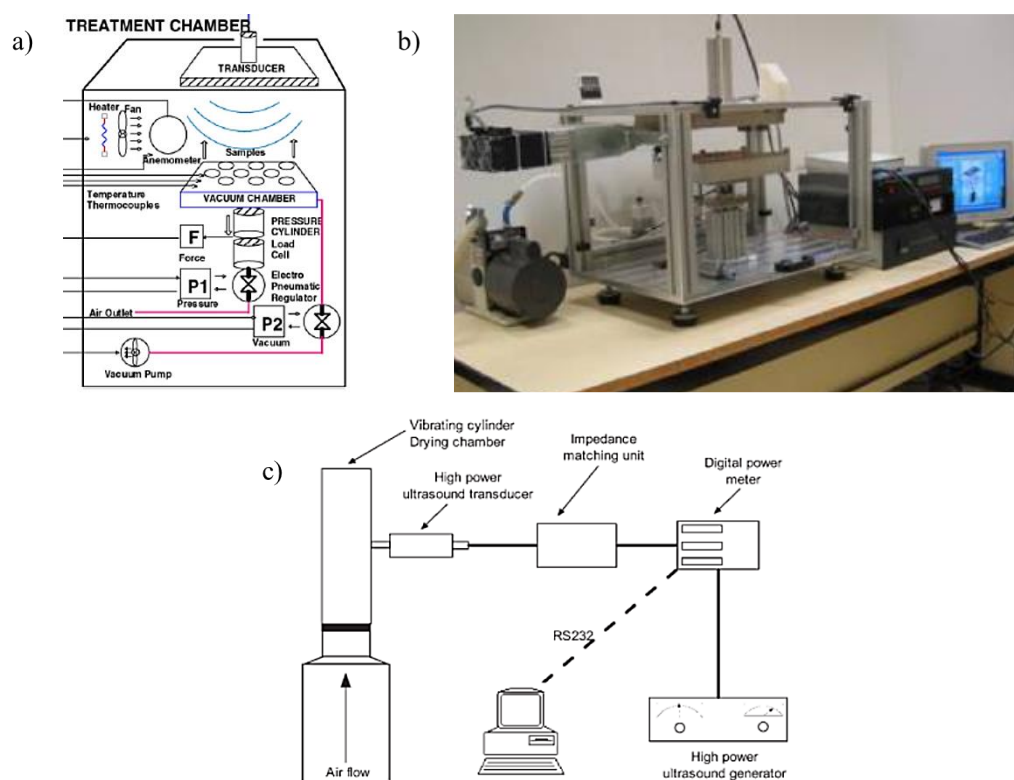
En los platos escalonados, la finalidad es que la radiación a lo largo de todo el haz se produzca en fase y se consiga un patrón con mejor direccionalidad que en un plato liso (Fig. 1.37). En los platos estriados, se realiza una serie de hendiduras o estrías en la cara posterior con el objetivo de eliminar masa en ciertas zonas. Se consigue así reducir estrés en la vibración por flexión del radiador y eliminar modos de vibración inconvenientes, logrando un haz más concentrado. Es posible de esta manera diseñar el radiador para que el campo ultrasónico generado tenga un patrón específico para una función (Charoux *et al.*, 2017; Gallego-Juárez *et al.*, 2010b).



**Figura 1.37.** a) Radiación en fase de un plato escalonado. b) Comparación de la direccionalidad del patrón de radiación de un plato liso y un plato escalonado (Gallego-Juárez *et al.*, 2010b).

La **deshidratación** por convección asistida con ultrasonidos permite disminuir la temperatura y el tiempo de procesado, manteniendo mejor las características organolépticas y nutricionales del alimento (Chemat *et al.*, 2011). Se ha aplicado sobre todo en leche en polvo, frutas y verduras. Existen varios mecanismos propuestos, que serán descritos en el apartado 1.7.6. con más detalle. Entre ellos, las compresiones y rarefacciones producidas por los ultrasonidos en el producto ayudarían a extraer el agua del interior que, una vez en la superficie será evaporada por el flujo de aire caliente (Gallego-Juárez *et al.*, 2001). El desarrollo de estos nuevos transductores piezoeléctricos de alta potencia con gran superficie vibratoria, ha permitido implementar con éxito la deshidratación asistida con ultrasonidos al aire en varios productos, con reducciones del tiempo de deshidratación desde el 30 al 80 %, según las condiciones (Cárcel *et al.*, 2017). La aplicación de los ultrasonidos en deshidratación se ha realizado tanto de modo directo, estableciendo contacto entre la muestra y el elemento vibratorio (De la Fuente-Blanco *et al.*, 2006) (Fig. 1.38 a y b) como indirecto (*air-borne*), con transductores de plato escalonado o cilíndrico. De este último tipo, García-Pérez *et al.* (2007) (Fig. 1.38 c) emplearon un equipo de deshidratación de convección, en el que la cámara de tratamiento fue sustituida por un cilindro vibratorio de aluminio conectado a un transductor. Un

sistema similar a este, ha sido recientemente empleado en elaboración de jamón curado, reduciendo el tiempo de secado y obteniéndose una mejor textura del producto (Contreras *et al.*, 2018).

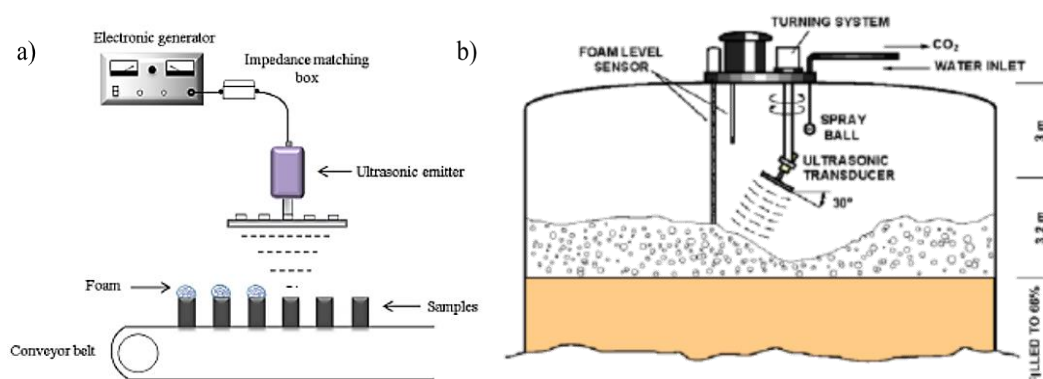


**Figura 1.38.** a) Esquema de la cámara a de tratamiento de un equipo de deshidratación asistida con ultrasonidos de contacto directo, aire caliente y vacío y b) imagen del equipo completo (De la Fuente-Blanco *et al.*, 2006). c) Esquema de un equipo de deshidratación asistida con ultrasonidos de forma indirecta (García-Pérez *et al.*, 2006).

Otros ejemplos de equipos diseñados para aplicaciones específicas son los desarrollados con efecto antiespumante ya que, como más adelante se tratará, las ondas de ultrasonidos son una forma higiénica de **eliminar espumas** no deseadas en procesos de producción. Hoy en día se utilizan los anteriormente descritos transductores de tipo plato al aire con esta función. Es posible montar el transductor en un sistema de rotación controlado electrónicamente, de esta manera puede girar a distintas velocidades y cubrir una mayor superficie de trabajo (Chemat *et al.*, 2011). Se ha implementado esta técnica con éxito en el control de la formación de espumas en líneas rápidas de envasado de alimentos (Fig. 1.39 a). Para mayor eficiencia pueden colocarse transductores en paralelo. Según Gallego-Juárez (2010b), si se colocan uno o dos transductores de plato escalonado,

sería suficiente para controlar la formación de espuma en una línea que procese 20 latas por segundo con un bajo consumo energético.

Con la misma finalidad antiespumante, se han utilizado en tanques de fermentación, como en el caso de la producción de la cerveza, y en otros reactores de gran tamaño (Fig. 1.39 b). La empresa española Pusonics comercializa sistemas ultrasónicos de eliminación de espumas con una eficiencia electroacústica próxima al 80 %, de 150-300 W de potencia, 175 dB de presión acústica y rango de frecuencias 10-50 W (Pusonics, 2017).



**Figura 1.39.** a) Configuración del equipo para la eliminación de burbujas durante el envasado en líneas de enlatado (Charoux *et al.*, 2017). b) Sistema de eliminación de espuma en un tanque de fermentación (Gallego-Juárez, 2010a).

Existen muchos más ejemplos de equipos de ultrasonidos sobre todo a escala de laboratorio con muy diversas aplicaciones y configuraciones adaptadas. Es de destacar los trabajos de Chemat *et al.* (2011; 2017), Cárcel *et al.* (2012), Gallego-Juárez (2010a), Gogate *et al.* (2011; 2015) y Tiwari (2015), entre otros, donde se recogen muchos de estos equipos y configuraciones.

## 1.6. Aplicaciones de los ultrasonidos

La aplicación de los ultrasonidos en la industria alimentaria es considerada un área prometedora que aún no ha sido suficientemente desarrollada. Es aún preciso un mejor conocimiento de la tecnología en su uso en alimentos, el avance tecnológico y el desarrollo de equipos de ultrasonidos más potentes y la adaptación a escala industrial (Gallego-Juárez, 2017). En comparación con otras tecnologías, presenta las ventajas de ser segura, respetuosa con el medio ambiente y no tóxica, además de resultar económica de implantar (Kentish y Ashokkumar, 2011).

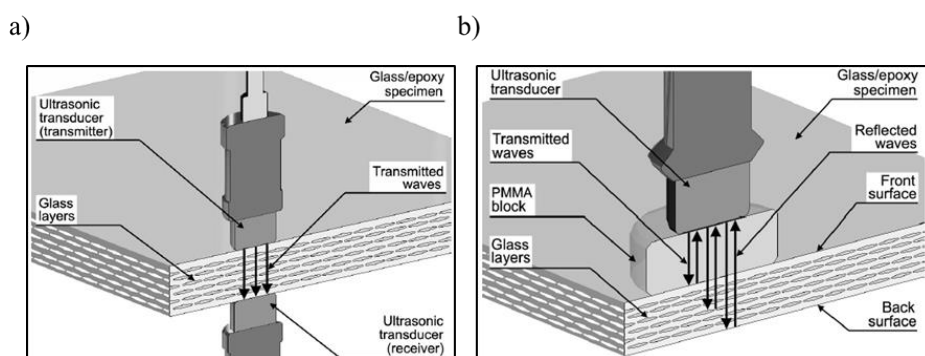
Como ya se ha descrito, los ultrasonidos aplicados en medios en líquidos generan una serie de efectos físicos: vibraciones, agitación y elevación de la temperatura, aún en ausencia de cavitación acústica. Además, la cavitación genera fuerzas de cizalla, ondas de choque, microjets y micro turbulencias, a parte de las posibles reacciones sonoquímicas (Chandrapala, 2012). Dependiendo del tipo de proceso, pueden resultar de especial interés los efectos físicos o químicos, o incluso ambos. Por ejemplo, en la extracción y la formación de emulsiones, tienen especial relevancia los efectos físicos. En cambio, para la degradación de contaminantes o la producción de nanomateriales, se precisa la generación de radicales libres. En el área de la síntesis de polímeros, las condiciones extremas localmente producidas por la cavitación son empleadas para romper enlaces e iniciar la polimerización (Ashokkumar, 2015); Zhang *et al.*, 2009).

Si bien en esta Tesis Doctoral el campo de aplicación es el de los ultrasonidos de alta potencia, se ha considerado de interés incluir una breve revisión de las distintas aplicaciones de los ultrasonidos de baja potencia.

### *1.6.1. Aplicaciones de los ultrasonidos de baja potencia y alta frecuencia*

Aunque los ultrasonidos comenzaron a emplearse en la industria alimentaria en las primeras décadas del siglo XX, no fue hasta finales de dicho siglo cuando se extendió su uso. Presentan una serie de ventajas, como que permiten realizar mediciones de forma rápida, no-invasiva y adaptadas a procesos en continuo. Por otro lado, los avances en la electrónica han hecho posible la comercialización de instrumentos de ultrasonidos de coste razonable (McClements, 1995). Las aplicaciones de los ultrasonidos de alta frecuencia se basan en las posibilidades que ofrece como sistema sensor. Cuando las ondas ultrasónicas se propagan en un medio, cualquier modificación en la estructura de

dicho medio provoca un cambio en la propagación del ultrasonido, dándose fenómenos como la atenuación, refracción, reflexión y variación de la velocidad. Debido a la corta longitud de onda de los ultrasonidos, es posible discriminar pequeñas variaciones en las características mecano-elásticas del medio. Estos equipos suelen consistir bien en una fuente emisora de los ultrasonidos que emite la señal ultrasónica que atraviesa el producto, produciéndose atenuaciones, variaciones de la velocidad, refracción o reflexión, que son detectados al otro lado del producto por un receptor; o bien, el mismo emisor hace de receptor (sistema impulso-eco) detectando el eco de la señal ultrasónica producido por discontinuidades, defectos o interfaces (Fig. 1.40). La velocidad se relaciona con la viscosidad y la elasticidad del medio mientras que la atenuación los ultrasonidos está ligada a la estructura interna y a mecanismos de pérdida de energía. Pueden llevarse a cabo mediante transmisión o impulso-eco. Monitorizando la atenuación de los ultrasonidos puede evaluarse el grado de cristalización, homogenización, emulsión o la estabilidad en leche, zumos y salsas.



**Figura 1.40.** a) Esquema de los métodos de transmisión con ondas longitudinales y b) método de impulso-eco para el análisis de materiales, en este caso placas de cristal/epoxi (Wróbel y Pawlak, 2007).

Las principales aplicaciones de los ultrasonidos de baja potencia son el diagnóstico por imagen, el análisis no destructivo de materiales, y el control de procesos industriales (Gallego-Juárez, 2017), siendo las dos últimas las más desarrolladas en la industria alimentaria. Así, existen una amplia variedad de sensores de ultrasonidos para medir distancia, nivel, flujo, presión, temperatura, concentración de compuestos en gases o líquidos, composición, etc. (Gallego-Juárez, 2017). La Tabla 1.1 recoge algunas de las aplicaciones de los ultrasonidos en análisis de alimentos y control de procesos en la industria alimentaria.



**Tabla 1.1.** Ejemplos de aplicaciones de los ultrasonidos de alta frecuencia en la industria alimentaria (McClements, 1995), donde  $c$  es la velocidad del ultrasonido;  $\alpha$ , el coeficiente de atenuación;  $Z$ , la impedancia acústica; y  $t$ , el tiempo requerido para que la onda sea reflejada y llegue al transductor.

Aplicación	Alimento	Propiedad medida
Composición	Concentración de azúcar en disolución	$c$
	Concentración de sal en salmuera	$c$
	Triacilglicéridos en aceites	$c, \alpha$
	Concentración de partículas en emulsiones	$c, \alpha$
	Contenido de alcohol en bebidas	$c$
	Concentración de burbujas de aire	$c, \alpha, Z$
	Composición de leche	$c, \alpha$
	Proporción de grasa en carne	$c, \alpha$
	Concentración de biopolímeros en geles	$c, \alpha$
Cambios de fase	Glóbulos de grasa en leche	$c, \alpha$
	Triacilglicéridos en alimentos grasos	$c, \alpha$
	Agua en carne	$c, \alpha$
Tamaño de partícula	Gotas de aceite en salsas	$c, \alpha$
	Glóbulos de grasa en leche	$c, \alpha$
	Micelas de caseína	$c, \alpha$
	Burbujas de aire en alimentos	$c, \alpha, Z$
Varias	Calidad de los huevos	$c, \alpha$
	Madurez de la fruta	$c, \alpha, Z$
	Textura de galletas	$c, \alpha$
	Gelificación de geles	$c, \alpha$
	Grietas en quesos	$c, \alpha, Z$
	Velocidad de flujo de líquidos	$t$
	Nivel de líquido en tanques	$t$
	Detección de materia extraña	$t, Z$
	Monitorización de reacciones enzimáticas	$c, \alpha$
	Estructura de biopolímeros	$c, \alpha$
	Perfil de cremación de emulsiones	$c, \alpha$
	Temperatura de alimentos	$t$
	Imagen de crecimiento microbiano	$t, Z$

### **1.7. Aplicaciones de los ultrasonidos de alta potencia y baja frecuencia en alimentos**

En los últimos años, se han desarrollado numerosas aplicaciones de los ultrasonidos de alta potencia en el procesado de los alimentos, que van desde el control de la calidad de los productos hasta su procesado, buscando mejoras en la extracción, la cristalización, la modificación de la funcionalidad de distintos compuestos, la emulsión o la inactivación microbiana. Algunas aplicaciones han sido ampliamente estudiadas, como la extracción o la formación de emulsiones, mientras que otras son más recientes. A continuación se hace una revisión de las distintas aplicaciones que podrían agruparse en aquellas encaminadas a la formación de emulsiones, los procesos de mejora de la transferencia de masa (extracción, marinado, etc.), de transferencia de energía (congelación, descongelación), o procesos en los que se incluyen ambos, masa y energía (deshidratación, inactivación microbiana, etc.) y toda una serie de aplicaciones muy variadas (desgasificación, filtración, corte, limpieza, modificación de la viscosidad y textura o el cocinado de alimentos). La Tabla 1.2 resume los mecanismos y beneficios de las distintas aplicaciones de este tipo de ultrasonidos.

**Tabla 1.2.** Aplicaciones, mecanismo de acción y beneficios de los ultrasonidos de alta potencia en la industria alimentaria (Patist y Bates, 2008).

Application	Mechanism	Benefit
Extraction	Increased mass transfer of solvent, release of plant cell material (cavitation dislodgement)	Increased extraction efficiency, yield in solvent, aqueous or supercritical systems
Emulsification/ homogenization	High shear micro-streaming	Cost effective emulsion formation
Crystallization	Nucleation and modification of crystal formation	Formation of smaller crystals
Filtration/ screening	Disturbance of the boundary layer	Increased flux rates, reduced fouling
Separation	Agglomeration of components at pressure nodal points	Adjunct for use in non-chemical separation procedures
Viscosity alteration	Reversible and non-reversible structural modification via vibrational & high-shear micro-streaming. Sono-chemical modification involving cross-linking and restructuring	Non-chemical modification for improved processing traits, reduced additives, differentiated functionality.
Defoaming	Airborne pressure waves causing bubble collapse	Increased production throughput, reduction or elimination of antifoam chemicals and reduced wastage in bottling lines.
Extrusion	Mechanical vibration, reduced friction	Increased throughput
Enzyme and microbial inactivation <sup>a</sup>	Increased heat transfer and high shear. Direct cavitation damage to microbial cell membranes	Enzyme inactivation adjunct at lower temperatures for improved quality attributes
Fermentation <sup>a</sup>	Improved substrate transfer and stimulation of living tissue, enzyme processes	Increasing production of metabolites, acceleration of fermentation processes
Heat Transfer <sup>a</sup>	Improved heat transfer through acoustic streaming and cavitation	Acceleration of heating, cooling and drying of products at low temperature

### 1.7.1. *Formación de emulsiones*

La utilización de los ultrasonidos para la formación de emulsiones ha sido una de las primeras aplicaciones en la industria alimentaria. Una emulsión es un sistema heterogéneo, formado por dos líquidos inmiscibles, en el que uno de ellos se encuentra disperso en el otro en forma de pequeñas gotas. Las emulsiones se clasifican según su composición principalmente en emulsiones aceite/agua (O/W), en las que la fase dispersa es el aceite y la fase continua es acuosa (por ejemplo, leche o mayonesa) y emulsiones agua/aceite (W/O), en las que las gotas de agua están dispersas en el aceite (como en la mantequilla) (Chung y McClements, 2014). Existe otra clasificación general en cuanto al tamaño de partícula: nanoemulsiones (1-100 nm), miniemulsiones (100-1000 nm) y macroemulsiones (0, 5-100  $\mu\text{m}$ ) (Santana *et al.*, 2013).

Li y Fogler (1978a and 1978b) propusieron originalmente un mecanismo que explica la capacidad emulsionante de los ultrasonidos, posteriormente observado mediante fotografía de alta velocidad (Cucheval y Chow, 2008), consistente en dos pasos. Primero, las ondas acústicas generan inestabilidad en la interfase de los dos líquidos, propulsando grandes gotas de aceite en la fase acuosa y posteriormente, la cavitación transitoria produce micro-corrientes y fuerzas de cizalla que van reduciendo el tamaño de las gotas necesario para formar la emulsión (Thompson y Doraiswamy, 1999; Leong *et al.*, 2017).

Existen multitud de estudios acerca de la preparación de emulsiones asistida con ultrasonidos (Abismaïl *et al.*, 1999; Carpenter y Saharan, 2017; Cucheval y Chow, 2008; Jafari *et al.*, 2007 y 2008). De forma general, en estos estudios se concluye que mediante ultrasonidos era posible obtener emulsiones de menor tamaño de partícula, menos polidispersas y más estables que mediante agitación. Por ejemplo, en un estudio que compara la utilización de ultrasonidos con la agitación tradicional (Ramachandran *et al.*, 2006), la aplicación de ultrasonidos permitió elaborar nanoemulsiones de aceite de mostaza en agua con un área interfacial 67 veces mayor que la obtenida mecánicamente. Además, las emulsiones sonicadas tuvieron una distribución de tamaño de partícula más estrecha (0,82-44,6  $\mu\text{m}$ ) que las emulsiones control (8,1-610  $\mu\text{m}$ ).

La capacidad emulsionante de un sistema está influenciada por numerosos factores. Unos factores son dependientes de la fuente de sonicación y otros son ambientales. Así, entre los primeros se destacan la frecuencia e intensidad del campo

ultrasónico y el tiempo de exposición (así como otras cuestiones geométricas como la posición del transductor o cuerno respecto a los líquidos). Entre los segundos, tienen importancia la temperatura, la proporción, el volumen total y la viscosidad de las fases, así como la presión hidrostática y el contenido en gas disuelto, entre otros (Jafari *et al.*, 2008).

En cuanto a la **frecuencia ultrasónica**, sólo los ultrasonidos de baja frecuencia (16-100 kHz), son capaces de formar emulsiones (Canselier *et al.*, 2002; Chandrapala *et al.*, 2012). Como ya se ha indicado, la energía generada por un campo ultrasónico es inversamente proporcional al cuadrado de la frecuencia. Esto explica que, mientras que los ultrasonidos de baja frecuencia y alta energía generan intensas fuerzas de cizalla o *shear forces*, cuando la frecuencia es mayor, dichas fuerzas son más débiles y no generan emulsiones de forma eficaz. Por ejemplo, es posible formar una emulsión en un sistema de aceite de girasol al 10% en agua si se aplican ultrasonidos de 20 kHz, pero no ocurre si la frecuencia es de 211 kHz.

En el caso de la **potencia acústica**, para una frecuencia determinada, su incremento supone el aumento del número de burbujas de cavitación y también el tamaño de las cavidades individuales, lo que resulta en un colapso y en fuerzas de cizalla más intensas. El resultado es una disminución del tamaño de partícula de la fase dispersa con el aumento de la potencia ultrasónica. Existe, no obstante, una energía óptima para una máxima eficacia en la formación de la emulsión, a partir de la cual se da un sobreprocesado y puede producirse coalescencia de la emulsión (Canselier *et al.*, 2002; Villamiel *et al.*, 2017). Es por ello que, dependiendo del tipo de emulsión, se hace necesario determinar la potencia ultrasónica requerida. Por ejemplo, Ramisetty *et al.* (2015) utilizando emulsiones de aceite de coco en agua con agente surfactante (Tween 80/Span 80) determinaron que, al aumentar la densidad de potencia, se reducía el tamaño de partícula de la emulsión resultante y requería menos tiempo su preparación. Para una fracción de aceite de 0,1 y 0,055 de emulsionante, aplicando una densidad de potencia de  $91 \text{ W/m}^3$  durante 60 min, se alcanzó un tamaño de partícula de la emulsión, medido como diámetro medio de la partícula con volumen promedio ( $d_{32}$ ), de unos 200 nm. Si la densidad de potencia aumentaba a  $475 \text{ W/m}^3$ , era posible obtener una emulsión similar en tan sólo un minuto de tratamiento.

En cuanto al **tiempo de sonicación**, en general, al prolongar el tratamiento el tamaño de las partículas de la fase dispersa es menor. Cuanto más largo sea el proceso

mayor energía se estará aportando para la disrupción de las fases, la formación de las gotas y su posterior reducción de tamaño. Sin embargo, a partir de cierto momento, y como se ha indicado al aumentar la energía aplicada, las partículas dispersas pueden comenzar a chocar entre ellas y coalescer. En algunos trabajos, se ha descrito que, aunque se prolongue el tiempo, no se reduce el tamaño de partícula, alcanzándose un “plateau”. Es decir, para unas determinadas condiciones (energía suministrada, composición de las fases, etc.) hay un cierto tamaño por debajo del cual no es posible reducir la partícula de la emulsión por lo que en esos casos continuar el procesado es ineficiente (Jafari *et al.*, 2008; McClements, 2005;). Por ejemplo, Cucheval y Chow (2008), estudiaron la influencia del tiempo de procesado y la potencia ultrasónica en el tamaño de partícula, empleando un sistema aceite/agua de composición 5% de aceite de soja con 1% de Tween 80 y una sonda de 20 kHz (18, 30 y 47 W). Observaron que el tamaño de partícula de la emulsión, medido como diámetro medio de la partícula con volumen promedio ( $d_{43}$ ), se redujo a mayor velocidad cuanto mayor fue la potencia ultrasónica, alcanzando un valor mínimo a los 5 min de procesado; sin embargo, el tamaño mínimo de partícula resultó independiente de la potencia suministrada.

Respecto a la **temperatura** del sistema, como ya se ha indicado anteriormente, cuanto más elevada sea, menos violenta será la implosión de las burbujas de cavitación. Aunque el aumento de la temperatura reducirá la viscosidad de las fases y la tensión interfacial (tensión superficial entre las dos fases inmiscibles), disminuyendo la energía termodinámica para producir las gotas de la emulsión, en general conllevará un descenso en las fuerzas de cizalla y una menor eficacia en la formación de la emulsión (Canselier *et al* 2002; Jafari *et al.*, 2008; Shanmugam y Ashokkumar, 2017).

La **viscosidad** de cada una de las fases influye de manera distinta en el proceso de emulsión. Cuanto más viscosa sea la fase dispersa, más difícil será formar las gotas y romperlas en gotas pequeñas, siendo mayor el tamaño de partícula. En general para los sistemas de emulsión de alta energía, cuanto mayor sea la viscosidad de la fase dispersa, menor será la frecuencia de colisión entre partículas y la probabilidad de coalescencia. Sin embargo, para la emulsión asistida con ultrasonidos, se observa una tendencia distinta. Canselier *et al.* (2002) no encontraron correlación alguna entre la viscosidad de la fase continua y el tamaño de partícula. Maa y Hsu (1999) obtuvieron mediante ultrasonidos (20 kHz, 200 W) al 100 % de amplitud, un tamaño de partícula de 2  $\mu\text{m}$ , independientemente de la viscosidad. Sin embargo, si se reducía la potencia ultrasónica a

la mitad, el tamaño de partícula disminuía con el aumento de la viscosidad de la fase móvil y si se reducía aún más, en un 80 %, el tamaño de partícula no disminuía si no que aumentaba con la viscosidad.

En cuanto a la **presión externa**, Leong *et al.* (2009) elaboraron emulsiones de aceite de girasol al 15 % (p/v) en agua con un 5,6 % de surfactante (SDS), utilizando un cuerno de ultrasonidos (20 kHz, 400 W) a distintas sobrepresiones (0-400 kPa). Al aumentar la presión, progresivamente aumentó la densidad de potencia suministrada al sistema, de forma que a 300 kPa (2,3 W/ml) en sólo un minuto se logró un tamaño de partícula de 57 nm.

Ramisetty *et al.* (2015) utilizaron emulsiones de aceite de coco en agua con surfactante y encontraron que cuanto mayor era el **volumen de fase interna** a dispersar, para una potencia ultrasónica y tiempo de tratamiento concreto, mayor era el tamaño de partícula resultante. Por otro lado, al aumentar la densidad de potencia, se reducía tamaño de partícula de la emulsión resultante y requería menos tiempo su preparación. Para una fracción de aceite de 0,1 y 0,055 de emulsionante, aplicando una densidad de potencia de 91 W/m<sup>3</sup> durante 60 min, se alcanzó un d<sub>32</sub> de unos 200 nm. Si la densidad de potencia aumentaba a 475 W/m<sup>3</sup>, era posible obtener una emulsión similar en tan sólo un minuto de tratamiento.

Finalmente, un estudio reciente realizado por Carpenter y Saharan (2017) se evaluó la influencia de la fracción de volumen de surfactante, aceite y la amplitud ultrasónica (20 kHz, 750 W) en el tamaño de partícula y la estabilidad de nanoemulsiones de aceite de mostaza en agua. Estos autores determinaron un contenido en surfactante óptimo (8% v/v), a partir del cual el tamaño de partícula se mantuvo constante. Con una fracción de volumen de aceite de 0,1 el tamaño de partícula fue mínimo, pero hasta 0,2 podían obtenerse emulsiones con d<sub>32</sub> en el rango de nm. Una amplitud ultrasónica del 40 % resultó la más eficiente, sin llegar a detectar ninguna alteración molecular del aceite sonicado, siendo las emulsiones estables durante 3 meses, sin evidencia de separación de las fases ni aumento del tamaño de las partículas.

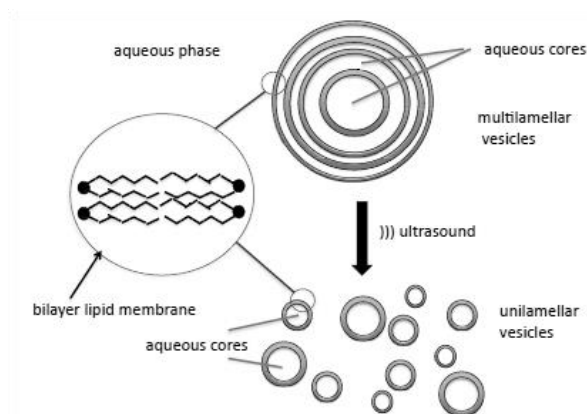
Comparando la formación de emulsiones generada por ultrasonidos con otras técnicas habitualmente empleadas en la industria alimentaria, aporta una serie de ventajas frente a la agitación mecánica, los homogeneizadores de alta presión, los molinos coloidales o los microfluidificadores (Chandrapala *et al.*, 2012; Weiss, 2008).

Suministrando la densidad de potencia y tiempo de residencia adecuados, los resultados de la emulsión con ultrasonidos pueden ser comparables a los de un microfluidificador (Leong *et al.*, 2009) La utilización de ultrasonidos es considerada una técnica eficiente, consumiendo menos energía que otras técnicas como los agitadores de alta velocidad o los homogeneizadores de alta presión, además el coste inicial del equipo es menor (Carpenter *et al.*, 2017; Leong *et al.*, 2017). Así mismo, es más fácil controlar el sobreprocesado del producto con una operación y limpieza del equipo más sencillas (Jafari *et al.*, 2007).

En vista de la capacidad emulsionante de los ultrasonidos, recientemente, se está utilizando los ultrasonidos como sistema de **encapsulación**, inicialmente en la industria farmacéutica y posteriormente en la industria alimentaria (Ashokkumar, 2015). Algunos nutrientes de alto valor son encapsulados en la matriz alimentaria para evitar pérdidas funcionales, organolépticas, reacciones indeseadas con otros compuestos, etc. En general, una disolución acuosa que contenga un compuesto orgánico y un polímero adecuado, proteína o polisacárido, es sonificado para generar una emulsión de dicho compuesto orgánico. En el caso de la formación de la cápsula con proteínas, si se generan radicales libres en el medio por reacciones sonoquímicas, pueden dar lugar a la polimerización y formación de una envoltura proteica alrededor de las partículas de la emulsión (*core-shell microspheres*) (Grieser, 2015).

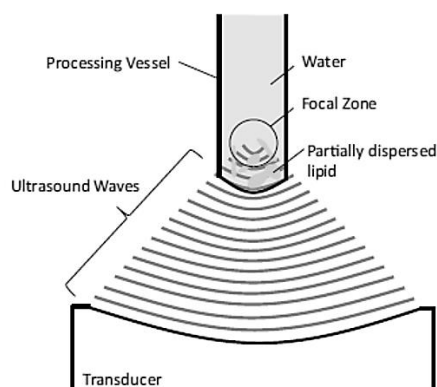
Como ejemplo en alimentos, Ghasemi y Abbasi (2014), combinaron la alcalización del pH con la aplicación de ultrasonidos (25 kHz, 600 W) para encapsular aceites con alto contenidos en ácidos grasos poliinsaturados en leche desnatada. Lograron la formación de micelas de caseína, con una alta eficiencia de encapsulamiento de los aceites, del 92-97 %, dependiendo del contenido en aceite. Además, las nanocápsulas formadas, mostraron alta estabilidad frente a la oxidación por luz UV. Los ultrasonidos se han empleado desde hace tiempo en la formación de liposomas. Los liposomas se suelen dividir en tres tipos: multicapa, monocapa y monocapa de pequeño tamaño. Su interés y uso dependen del tipo de sustancia a encapsular. A partir de los liposomas multicapa, bajo agitación intensa y fuerzas de cizalla, como en el caso de la aplicación de ultrasonidos, pueden formarse vesículas de una sola capa (Shen *et al.*, 2015) (Fig. 1.41)





**Figura 1.41.** Esquema de formación de liposomas monocapa a partir de liposomas multicapa con aplicación de ultrasonidos (Grieser, 2015).

En este sentido, se ha desarrollado recientemente un equipo de ultrasonidos, en este caso de alta frecuencia (500 kHz) denominado AFA (*Adaptive Focused Acoustics*<sup>TM</sup>, Covaris. EE. UU.) empleado en la preparación de liposomas (Fig. 1.42). Se basa en la focalización de los ultrasonidos, con un control de la potencia ultrasónica aplicada y de la temperatura más preciso que con otros dispositivos, de forma que es posible evitar condiciones que puedan dañar los compuestos de interés.



**Figura 1.42.** Ilustración del equipo AFA para la preparación de liposomas (Shen *et al.*, 2015).

### 1.7.2.Extracción

Las técnicas clásicas para la extracción de compuestos, en general, se basan en la utilización de un disolvente adecuado combinado con otros sistemas como por ejemplo el calor y/o la agitación. La extracción con disolventes es uno de los métodos más antiguos de extracción. Puede distinguirse la maceración, con agua, alcohol o vinagre, la percolación, que implica el flujo del disolvente a través del material, la infusión en agua y el *enfleurage*, usado sobre todo en la fabricación de fragancias. Otras técnicas

tradicionales son el destilado y la compresión en frío, empleada para la extracción de aceites naturales (Mason y Vinatoru, 2017). Las técnicas de extracción presentan una serie de desventajas, la principal es el consumo energético, llegando a suponer el 70 % de la energía necesaria para extraer un compuesto, el elevado consumo de agua o de disolventes, en muchas ocasiones tóxicos o contaminantes. Por este motivo, las industrias química y alimentaria se han esforzado por encontrar métodos de extracción más rentables y ecológicos (Chemat *et al.*, 2011; 2017). Más recientemente se han propuesto una serie de técnicas alternativas a las tradicionales, como son la extracción con fluidos supercríticos (SFE), la turbo-extracción (con agitadores de alta velocidad), la extracción asistida con microondas (MAE), la extracción acelerada con disolventes (alta presión y alta temperatura), la extracción con pulsos eléctricos y la extracción asistida con ultrasonidos (UAE). Estas nuevas técnicas presentan un gran potencial para el desarrollo de procesos de extracción eficientes, con un menor uso de solventes y con mayor rendimiento y calidad del producto obtenido (Mason y Vinatoru, 2017; Tiwari, 2015). La Tabla 1.3, muestra un resumen comparativo de algunas de estas nuevas técnicas de extracción.

**Tabla 1.3.** Ventajas e inconvenientes de las nuevas técnicas de extracción más empleadas (Chemat *et al.*, 2011).

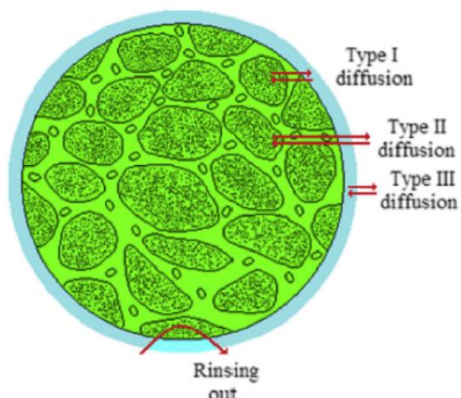
	UAE	MAE	SFE	ASE
Name	Ultrasound-assisted extraction	Microwave assisted extraction	Supercritical fluid extraction	Accelerated solvent extraction
Brief description	Sample is immersed in solvent and submitted to ultrasound using a US probe or US bath	Sample is immersed in solvent and submitted to microwave energy	Sample is placed in a high pressure vessel and crossed continuously by the supercritical fluid	Sample is heated by a conventional oven and crossed by the extraction solvent under pressure
Extraction time	10- 60 min	3- 30 min	10- 60 min	10- 20 min
Sample size	1-30 g	1- 10 g	1-5 g	1-30 g
Solvent use	50- 200 ml	10- 40 ml	2- 5 ml (solid trap)30-60 ml (liquid trap)	15- 60 ml
Investment	Low	Moderate	High	High
Advantages	Easy to use	Rapid Easy to handle Moderate solvent consumption	Rapid Low solvent consumption Concentration of the extract No filtration necessary Possible high selectivity	Rapid No filtration necessary Low solvent consumption
Drawbacks	Large amount of solvent consumption Filtration step required	Extraction solvent must absorb microwave energy Filtration step required	Many parameters to optimize	Possible degradation of thermolabile analytes

La extracción asistida con ultrasonidos es una tecnología respetuosa con el medio ambiente, permitiendo reducir la necesidad de disolventes y el tiempo de procesado. La extracción asistida con microondas presenta numerosas ventajas, no obstante, cuando la muestra es desecada o tiene bajo contenido en agua el rendimiento se reduce drásticamente. Tampoco pueden emplearse disolventes que no tengan un momento dipolar suficiente para absorber la energía de las microondas. Por otro lado, frente a otras

técnicas como la extracción con fluidos súper críticos (SFE) o con fluidos acelerados (ASE), el equipo es menos costoso. Los ultrasonidos de baja frecuencia son capaces de potenciar la transferencia de materia y energía. Por ello, se han empleado para obtener compuestos naturales que con las técnicas clásicas requieren procesos muy largos de extracción. Además, consume normalmente menos energía que la de tipo Soxhlet, la destilación por vapor o la maceración (Chemat *et al.*, 2011). La aplicación de ultrasonidos puede incrementar la eficiencia de la extracción, a menor temperatura y menor tiempo que el proceso tradicional, obteniendo incluso productos más puros (Mason *et al.*, 1996; Patist y Bates, 2008).

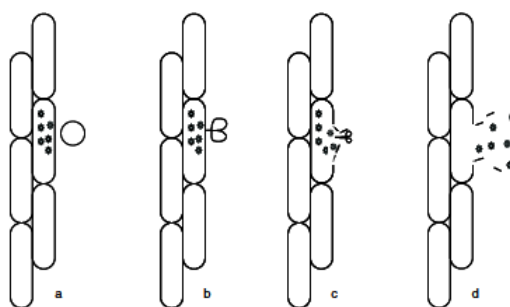
En los procesos de extracción, algunos pasos del proceso son comunes a todas las técnicas de extracción. Centrándonos en el caso de la extracción a partir de matrices vegetales que suele ser lo más común, se suele partir la materia vegetal en forma deshidratada, ya que permite la penetración del solvente, facilita la disminución de tamaño del material, simplifica su almacenaje y prolonga la vida útil. En primer lugar, cuando un solvente entra en contacto con un material seco, dicho solvente rodea las partículas del material. Una vez formada la capa de solvente, tiene lugar el hinchamiento del material. El paso de rehidratación es muy importante y es cuantificado mediante el índice de hinchamiento (*swelling index*, SI), que ayuda a elegir el disolvente más conveniente para un caso concreto. Se define como el volumen en mililitros de solvente que penetra en 1 g de material seco en 4 h de procesado. Un elevado SI indica una buena penetración e interacción de un determinado disolvente con el material. Mientras el material está en remojo con el líquido y se está hinchando, hay una interacción dinámica en la superficie (Fig. 1.43. Difusión I), debido a la entrada de solvente en el vegetal y la liberación de compuestos hacia el líquido. Pero cuando el hinchamiento es máximo, el movimiento en la superficie se reduce y se forma una capa estática de disolvente, con lo que se dificulta la difusión directa y la extracción de sustancias está dirigida por el gradiente de concentración. En una segunda fase, tiene lugar la difusión de compuestos desde el interior del sólido material hacia la capa estática que rodea la superficie del material (Fig. 1.43. Difusión II). Por último, las sustancias difunden desde la capa estática de líquido que rodea el sólido hacia el seno del líquido (Fig. 1.43. Difusión III). Dicha capa estática se comporta como una barrera para la difusión que también dificulta el paso final de lavado, en un grado que depende de la naturaleza del disolvente. En el caso del

etanol y otros alcoholes, pueden formar puentes de hidrógeno con la celulosa del vegetal, creando una capa barrera más estable.



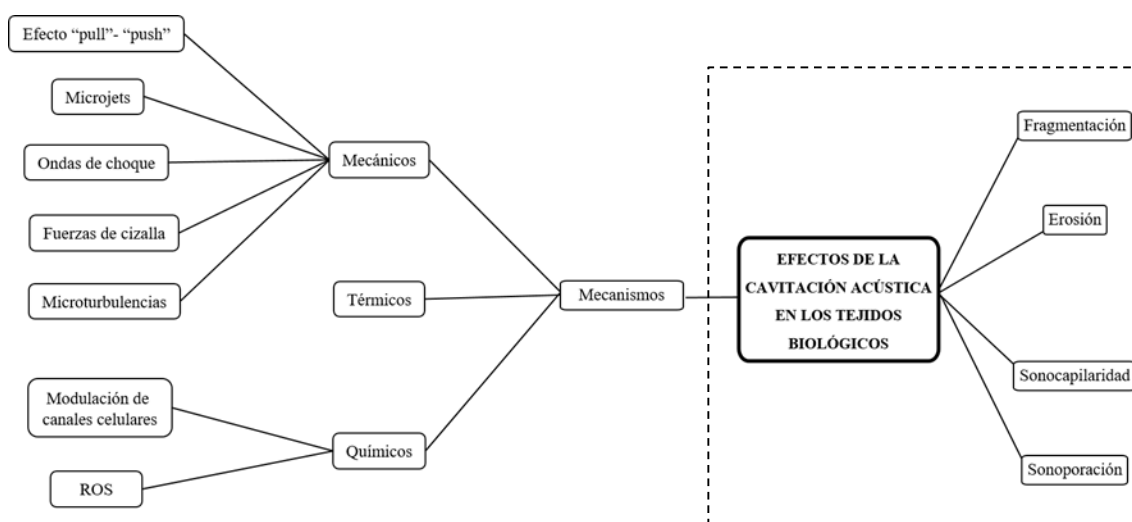
**Figura 1.43.** Representación de un fragmento de material vegetal hinchado y rodeado una capa de solvente y de los tres tipos de difusión (Mason y Vinatoru, 2017).

Debido a los efectos de los ultrasonidos al propagarse en un medio líquido, anteriormente descritos en el apartado 1.2, constituye la técnica ideal para mejorar el proceso de extracción. De hecho, los ultrasonidos pueden actuar mejorando cada una de las fases de la extracción y los tres tipos de difusión. Cuando las burbujas de cavitación oscilan junto a una superficie sólida (Fig. 1.44), al colapsar, generan un microjet dirigido hacia dicha superficie, lo que, junto a las altas presión y temperatura originadas, provocan la ruptura celular y la liberación del contenido al medio. Además, al incidir estos microjets provocan la alteración de la capa barrera, retirándola, lo que favorece su renovación y promueve la transferencia de masa en ambos sentidos, tanto la penetración del solvente como la liberación de compuestos. Estos efectos de la cavitación pueden también reducir el tamaño de las partículas del material vegetal, aumentando la superficie de intercambio con el solvente y crear nuevos poros o canales en el material (Mason y Vinatoru, 2017). Por último, las turbulencias generadas por los ultrasonidos mejoran la difusión desde la capa de barrera hacia el seno del líquido



**Figura 1.44.** a) Colapso de una burbuja de cavitación junto a un tejido vegetal, b) generando un microjet, c) que provoca lisis celular y d) liberación de compuestos (Chemat *et al.*, 2011).

Si bien en apartados anteriores se han comentado los efectos generales que producen los ultrasonidos al aplicarse en un medio acuoso, es en la mejora de los procesos de extracción donde mejor se ha estudiado el mecanismo de acción de los ultrasonidos y su efecto sobre estructuras biológicas. Es por ello que, en este apartado, se hará una revisión de los efectos de la cavitación en tejidos biológicos, donde se han descrito fenómenos de fragmentación, erosión, sonocapilaridad y sonoporación (Fig. 1.45). Tratar los efectos de los ultrasonidos independientemente es útil para su comprensión, no obstante, hay que considerar que estos se dan conjuntamente, ya sea de forma simultánea o secuencial, en un mismo proceso (Chemat *et al.*, 2017). De hecho, esto es lógico ya que en un mismo efecto puede haber varios mecanismos implicados y al revés, un mismo mecanismo puede dar explicación a varios efectos en las células.

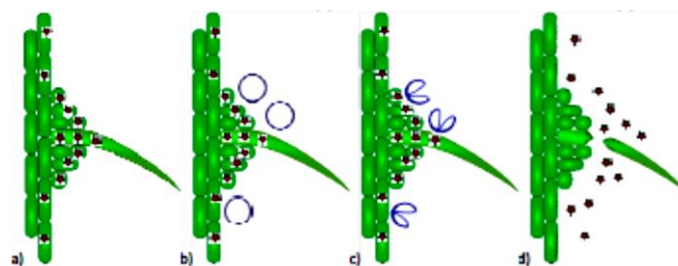


**Figura 1.45.** Esquema de los efectos de la cavitación acústica en los tejidos biológicos y los mecanismos propuestos, realizado a partir de la bibliografía revisada.

La extracción de compuestos aromáticos, antioxidantes pigmentos y otras sustancias orgánicas e inorgánicas, de tejidos en su mayoría vegetales, ha sido llevada a cabo con éxito aplicando ultrasonidos de baja frecuencia. Toma *et al.* (2001) estudiaron el mecanismo de acción de los ultrasonidos en la extracción de aceites esenciales de siete especies vegetales distintas, entre ellas hojas de menta, semillas de hinojo y flores de caléndula, usando diferentes solventes. Sustituyeron la agitación del proceso control por el sonicado de los tejidos a 20 kHz y 500 kHz. En todos los casos de estudio, el rendimiento de la extracción asistida con ultrasonidos fue mayor que el del proceso clásico. Posteriormente, observaron mediante microscopía óptica los tejidos vegetales.

En general, los ultrasonidos promovieron la transferencia de materia favoreciendo primero la rehidratación de la pectina de la lámina media y haciéndolas así más maleables y susceptibles a romperse con la vibración acústica. Encontraron que este efecto era más acusado a 20 kHz que a 500 kHz. En las hojas de menta, se observó la ruptura de las cutículas que cubren las glándulas que contienen los aceites esenciales. En el caso de los pétalos de caléndula, existen unas células especializadas en la producción y secreción de aceite y resinas. Estas estructuras se vieron también afectadas por el tratamiento con ultrasonidos a 20 kHz más que en el de 500 kHz, lo que explicaría también la mejora en la extracción.

En algunos casos, puede observarse a simple vista la **fragmentación** del material durante la aplicación de ultrasonidos. En la extracción con ultrasonidos (20 kHz) de clorofila de espinaca, Chemat *et al.* (2017) observaron una rápida rotura de las hojas en comparación con la maceración tradicional. Respecto a la velocidad de extracción, obtuvieron un incremento lineal durante los primeros 30 min con ultrasonidos, debido a la solubilización directa de la clorofila. Al tiempo final, la cantidad de clorofila que obtuvieron fue cuatro veces superior al aplicar ultrasonidos, con un tamaño de fragmento de hoja menor. Por el contrario, Petigny *et al.* (2013) no apreciaron fragmentación de hojas de boldo (*Peumus boldus*, planta endémica de Chile, cuyas hojas se emplean con fines culinarios y medicinales) durante la extracción asistida con ultrasonidos del alcaloide antioxidante boldina y propusieron otro mecanismo de acción, la **erosión**. Tras optimizar las condiciones de extracción con ultrasonidos, obtuvieron un incremento de más del 20 % en el rendimiento, comparado con la maceración tradicional y detectaron, mediante microscopía electrónica de barrido, que en el caso de las hojas sonicadas las estructuras del tricoma estaban en su mayoría cortadas y las que no, estaban dañadas como las células de alrededor (Fig. 1.46).

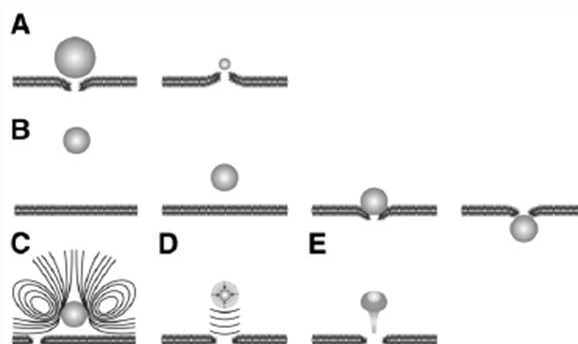


**Figura 1.46.** Esquema del efecto de los ultrasonidos en la superficie del boldo (a): formación (b) e implosión (c) de las burbujas de cavitación; erosión del tricoma y liberación de sustancias (d) (Petigny *et al.*, 2013).

Otro efecto de los ultrasonidos sobre los tejidos vegetales descrito en la literatura es el denominado efecto de la **sonocapilaridad**. Aunque existen trabajos respecto a este efecto desde los años 70, estos no son muy numerosos. La sonocapilaridad se mide como el incremento en la altura de un líquido situado en un capilar, que puede ser de vidrio, al ser sometido a un campo ultrasónico en condiciones en que se genere cavitación (Malykh *et al.*, 2003). En su aplicación para la extracción, se refiere al incremento de la velocidad y profundidad de penetración del líquido del medio en el tejido a través de poros o canales al aplicar ultrasonidos.

La **sonoporación** es un efecto de los ultrasonidos bien conocido y utilizado en Biología y Medicina para permeabilizar membranas celulares, ya sea de forma reversible, para introducir fármacos o transferir genes, o irreversible, para inactivar microorganismos. En el caso de la extracción, puede inducir la formación de poros, reversibles o irreversibles, en las células con el fin de liberar sustancias al medio. Aunque existen muchos trabajos al respecto sigue siendo complicado esclarecer el mecanismo de la sonoporación, en parte debido a la multitud de tipos de tejido y condiciones experimentales empleadas.

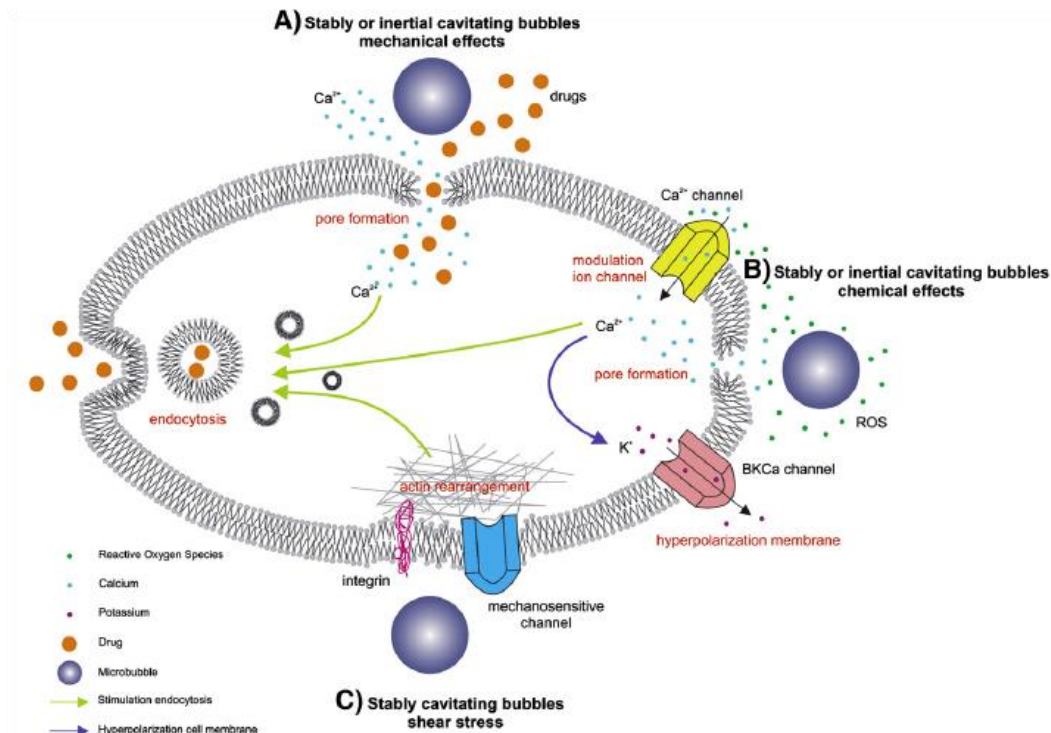
La Figura 1.47 ilustra los efectos biofísicos generales de la cavitación estable y de la cavitación transitoria sobre un tejido. En la imagen A, debido a la oscilación de la burbuja de cavitación estable, hay un efecto de empuje en la expansión (izquierda) y de tensión en la compresión (derecha), que puede deformar y romper la membrana. Las variaciones de presión acústica pueden empujar a la burbuja contra la membrana e incluso hacerla atravesar la bicapa (B). Durante la cavitación estable hay una entrada de gas durante la expansión y una salida durante la compresión. Esto provoca corrientes de líquido alrededor de las cavidades (C) o microcorrientes, que generan fuerzas de cizalla en el tejido. Por otro lado, al colapsar las burbujas de cavitación transitoria generan ondas de choque que provocan la disrupción de la membrana celular (D). Si la cavidad implosiona cerca de la célula de forma asimétrica, se formará un microjet dirigido a la superficie, creando un poro (E).



**Figura 1.47.** Efectos de la cavitación estable (A, B y C) y de la cavitación transitoria (D y E) en un tejido (Lentacker *et al.*, 2014).

En la mayoría trabajos concernientes a la extracción asistida con ultrasonidos en alimentos utilizan ultrasonidos de alta energía, atribuyendo la mejora en la transferencia de materia a los efectos de la cavitación transitoria. Sin embargo, en Biología y Medicina se emplean en muchas ocasiones ultrasonidos de menor energía, que generen una cavitación estable, para internalizar fármacos en las células sin dañarlas de forma irreversible. Existen numerosos artículos que evidencian, mediante la utilización de compuestos marcados con alguna molécula fluorescente, la mayor captación celular de moléculas y nanopartículas en presencia de cavitación estable. Los mecanismos postulados para explicar este efecto de los ultrasonidos son la sonoporación y la mediación en la endocitosis/exocitosis celular (Fig. 1.48). En este último caso, la ruptura de la membrana, las alteraciones en el citoesqueleto y el influjo de  $\text{Ca}^{2+}$  activarían la endocitosis/exocitosis como mecanismo de reparación celular. Si el daño causado por la cavitación provoca un poro de pequeño tamaño, la membrana se resellará mediante endocitosis. Si la disrupción de la membrana ha dado lugar a un poro de mayor tamaño, como en el caso de la cavitación transitoria, la reparación probablemente requiera la fusión de una vesícula vía exocitosis (Lentacker *et al.*, 2014).





**Figura 1.48.** Efectos biológicos de la cavitación estable y transitoria. A) Los efectos mecánicos de la cavitación representados en la figura X producen poros en la membrana celular, permitiendo la entrada del fármaco y de  $\text{Ca}^{2+}$  por difusión pasiva. B) Durante la cavitación se generan ROS que pueden dañar la membrana por peroxidación o modular los canales iónicos. La entrada de  $\text{Ca}^{2+}$  es compensada con la salida de  $\text{K}^+$ , provocando la hiperpolarización de la membrana. C) Las microturbulencias y las fuerzas de cizalla producen una deformación y tensión en la membrana y la alteración del citoesqueleto. Los mecanosensores inician una cascada de señales para activar la reparación por endocitosis/exocitosis (Lentacker *et al.*, 2014).

De los diversos factores a tener en cuenta en la extracción asistida con ultrasonidos, es la potencia ultrasónica, así como la localización de los compuestos de interés a extraer, los que principalmente condicionan la transferencia de masa y la velocidad de extracción. De forma general, la extracción incrementa con la potencia ultrasónica y el tiempo de sonicación. Recientemente, Zhu *et al.* (2017), evaluando el efecto de la potencia ultrasónica (20 kHz, 100/200/300 W) en la extracción de pigmentos de algas marrones, observaron incrementos de hasta un 10% en la extracción tanto de clorofilas como de carotenoides al aumentar la potencia de los ultrasonidos de 100 a 300 W. Si bien la potencia es un factor importante, la localización de los compuestos a extraer también pueden condicionar en gran medida los efectos debido a que los ultrasonidos tienen una limitación en cuanto a la penetración en el tejido. Si las sustancias a extraer se encuentran en el espacio extracelular y cerca de la superficie, bastará con suministrar un tratamiento de intensidad moderada. En cambio, si están situadas en el interior de la célula, el campo ultrasónico suministrado deber ser más intenso con los objetivos de provocar la lisis celular y también aumentar la superficie de intercambio.

Por otro lado, los ultrasonidos han sido también aplicados con buenos resultados con técnicas más recientes de extracción dando lugar a procesos combinados con microondas, extrusión, Soxhlet, o fluidos supercríticos. En este último caso, Riera *et al.* (2004), realizaron la extracción de aceite de almendras mediante CO<sub>2</sub> a 280 bar y 55 ° C en un reactor, sin y con utilización conjunta de ultrasonidos (20 kHz, 50 W). El proceso combinado logró incrementar en un 30 % la velocidad de extracción del aceite y un 20 % el rendimiento final. Balachandran *et al.* (2006), emplearon un reactor con un transductor acoplado (20 kHz, 500 W) para obtener gingeroles de jengibre con CO<sub>2</sub> supercrítico y cuestionar a su vez la cavitación acústica en fluidos supercríticos. Obtuvieron un aumento significativo del rendimiento de compuestos pungentes, de hasta un 30 % a tiempo final, cuando el proceso de extracción era asistido con ultrasonidos. Al examinar las muestras de jengibre con microscopía electrónica de barrido, encontraron evidencias de daño celular. Los autores consideraron que esta mejora podría atribuirse a los cambios de presión generados por los ultrasonidos, pero también a los efectos físicos debidos a la cavitación acústica. No obstante, no detectaron erosión en láminas de aluminio con el patrón típico de la cavitación acústica.

### *1.7.3. Marinado y encurtido*

Los procesos de marinado, escabechado y encurtido se emplean en multitud de productos, tanto vegetales como en productos cárnicos y pescado. Son técnicas desde la antigüedad utilizadas para la conservación de los alimentos, así como para mejorar sus cualidades organolépticas y funcionales. Consisten en procesos básicos de transferencia de masa entre los solutos y líquidos que constituyen el marinado o encurtido y los del alimento a tratar. Los métodos tradicionales utilizan fundamentalmente la salmuera, con vinagre u otro ácido orgánico, aceite y especias. En el encurtido se lleva a cabo una fermentación con producción de ácido láctico. En general, son procesos relativamente largos que conllevan limitaciones logísticas y los consiguientes costes económicos. Además, presentan desventajas específicas, como en las salmueras en las que la elevada concentración de cloruro sódico, hace que el producto requiera un desalado previo a la distribución. Por otro lado, al sumergir los alimentos en un líquido por un tiempo determinado pueden ocasionarse daños estructurales, ablandamiento e hinchamiento, afectando a la calidad del producto (Chemat *et al.*, 2011). La aplicación de ultrasonidos de alta potencia en frecuencias entre 20 y 50 kHz han permitido acortar los tiempos de

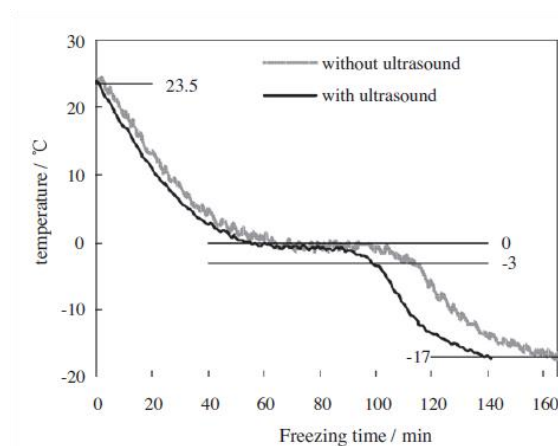
encurtido o contacto con la salmuera en distintos productos al aumentar la transferencia de distintos solutos o la salida de agua de los alimentos. En el salado de queso fresco por inmersión, tras 3 h de tratamiento, la aplicación de ultrasonidos (30 kHz, 300 W) aumentó la pérdida de agua en un 9 % y la ganancia de cloruro sódico en un 11 % frente al proceso estático sin ultrasonidos. Además, comparando la salmuera asistida con ultrasonidos con el proceso en agitación mecánica, también resultó mayor la pérdida de agua (11 %) y la captación de sal (5%) al aplicar ultrasonidos (Sánchez *et al.*, 1999). En el caso de carnes como en lomo de cerdo, la salmuera asistida con ultrasonidos (20 kHz,  $>39 \text{ W/cm}^2$ ), logró un contenido en agua significativamente más elevado y mayor captación de sal, comparado con la salmuera en modo estático y en agitación mecánica. Con una intensidad de campo ultrasónico superior a  $64 \text{ W/cm}^2$ , se alcanzó un contenido de agua en las muestras incluso mayor que el de la carne fresca (Cárcel *et al.*, 2007). Finalmente, en productos vegetales como tiras de pimiento morrón, Gabaldón-Leyva *et al.* (2007) evaluaron los coeficientes de difusión de la pérdida de agua y de la captación de sólidos totales y solubles de las muestras tratadas en salmuera sin y con aplicación de ultrasonidos (47 kHz, 120 W) a distintas temperaturas (25-55 °C). En general, la aplicación de ultrasonidos mejoró la transferencia de masa, favoreciendo la pérdida de agua y la ganancia de solutos totales. A 55 °C, el coeficiente de difusión de agua ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) desde la muestra a la salmuera se duplicó y los coeficientes de difusión en la captación de sólidos totales y sólidos solubles se triplicaron al aplicar ultrasonidos.

#### 1.7.4. Congelación

La congelación ha sido empleada desde la antigüedad como método de conservación de alimentos, ya fuera mediante hielo o directamente aprovechando las bajas temperaturas en invierno. Actualmente, se realiza sometiendo los alimentos a temperaturas de  $-18 \text{ °C}$  o inferiores, lo que limita el crecimiento microbiano, las reacciones químicas y enzimáticas, así como el metabolismo celular (Delgado y Sun, 2001). En la congelación, la conversión del agua en hielo fija las estructuras y evita reacciones químicas, pero según el tamaño y la localización de los cristales, pueden causar ruptura de las células y daños en el tejido del alimento, afectando a las propiedades organolépticas, especialmente la textura. Cuando la congelación se produce lentamente, se forman cristales de gran tamaño sobre todo en el medio extracelular. Mediante la congelación rápida, los cristales son más pequeños y se distribuyen uniformemente. Así

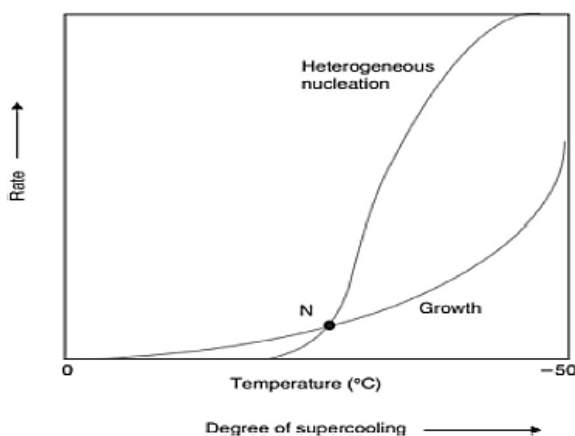
pueden evitarse en gran medida las pérdidas nutricionales y sensoriales, sobre todo en frutas y verduras. Con esta filosofía de minimizar los daños en el alimento, la industria alimentaria ha comenzado a utilizar otras técnicas como la congelación con altas presiones hidrostáticas, la deshidrocongelación, la congelación por corrientes de aire, por placas de contacto, así como la asistida con ultrasonidos (Chemat *et al.*, 2011; Delgado y Sun, 2001; Xin *et al.*, 2015).

La congelación asistida con ultrasonidos permite reducir el tiempo de tratamiento, al favorecer tanto la nucleación como el crecimiento de los cristales (Chemat *et al.*, 2011). Estos beneficios se han atribuido a varios efectos, principalmente debidos a la cavitación acústica (Zheng y Sun, 2006). Por un lado, las microcorrientes generadas en el seno del líquido mejorarían la transferencia de energía, principalmente, y de masa. Estas microcorrientes al originar agitación, disminuirían la resistencia en la interfase líquido-sólido a la transferencia de energía y masa, incrementado la velocidad de congelación (Zhang *et al.*, 2003; Zheng y Sun, 2006). Así, por ejemplo, en experimentos con cilindros de masa panaria, Hu *et al.* (2013), diferenciaron tres fases en el proceso de congelación por inmersión sin y con ultrasonidos (25 kHz, varias potencias) (Fig. 1.49): una primera fase en estado líquido, una segunda de transición y una tercera fase de descenso de la temperatura en estado sólido. La aplicación de ultrasonidos, mejoró la transferencia de energía en las tres etapas, pero sobre todo en las dos últimas. Puede explicarse por el aporte de calor debido al funcionamiento de los ultrasonidos, que sería más notable al inicio del proceso. Con una potencia ultrasónica de 360 W, se reducía significativamente ( $p < 0,05$ ) en un 11 % el tiempo necesario para alcanzar  $-18^{\circ}\text{C}$  en el centro de los cilindros de masa panaria.



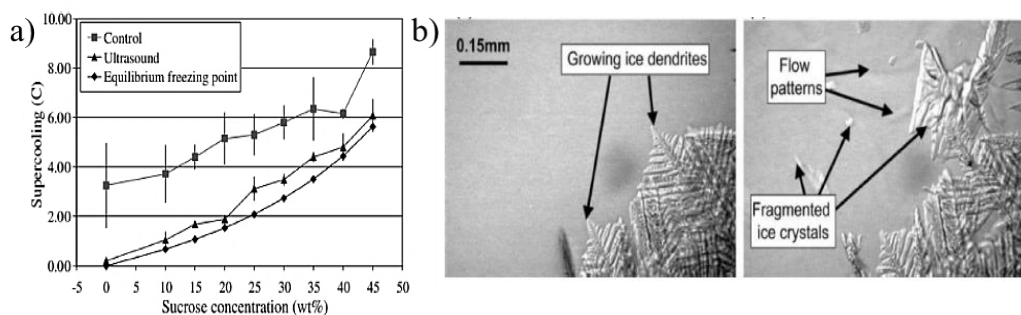
**Figura 1.49.** Curvas de congelación (°C) de masa de pan congelada por inmersión tradicional o asistida con ultrasonidos (25 kHz, 360 W) (Hu *et al.*, 2013).

Por otro lado, las burbujas de cavitación podrían actuar como núcleos de cristalización, aumentando el número de cristales (Mason *et al.*, 1996). Además, las oscilaciones de presión y temperatura, perturbarían el equilibrio entre la fase líquida y sólida formada, rompiendo los cristales en varios más pequeños, creando nuevos núcleos. Al aumentar el número de núcleos, los cristales crecen menos y se atenúan los daños tisular y celular en el alimento. Variando los parámetros de intensidad, frecuencia y tiempo de aplicación del tratamiento ultrasónico, puede controlarse el tamaño y la concentración de los cristales. Así, por ejemplo, si los ultrasonidos son aplicados en un rango de temperatura inferior al punto de congelación N (Fig. 1.50), predomina el crecimiento de los cristales durante la congelación, formándose un cierto número de núcleos. Sin embargo, si se aplican a temperaturas por debajo del punto N, se favorece la generación de núcleos y su crecimiento será limitado (Zheng y Sun, 2005; Cheng *et al.*, 2015).



**Figura 1.50.** Velocidad de nucleación y crecimiento de los cristales de agua en función de la temperatura (Zheng y Sun, 2005).

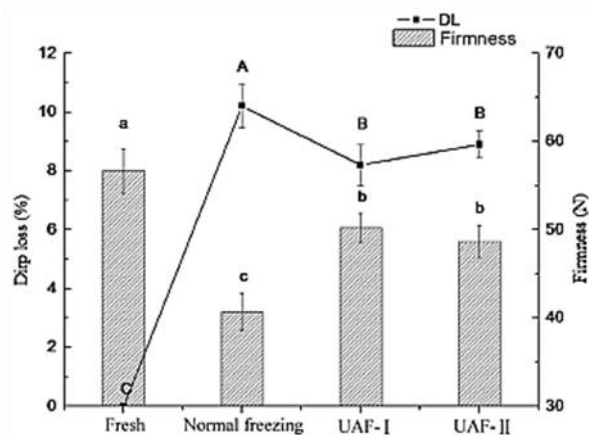
Por otro lado, Chow *et al.* (2003) observaron en disoluciones de sacarosa que la nucleación primaria se producía a temperaturas superiores si el proceso era asistido con ultrasonidos. Además, las curvas de enfriamiento eran más reproducibles en presencia de ultrasonidos, con una menor variabilidad en las temperaturas (Fig. 1.51 a). Mediante microscopía óptica advirtieron que el patrón de los cristales era diferente cuando se aplicaban o no ultrasonidos durante la congelación. (Fig. 1.51 b).



**Figura 1.51.** a) Efecto de los ultrasonidos en las temperaturas de nucleación primaria de disoluciones de sacarosa a distintas concentraciones. b) Micrografías de la nucleación secundaria de disoluciones de sacarosa al 15 % (m/v) en forma de cristales dendríticos (control) y patrón de flujo con fragmentos (US) (Chow *et al.*, 2003).

La mayor rapidez en la congelación conseguida con los ultrasonidos, así como el menor tamaño de los cristales limitan los posibles efectos negativos de las velocidades lentas de congelación, debidos al menor daño tisular que generan, manteniéndose mejor la estructura del alimento (Cheng *et al.*, 2015). Islam *et al.* (2014) estudiaron el efecto de los ultrasonidos (20 kHz, 39 W/cm<sup>2</sup>) en la congelación por inmersión de tres tipos de setas. Observaron la reducción del tiempo requerido para la nucleación de entre el 24 y el 53 %, dependiendo de la variedad de seta. La temperatura de nucleación ( $T_N$ ) resultó entre 0,7 y 3 °C superior al aplicar ultrasonidos durante el proceso comparado con el control. En brócoli (*Brassica oleracea*), Xin *et al.* (2014) investigaron la congelación por inmersión con ultrasonidos, a 20 kHz y 175 W, y a 30 kHz y 150 W, aplicados en ciclos de 60s de funcionamiento/60 s de parada. Observaron mediante microscopía electrónica de barrido que las células de brócoli congelado con ultrasonidos, aunque aparecían rotas e irregulares, estaban mejor preservadas que las del brócoli congelado por inmersión convencional. El tratamiento con ultrasonidos, además de reducir el tiempo de congelación, promovió la formación de cristales más numerosos y más pequeños tanto intra- como extracelulares, lo que permitió mantener mejor la integridad estructural,

determinándose una mayor firmeza (N) y menores mermas tras la descongelación del brócoli (Fig. 1.52).



**Figura 1.52.** Pérdidas tras la descongelación (%) y firmeza (N) de brócoli fresco, congelado por inmersión tradicional y congelado por inmersión con aplicación de ultrasonidos 20 kHz, 175 W (UAF-I) y 30 kHz, 150 W (UAF-II) (Xin *et al.*, 2014).

A pesar de los prometedores resultados, para una mejor implementación de los ultrasonidos en los procesos de congelación en la industria alimentaria, se hace necesario una mayor investigación fundamental para comprender las condiciones adecuadas para cada alimento o producto, así como el desarrollo de equipos industriales eficientes que permitan llevar a cabo esta aplicación (Zheng y Sun, 2006; Chemat *et al.*, 2011).

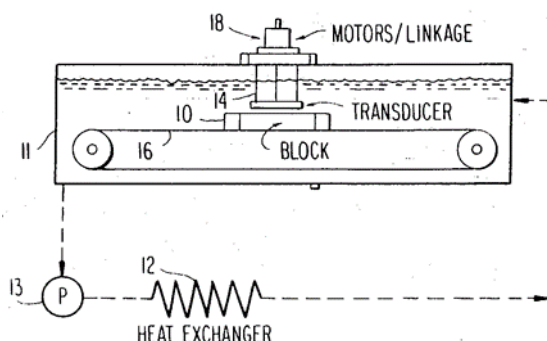
#### 1.7.5. Descongelación

En la industria alimentaria se busca la optimización de los procesos, reduciendo al máximo el tiempo y los costes, pero sin afectar negativamente a las características del producto. La descongelación es tan importante como la congelación en la industria alimentaria, pues una gran parte de los alimentos congelados requieren descongelación previa para su consumo. Este proceso se debe realizar lo más rápido posible para evitar afectar a la calidad higiénica del producto, pero teniendo en cuenta que, a mayor velocidad, peores serán las características sensoriales del producto final. A nivel industrial, este proceso suele ser lento y costoso. Es por ello que se aplican sistemas que permitan acortar dichos tiempos de procesado, principalmente aportando calor tanto externamente (aire, agua o vapor de agua) como internamente (métodos dieléctricos). El problema es que todos ellos presentan limitaciones, desde deshidrataciones del producto, posibilidad de contaminaciones cruzadas, o calentamientos heterogéneos. Por ello, en los

últimos años se han explorado nuevas técnicas de descongelación basadas en altas presiones hidrostáticas, calentamiento óhmico, microondas y ultrasonidos (Chemat *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2015; Miles *et al.*, 1999).

El empleo de ultrasonidos para la descongelación de alimentos comenzó a investigarse hace más de 50 años (Brody y Antenevich, 1959). Sin embargo, al igual que ocurrió con otras aplicaciones, las restricciones como la baja penetración en el sólido, el calentamiento localizado y la necesidad de disponer de equipos más potentes, frenó su desarrollo (Chemat, 2011).

Kissam *et al.* (1981), descongelaron bloques de bacalao de 12,7 kg en un baño de agua a 18 °C sin y con irradiación acústica (1,5 kHz, 60 W). El transductor era movido por toda la superficie del bloque, haciendo un ligero contacto con la muestra. El pescado tratado con ondas sonoras tardó un 71 % menos en descongelarse que el control, sin sufrir efectos adversos que pudieran mermar su calidad. Posteriormente, en 1985 y basado en este trabajo se publicó una patente de un equipo (Fig. 1.53) para la descongelación industrial de alimentos, consistente en un baño con un transductor de baja potencia con frecuencia de emisión próxima a la frecuencia de relajación termoelástica de los cristales de hielo. A esta frecuencia, mejoraría la absorción de la energía acústica (Kissam, 1985).



**Figura 1.53.** Diseño del equipo para la descongelación industrial de alimentos (Kissam, 1985).

Miles *et al.* (1999) investigaron la descongelación de cilindros de ternera, de cerdo y de bacalao aplicando los ultrasonidos, de distintas frecuencias (0,22-3,3 MHz) y densidades de potencia (1-3 W/cm<sup>2</sup>), directamente en la superficie del producto, en lugar de por inmersión en baño de agua. Se descartaron las frecuencias y potencias más altas debido al sobrecalentamiento de las muestras (T > 25 °C). En comparación con una descongelación de una pieza aplicando calor mediante una superficie a 25 °C que produjo una velocidad de descongelación de 2 cm en 5 h, la aplicación de campos ultrasónicos de 470-520 kHz y 0,5-0,7 W/cm<sup>2</sup>, permitió descongelar hasta una profundidad media de 7,6



cm de producto en 2-3h. Más recientemente, Gambuteanu y Alexe (2015) observaron una reducción del tiempo de descongelación en agua de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $-1^{\circ}\text{C}$  de un 80%, en piezas de *Longissimus dorsi* de cerdo a frecuencias de 25 kHz e intensidades de  $0,6\text{ W/cm}^2$  y de un 87% al realizar la descongelación por aire. Asimismo, aplicando intensidades de 0,2, 0,4 y  $0,6\text{ W/cm}^2$  determinaron unas tasas de descongelación de 0,62, 2,73 y  $1^{\circ}\text{C/min}$  respectivamente frente a los  $0,16^{\circ}\text{C/min}$  del control.

En resumen, la utilización de los ultrasonidos permite mejorar la transferencia de energía como los que se producen en la congelación y sobre todo en los de descongelación reduciendo el tiempo de procesado. (Chemat *et al.*, 2011; Li y Sun, 2002).

#### 1.7.6. Secado y deshidratación

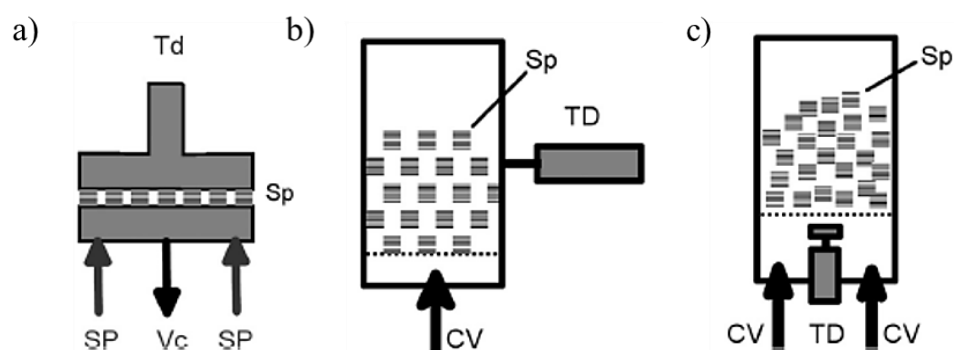
Desde la antigüedad, el ser humano ha tratado de prolongar la vida útil de los alimentos usando distintas técnicas de deshidratación, como la radiación solar o la salazón. Es un método de conservación que además de mejorar la estabilidad del producto, reduce su volumen y peso, lo que permite reducir el embalaje y el espacio necesario de almacenaje y facilita la manipulación y el transporte de los productos (Musielak *et al.*, 2016; Cárcel *et al.*, 2017). Actualmente, la técnica más extendida en la industria alimentaria es la deshidratación por convección; de hecho, se estima que el 85 % de los equipos industriales de secado de alimentos son de tipo convectivo (Mujumdar, 2011; Atuonwu *et al.*, 2016). Sin embargo, es una de las operaciones de mayor coste en la industria y en algunos casos, requiere largos periodos de tiempo (Mujumdar, 2011). Uno de los métodos más empleados para acelerar el proceso de deshidratación consiste en aumentar la temperatura del aire. Así se mejora la difusión del agua desde el interior del material y la movilidad del agua desde la superficie. Sin embargo, las altas temperaturas pueden provocar alteraciones en la composición y la estructura de los alimentos afectando a su calidad y, por tanto, a la aceptación por parte del consumidor. Otra forma de aumentar la velocidad de secado consiste en incrementar la velocidad del aire, lo que aumenta el flujo alrededor del alimento y mejora la transferencia de materia. No obstante, existe un umbral de velocidad del aire por encima del cual, no se obtiene una mayor velocidad de secado. Por otro lado, el uso de altas velocidades del aire, además de elevar los costes del proceso y de los equipos, puede dar lugar a la formación de una capa seca e impermeable que impide la salida de la humedad interna del producto (Cárcel *et al.*, 2017).

Debido a estas circunstancias y sobre todo con el objetivo de mantener la calidad de los productos, actualmente se aplican otras técnicas de secado como la liofilización, la deshidratación por microondas o la deshumidificación del aire por adsorción o condensación en los procesos de deshidratación por convección. Sin embargo, también presentan limitaciones como el coste y tiempo de procesado en la liofilización o, además del coste, el calentamiento no uniforme en el caso de la deshidratación asistida por microondas, que puede producir la obtención de productos poco homogéneos en cuanto al nivel de deshidratación.

La aplicación de ultrasonidos de alta energía constituye una alternativa a tener en cuenta como sistema de apoyo a los sistemas de deshidratación tradicionales. Además, los ultrasonidos pueden eliminar el agua sin producir un cambio de estado. Esto se debe a que cuando las ondas ultrasónicas inciden sobre el material a desecar, se propagan y las fluctuaciones de presión producen en el sólido una serie de compresiones y expansiones. Al fenómeno que producen se denomina **efecto esponja**. Cuando las fuerzas implicadas en este efecto superan a la tensión superficial que mantiene el agua en los canales microscópicos del material, se produce la difusión del agua desde el interior a la superficie, lo que facilita su eliminación (de la Fuente-Blanco *et al.*, 2006). En el agua del interior del alimento, intracelular y extracelular, puede darse cavitación, provocando la disrupción de las células y el tejido, formándose nuevos poros o microcanales (Yao, 2016). Además, la formación de microcorrientes en la interfase, puede ayudar a retirar la humedad superficial de manera más eficaz que el aumento de la velocidad del aire, sin provocar el indeseable endurecimiento externo. En definitiva, la aplicación de ultrasonidos es capaz de mejorar los procesos de transferencia de calor y de materia y así intensificar el proceso de desecado (Cárcel *et al.*, 2017).

Las primeras investigaciones sobre las potenciales aplicaciones de los ultrasonidos en procesos de secado y deshidratación se llevaron a cabo en los años 50 y 60. En aquella época se generaban los ultrasonidos mediante silbatos o sirenas, de forma mecánica, con una eficiencia energética muy baja. Es por ello que su uso se restringía a materiales sensibles al calor. Posteriormente, con la aparición de los transductores piezoeléctricos, se retomó el estudio de los procesos de secado, generalmente por convección, asistidos con ultrasonidos. La aplicación de ultrasonidos para el secado puede llevarse a cabo de manera indirecta, a través del aire en los sistemas de convección, o directa, poniendo en contacto el transductor con el sólido (Fig. 1.54). La transmisión de las ondas de sonido a

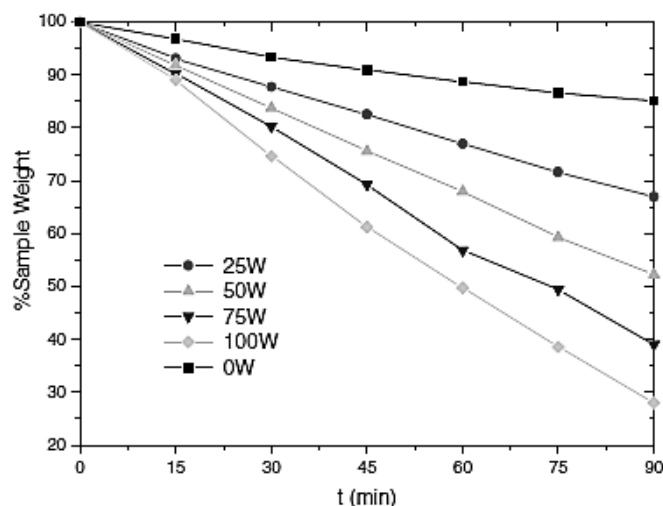
través del aire hacia un medio sólido o líquido es difícil debido a la atenuación de las ondas sonoras en el aire y por la diferencia de impedancia acústica de los medios. Parte de la onda es reflejada al llegar a la interfase aire-sólido, pudiendo dañar el sistema (Cárcel *et al.*, 2017). Por ello, en los primeros trabajos llevados a cabo con ultrasonidos al aire solo eran capaces de reducir alrededor del 20-30 % del tiempo de secado. Sin embargo, cuando eran aplicados directamente en condiciones de sobrepresión, con velocidades del flujo de aire y temperatura moderadas, la disminución del tiempo de procesado podía llegar hasta el 70 %. Más recientemente, se mejoró el rendimiento del secado por convección asistido con ultrasonidos al aire, alcanzándose disminuciones en tiempo de procesado de hasta el 50 % con un 20 % menos de consumo energético. Estos beneficios se han logrado diseñando equipos de secado por convección en los que la cámara de tratamiento está equipada con uno o varios transductores, situados en el interior o directamente unidos a las paredes. De esta forma, la cámara transmite también la vibración, intensificando el campo ultrasónico en el interior (Musielak *et al.*, 2016).



**Figura 1.54.** Esquemas de los equipos de secado asistido con ultrasonidos: a) Por contacto directo; b) secador de lecho fluidizado con el transductor unido a la cámara de tratamiento y c) secador de lecho fluidizado con el transductor insertado en la cámara, bajo el producto a tratar. TD: transductor; Sp: muestra; Vc: vacío; CV: convección, dirección del aire (Musielak *et al.*, 2016).

De la Fuente Blanco *et al.* (2006) desarrollaron un prototipo de equipo de secado de muestras para investigar la influencia de la aplicación directa de los ultrasonidos, manteniendo el resto de parámetros constantes. Consistió en una cámara de tratamiento, que permitía controlar la temperatura (24-26 ° C), presión, velocidad del aire y humedad relativa, en la que las muestras se disponen sobre un plato multi-muestra. Sobre el plato de muestras, se colocó el transductor de gran superficie rectangular (20 kHz, 100 W) y bajo el plato, un sistema de vacío para retirar el agua. Estudiaron la deshidratación de

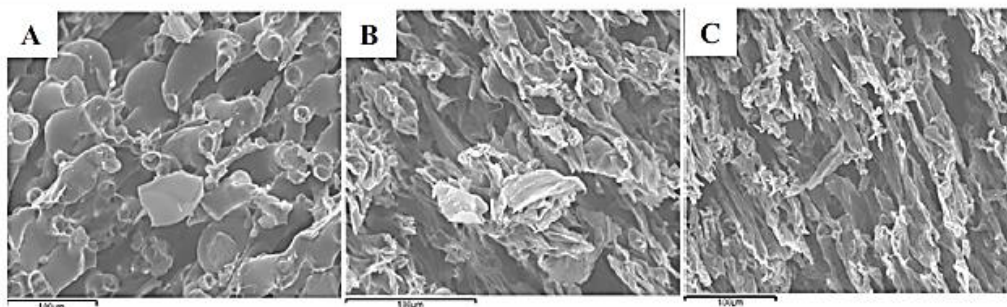
cilindros de zanahoria. Tras 90 min, el tratamiento sin ultrasonidos redujo un 15 % el peso de las muestras, mientras que, aplicando ultrasonidos a la mínima potencia empleada de 25 W, se logró dicha reducción en aproximadamente 40 min. Se encontró una fuerte dependencia de la potencia ultrasónica empleada, alcanzándose a 100 W una disminución de más del 70 % del peso (Fig. 1.55)



**Figura 1.55.** Influencia de la potencia ultrasónica en la cinética de deshidratación de cilindros de zanahoria (de la Fuente-Blanco, 2006).

García-Pérez *et al.* (2007) construyeron otro equipo de secado por convección con aplicación de ultrasonidos al aire, en el que la cámara de tratamiento consistió en un cilindro de aluminio vibratorio acoplado a un transductor (21,8 kHz, 75 W). En la Figura X. b) ya se mostró una imagen de este tipo de equipo. Trataron muestras de piel de limón y zanahoria a 40 °C y de *cakes* a 50 °C, a distintas velocidades de aire (0,5-10 m/s). Encontraron que la convección asistida con ultrasonidos redujo el tiempo de secado a velocidades de aire bajas-moderadas para los tres productos. Particularmente, en zanahoria a 0,6 m/s, el tiempo de procesado disminuyó un 26,7 % en presencia de ultrasonidos. A velocidades altas, la reducción del tiempo no resultó significativa, posiblemente por la perturbación del campo ultrasónico y porque el efecto del aire predominaba al de los ultrasonidos. En otro estudio con el mismo equipo y piel de naranja, se emplearon temperaturas de 40 °C y una velocidad constante del aire, sin y con aplicación de ultrasonidos (21 kHz, 90 W). El secado asistido con ultrasonidos mejoró tanto la transferencia de materia interna como la externa. El coeficiente de difusividad ( $D_e$ ) aumentó de  $4,04 \cdot 10^{-9}$ , para el secado por convección, a  $6,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  para el proceso combinado con ultrasonidos. Según los autores esto podría deberse al efecto esponja causado por los ciclos de compresión-expansión en el sólido. En el caso del coeficiente

de transferencia de masa, se calculó un incremento de  $1,17 \cdot 10^{-3}$  a  $2,43 \cdot 10^{-3}$  kg de agua/m<sup>2</sup>·s al aplicar ultrasonidos. De esta manera, se logró reducir en un 45 % el tiempo de secado de la piel de naranja, con un consumo energético calculado de cerca de un 30 % menor. Al observar el albedo de las muestras tratadas con ultrasonidos mediante Cryo-SEM, se observó cómo la estructura tubular de las células estaba más comprimida y el tejido presentaba poros (Fig 1.56) (Ortuño *et al.*, 2010).



**Figura 1.56.** Imágenes obtenidas mediante Cryo-SEM de secciones de albedo de piel de naranja fresca (A), secada por convección (B) y secada por convección asistida con ultrasonidos (C) (Ortuño *et al.*, 2010).

Resultados en la misma línea en cuanto al incremento del coeficiente de difusión y al coeficiente de transferencia de masa fueron determinados por Puig *et al.* (2012) en procesos de deshidratación de cilindros de berenjena a 40 °C asistidos por ultrasonidos (21,7 kHz, 45/90 W). El tiempo de procesado logró disminuirse en un 45 % con el proceso de secado con aire y ultrasonidos a 45 W y hasta en un 70 % con el proceso combinado a 90 W, respecto al secado por aire. Al estudiar por SEM el endocarpio de las muestras, se observó que las tratadas con ultrasonidos a 45 W, las paredes de las células estaban mejor preservadas que las tratadas únicamente por aire y, con ultrasonidos a 90 W, el tejido estaba más compactado (Puig *et al.*, 2012).

Finalmente, utilizando otro tipo de producto, como filetes de salmón y trucha, Başlar *et al.* (2015), compararon el secado por vacío y el secado por convección, con el secado por vacío combinado con ultrasonidos (40 kHz, 210 W) a tres temperaturas 55°, 65° y 75 °C. A 55 °C, el proceso a vacío en campo ultrasónico logró disminuir el tiempo necesario para alcanzar el 25 % de humedad en un 44,5 % y un 52,5 %, en salmón y trucha respectivamente, comparado con la convección tradicional y en un 7,4 % y un 21,9 %, en salmón y trucha respectivamente, cuando se comparó con el vacío sin ultrasonidos. La máxima reducción del tiempo de deshidratación, que fue de un 75 %, se logró a los 75 °C para los filetes de trucha secados a vacío con ultrasonidos, comparado con la

deshidratación por convección. El coste energético total del proceso combinado fue similar al de vacío sin ultrasonidos y menor que en el caso de la convección, para todas las condiciones experimentales.

Aunque se han hallado resultados prometedores en diversos estudios, actualmente son escasos los trabajos que han tratado la deshidratación o secado asistido con ultrasonidos a escala de planta piloto o industrial. Los principales retos tecnológicos a abordar están relacionados con el transductor y el generador de ultrasonidos con el fin de evitar el sobrecalentamiento que puede dañar los transductores mediante algún tipo de refrigeración, que a la vez reduzca la disipación de calor en tratamientos largos; y, por otro lado, la frecuencia y potencia ultrasónica requeridas deben ser las adecuadas para las condiciones de trabajo, teniendo en cuenta la impedancia acústica, atenuación y absorción del producto a deshidratar (Yao, 2016).

### *1.7.7. Inactivación de microorganismos y enzimas*

Los microorganismos y enzimas son los principales responsables del deterioro de los alimentos. Los métodos tradicionales de pasteurización y esterilización térmicos son las técnicas más comúnmente empleadas para la inactivación de microorganismos y enzimas con el fin de obtener alimentos sanitariamente seguros y estables. Sin embargo, la intensidad de estos tratamientos puede producir pérdida de nutrientes, deterioro de las características sensoriales y propiedades funcionales de los alimentos (Chemat *et al.*, 2011; Awad *et al.*, 2012). Por estos motivos, los tratamientos denominados no térmicos como son altas las presiones hidrostáticas (HHP), los pulsos eléctricos de alto voltaje (PEF), las radiaciones ionizantes, la radiación ultravioleta (UV), los ultrasonidos de alta potencia (HPU), etc., han despertado un creciente interés en las últimas décadas. Estas tecnologías, aplicadas a temperaturas menores que los tradicionales tratamientos térmicos, permiten reducir el tiempo y la temperatura requeridos para la inactivación microbiana y enzimática, preservando así mejor las características de los alimentos (Sala *et al.*, 1995; Piyasena *et al.*, 2003).

En las últimas décadas, se ha desarrollado el uso de los ultrasonidos para la inactivación de microorganismos y enzimas, como alternativa a los procesos convencionales térmicos de conservación en la industria alimentaria. Los ultrasonidos pueden suponer un menor impacto sobre la calidad nutricional y organoléptica, además de mejorar la homogeneidad y reducir el consumo energético asociado (Chemat *et al.*,

2011). La inactivación bacteriana por ultrasonidos fue por primera vez descrita en 1929. Loomis y Harvey detectaron una reducción en la luminiscencia de una suspensión de *Aliivibrio fischeri* en agua de mar tratada con ultrasonidos (375 kHz) a 19 °C. La observación microscópica, les permitió atribuir la inactivación a la disrupción de las envolturas microbianas por la cavitación. En aquella época las investigaciones fueron reducidas debido al coste del proceso y a la falta de equipos eficientes (Arroyo y Lyng, 2017). Sin embargo, a partir de los años 60, con el desarrollo de los transductores y generadores de ultrasonidos de alta potencia se retomaron las investigaciones de los efectos biológicos de los ultrasonidos. Como consecuencia de estos trabajos, varios investigadores han sugerido a lo largo del tiempo su posible uso como método de desinfección y de conservación de los alimentos (Gaboriaud, 1984; Jacobs y Thornley, 1954; Pagán *et al.*, 1999b); aunque en opinión de la mayoría de los autores los efectos letales conseguidos, incluso con ultrasonidos de alta potencia, siguen siendo escasos y la aplicación de tratamientos de higienización con esta tecnología exigiría tiempos de procesado excesivamente largos (Piyasena *et al.*, 2003; Alzamora *et al.*, 2011).

Se han propuesto varios mecanismos sobre la eficacia letal de los ultrasonidos, basados todos en los efectos ocasionados por la cavitación acústica. Por un lado, los efectos físicos de la cavitación, como las fuerzas de cizalla, ondas de choque, microjets y microcorrientes pueden dañar la integridad de las células, debilitando o rompiendo las envolturas celulares. Por otro lado, la implosión de las burbujas genera altas temperaturas y presiones localizadas y reacciones sonoquímicas que darían lugar a especies reactivas como el peróxido de hidrógeno, así como radicales libres (Suslick, 1990; Gao *et al.*, 2014). No obstante, estas condiciones extremas afectan a volúmenes de líquido muy pequeños y se disipan rápidamente (microsegundos), por lo que no se consideran relevantes y se atribuye a los efectos mecánicos la responsabilidad de los daños y la inactivación de los microorganismos (Arroyo y Ling, 2017).

A pesar de estos efectos de los ultrasonidos, la eficacia bactericida de los ultrasonidos es relativamente baja, especialmente frente a los esporos bacterianos. La Tabla 1.4 recoge distintas condiciones de tratamiento aplicados para conseguir diferentes eficacias letales de diferentes microorganismos en varios alimentos. Como se observa, los tiempos de procesado son relativamente prolongados y de difícil aplicación industrial. Es por ello que algunos autores han considerado la posibilidad de utilizar para el desarrollo de procesos combinados (McClements, 1995), siendo éste en la actualidad el

principal tema de investigación en el campo. Los primeros procesos combinados con ultrasonidos incluían radiaciones ionizantes, acidificantes y diferentes desinfectantes químicos. En estas últimas combinaciones, se observó un incremento sinérgico de la eficacia letal, que se atribuyó a la disgregación de grupos celulares y/o a la permeabilización de la membrana celular; en ambos casos, las ondas de ultrasonidos actuarían facilitando la penetración de los compuestos químicos a su lugar de acción (Cebrián, 2009; Mason y Paniwik, 1996)

**Tabla 1.4.** Eficacia letal de diferentes tratamientos de ultrasonidos aplicados en distintos alimentos (Zinoviadou *et al.*, 2015).

Food matrix	US device	Operating conditions	Microorganism studied	Microbial reduction	Reference
Natural squeezed and commercial apple juice	Vibra-Cell, 600 W, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/amplitude 80%/30 °C/30 min	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i> spores	2.5 log No reduction	Ferrario, Alzamora, and Guerrero (2015)
Apple juice	Ultrasonic cleaner SB-500 DTY, Ningbo Scientz Biotechnology	25 kHz/amplitude 70 µm/20 °C/60 min	Total plate count Yeast and molds	1.2 log 1.3 log	Abid, Jabbar, Hu, et al. (2014) Abid, Jabbar, Wu, et al. (2014)
Apple cider	Ultrasonic processor, 750 W, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/20 °C/20 min/457 mW/ml	<i>Listeria monocytogenes</i>	1.6 log	Baumann, Martin, & Feng (2005)
Apple juice Red-fruit juice Strawberry juice Orange juice	Vibra-Cell, VC 130, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/amplitude 60%/20 °C/6 min	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Pichia membranifaciens</i> <i>Wickerhamomyces anomalus</i> <i>Zygosaccharomyces bailii</i> <i>Zygosaccharomyces rouxii</i> <i>Candida norvegica</i> <i>Pichia fermentans</i>	2.0–2.5 log	Bevilacqua, Speranza, Campaniello, Sinigaglia, & Corbo (2014)
Tomato juice	Vibra-Cell, VC 1500, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/amplitude 61 µm/40 °C/10 min	<i>Pichia fermentans</i>	7.0 log	Adekunte et al. (2010)
Carrot juice	Vibra-Cell, VC 750, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/amplitude 70%/15 °C/5 min	Total plate count Yeasts and molds	-1.5 log -1.8 log	Jabbar et al. (2014)
Orange juice	Vibra-Cell, VCX 600, Sonics and Materials, Inc.	20 kHz/amplitude 80%/40 °C/20 min	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	1 log	Char, Mitlinaki, Guerrero, & Alzamora (2010)
Calcium-added orange juice	Ultrasonic unit Cole-Parmer 2001–2002, Cole-Parmer	20 kHz/amplitude 75%/10 °C/10 min	Mesophilic aerobic population Yeasts	-1.0 log -1.0 log	Gomez-Lopez, Orsolani, Martinez-Yepez, & Tapia (2010)
Milk	Ultrasonic processor S-4000, Misonix Sonicators	20 kHz/60 µm amplitude/20 °C/6 min 20 kHz/60 µm amplitude/20 °C/12 min	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Escherichia coli</i>	0.1 log 1.5 log 0.8 log 2.2 log	Herceg, Jambrak, Lelas, & Thagard (2012)
	Ultrasonic processor S-4000, Misonix Sonicators	20 kHz/120 µm amplitude/20 °C/12 min	<i>Enterobacteriaceae</i>	3.5 log	(Juraga, Salamon, Herceg, & Jambrak, 2011)
Liquid whole egg	Sonicator Virsonic Digital 475, Viris	20 kHz/40 W/55 °C/5 min	<i>Salmonella enteritidis</i>	-1.0 log	Huang et al. (2006)

Más recientemente, los ultrasonidos se han combinado con otras nuevas tecnologías como los pulsos eléctricos de alto voltaje, HPP, luz UV, etc. Sin embargo, en el mejor de los casos, estos tratamientos combinados el efecto letal resultó ser aditivo e incluso en ocasiones antagónico (Huang *et al.*, 2006; Piyasena, 2003; USDA, 2000; Walking-Ribeiro *et al.*, 2009). En el caso de la combinación de los ultrasonidos con el calor ha resultado el proceso combinado mayor eficacia letal. Burgos *et al.*, (1972) y Ordóñez *et al.* (1984) observaron que la aplicación de un tratamiento de ultrasonidos para el lavado de suspensiones de esporos provocaba su sensibilización frente a un tratamiento térmico posterior. La magnitud de la sensibilización dependía de la especie y de la temperatura de tratamiento. Más tarde, Ordóñez *et al.* (1987), encontraron que la aplicación simultánea de ultrasonidos y calor, proceso denominado termosonicación,



resultaba en determinadas condiciones, un método eficaz para la inactivación de células vegetativas y esporos. No obstante, el efecto sinérgico de los ultrasonidos y el calor disminuía a medida que aumentaba la temperatura de tratamiento, especialmente al aproximarse a la temperatura de ebullición del medio. Este hecho limitaba en gran medida su aplicación industrial (García *et al.*, 1989). En 1992, el grupo de investigación de Nuevas Tecnologías argumenta que la causa de la pérdida de eficacia letal de la termosonicación con la temperatura se debe al aumento de la tensión de vapor del sistema, que amortigua la implosión de las burbujas. Además, plantea la hipótesis de que sería posible mantener la intensidad de la cavitación a temperaturas incluso superiores a las de ebullición si se presurizase adecuadamente el medio de tratamiento (Sala *et al.*, 1992). El aumento de la presión del sistema aumentaría la intensidad de la implosión y, por tanto, la eficacia letal de los ultrasonidos a cualquier temperatura. Los autores demostraron esto midiendo la energía transmitida al medio. Así, Raso *et al.* (1999) encontraron una relación entre la amplitud de los ultrasonidos y la presión hidrostática del sistema con la energía transmitida al medio por parte de los ultrasonidos. La intensidad de la cavitación es una función exponencial de la amplitud ultrasónica, independiente de la presión hidrostática del sistema. Por otro lado, el efecto de la presión hidrostática en la energía transferida al medio, sí que depende de la amplitud de la onda ultrasónica. La energía transferida al medio incrementa con la presión hasta un valor a partir del cual no aumenta la energía transferida, es más puede incluso impedir la cavitación. Ese umbral máximo aumenta con la temperatura del medio de tratamiento (Condón *et al.*, 2005). Estos resultados permitieron que miembros del grupo de investigación patentaran el proceso (Pat. 92-00686; PCT 93/00021) que denominaron “manotermosonicación” (MTS), cuando se aplica a temperaturas letales, y “manosonicación” (MS) cuando se aplica a temperaturas subletales. La MS/MTS se ha demostrado también eficaz para la inactivación de determinadas enzimas de interés tecnológico como se verá más adelante (López *et al.*, 1994; Vercet *et al.*, 1997).

Son muchos los factores que afectan sobre la eficacia letal de los ultrasonidos; sin embargo, cuando estos se aplican combinados con presión (MS) o con presión y temperatura (MTS) esa influencia es más limitada (Condón *et al.* 2011). De forma general, la resistencia a la MS de las células vegetativas puede variar entre especies unas 10 veces, variabilidad muy inferior respecto a la mostrada frente a los tratamientos térmicos (el valor  $D_t$  – tiempo necesario para reducir la población microbiana un 90% -

pueden incrementar hasta 1000 aproximadamente). Además, salvo contadas excepciones, las especies Gram-positivas son más resistentes que las Gram-negativas y las formas bacilares son menos resistentes que las cocoides. La influencia del tamaño podría justificar la mayor resistencia de *Yersinia enterocolitica* (bacilo Gram-negativo) en comparación con *Aeromonas hydrophila* (bacilo Gram-negativo), como propusieron Jacobs y Thornley (1954). Los esporos de *Bacillus subtilis* son muy resistentes a la MS y, de hecho, solo es posible su inactivación con tratamientos de MTS a temperaturas de pasteurización. Incluso en estas condiciones, mostraron tiempos de reducción decimal tales que hace poco posible la utilización de MTS para la inactivación de estos esporos a escala industrial. En cuanto a mohos y levaduras, el efecto letal de la MS y MTS ha sido únicamente explorado, aunque previsiblemente su eficacia letal es será elevada. En definitiva, hay aspectos que deben ser mejor estudiados para poder definir las potenciales aplicaciones de esta tecnología, así como su efecto sobre las toxinas que puedan estar presentes en el alimento a tratar.

Una característica importante de esta tecnología es que las diferencias en la resistencia, tanto interespecíficas (Pagán *et al.*, 1999) como intraespecíficas, al menos en el caso de *Salmonella* (Mañas *et al.*, 2000a), son de pequeña magnitud comparado con otros agentes, como el calor. Esta escasa influencia de factores ambientales ha permitido desarrollar ecuaciones más generales que permiten describir la resistencia microbiana en base a ecuaciones matemáticas sencillas con la energía aplicada al medio con los ultrasonidos. Así, Mañas *et al.* (2000b) observaron que la eficacia letal de los ultrasonidos estaba relacionada exponencialmente con la energía transmitida al medio y la amplitud de las ondas ultrasónicas según la ecuación:

$$\text{Log } D_{MS} = \text{Log } D_0 - 0.0091 (A - 62) \quad \text{Ecuación 1.7}$$

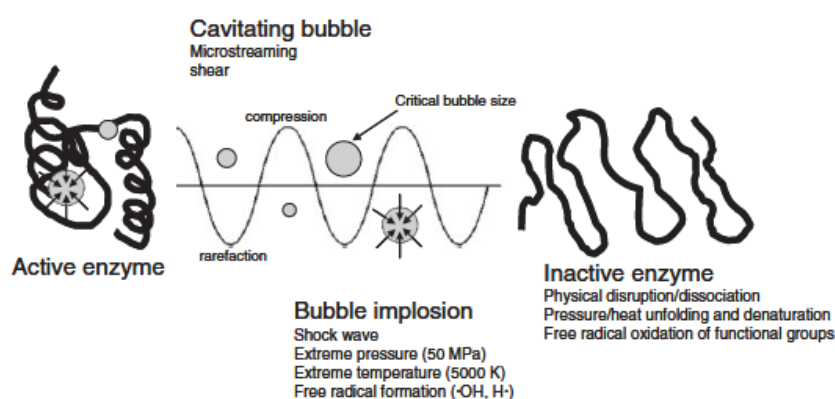
donde  $D_{MS}$  es el tiempo de reducción decimal para la MS,  $D_0$  es el tiempo de reducción decimal debido a la MS a una amplitud de 62  $\mu\text{m}$  y  $A$  es la amplitud ultrasónica. Por otro lado, Pagán *et al.* (1999c) desarrollaron la siguiente ecuación:

$$\text{Log } D_{MS} = \text{Log } D_0 - 0,0026 P + 2,2 \cdot 10^{-6} P^2 \quad \text{Ecuación 1.8}$$

donde  $D_{MS}$  es el tiempo de reducción decimal para un tratamiento de MS a una amplitud de 117  $\mu\text{m}$  y 40°C,  $D_0$  es el tiempo de reducción decimal debido a un tratamiento MS a la misma amplitud y temperatura, pero a presión ambiente, y  $P$  es la presión hidrostática del sistema. Esta ecuación general permite ajustar todos los valores  $D_{MS}$  de

células vegetativas obtenidos con el equipo desarrollado por el grupo de investigación a temperaturas subletales (hasta 40°C) y a distintas presiones (hasta 400 kPa) (Mañas *et al.*, 2000b; Pagán *et al.*, 1999b; Raso *et al.*, 1998), con  $R^2$  superior a 0.98.

En el caso de la inactivación enzimática, el efecto de los ultrasonidos sobre las proteínas es diverso y complejo y se debe a los efectos físicos y químicos de la cavitación (Fig. 1.57). El grado de implicación de un determinado mecanismo y el resultado, dependen de la naturaleza de la enzima y de las condiciones de tratamiento, como son el tipo de medio, la frecuencia y potencia ultrasónica, la presión y la temperatura (Chemat, 2011; Terefe, 2015). Como ya se ha descrito, al colapsar las burbujas de cavitación, se originan unas condiciones localizadas de presión y temperatura extremas además de intensas microturbulencias y fuerzas de cizalla. Esto puede ocasionar la ruptura de puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals en proteínas, afectando a la estructura secundaria y terciaria y suponiendo la pérdida de actividad biológica (Mawson *et al.*, 2011; Zhong *et al.*, 2004). La inactivación puede también ser debida a la formación de radicales libres, que reaccionarían con residuos de aminoácidos que participan en la estabilidad, la unión al sustrato o la actividad catalítica (López *et al.*, 1994). Las proteínas poliméricas globulares pueden descomponerse en subunidades, llegando a perder la estructura cuaternaria en presencia de oxígeno, las lipoproteínas pueden perder parte lipídica, y, si el tratamiento ultrasónico es muy intenso, rompiéndose incluso las cadenas polipeptídicas.



**Figura 1.57.** Esquema de los posibles mecanismos implicados en la inactivación enzimática por ultrasonidos (Terefe, 2015).

Al igual que en el caso de los microorganismos, de forma general, el tratamiento con ultrasonidos por sí solo no inactiva de forma eficaz las enzimas como para emplearse

en conservación de alimentos. Sin embargo, cuando son aplicados en combinación con calor (TS), con presión (MS) o con calor y presión (MTS), los ultrasonidos pueden inactivar las enzimas que pueden causar el deterioro del alimento (Terefe *et al.*, 2015). Por ejemplo, en fosfatasa alcalina de leche, utilizada como indicador de pasteurización, Villamiel y de Jong (2000) no lograron inactivación de la enzima al aplicar únicamente ultrasonidos (20 kHz, 150 W) a 30 ° C. Sin embargo, al elevar la temperatura a 61 ° C, se alcanzaron actividades residuales del 51, 0,7 y 0 % con 56,3, 70,3 y 120, 3 s de tratamiento de termosonicación respectivamente. La MTS ha resultado ser una combinación muy eficaz para reducir la actividad enzimática. De esta forma, se ha reducido la actividad de diversas enzimas a temperaturas inferiores a los tratamientos térmicos y/o en menor tiempo para una temperatura determinada al utilizar la MTS. La aplicación de MTS ha demostrado mejorar entre 2 y 400 veces el grado de inactivación de enzimas resistentes al calor como la fosfatasa alcalina, polifenol oxidasa, peroxidasa, lipasa, lipoxigenasa, pectín metilesterasa y poligalacturonasa, en comparación a tratamientos térmicos aplicados a la misma temperatura (Arroyo y Lyng, 2017; López *et al.*, 1994; López *et al.*, 1998; Mawson *et al.*, 2011; Terefe, 2015; Villamiel y de Jong, 2000; Vercet *et al.*, 1999; Vercet *et al.*, 2002).

### *1.7.8. Otras aplicaciones*

Además de las aplicaciones ya descritas encuadrándose muchas de ellas como sistemas que mejoran procesos que incluyen fenómenos de transferencia de masa y/o de energía, a continuación, se hace una revisión de otras aplicaciones muy variadas que además de estos fenómenos responden a los efectos mecánicos que resultan de la aplicación de los ultrasonidos como su capacidad antiespumante y desgasificante, mejora de la filtración, modificación de la textura y de la viscosidad, limpieza, y corte de alimentos.

#### *1.7.8.1. Capacidad antiespumante y desgasificante*

La espuma es una dispersión de gas en un medio líquido que se forma con frecuencia durante la fabricación de muchos productos, como consecuencia de la aireación o la agitación de líquidos, durante la vaporización de líquidos o debido a reacciones químicas o biológicas (Rodríguez *et al.*, 2010). Aunque la formación de espumas tiene sus aplicaciones en la industria alimentaria y cosmética, en muchos

---

procesos tecnológicos tiene consecuencias negativas como la pérdida de volumen efectivo en reactores, de materia prima, descenso de la productividad o incumplimiento de las condiciones de producción o esterilidad (Chemat *et al.*, 2011).

Los métodos mecánicos son los más extendidos a la hora de eliminar espumas no deseadas durante el procesado de alimentos, como alternativa al uso de agentes antiespumantes. La ruptura de las burbujas se produce por algún tipo de fuerza, ya sea mediante cambios bruscos de presión, por compresión, succión o fuerzas centrífugas. El uso de ultrasonidos puede considerarse un método mecánico de eliminación de espuma, ya que se basa en la propagación de la onda sonora a través de la espuma, sin afectar a la calidad del líquido (Mason *et al.*, 2005). No obstante, su aplicación a escala industrial no fue posible hasta el desarrollo de sondas de ultrasonidos que trabajasen eficientemente al aplicarse al aire, los denominados generadores de ultrasonidos de placa escalonada o vibrante, descritos anteriormente. Estos transductores han sido empleados con éxito para reducir el exceso de espuma en el enlatado y embotellado de bebidas carbonatadas entre otras aplicaciones (Riera *et al.*, 2006). Para aplicar los ultrasonidos en la industria es preciso conocer bien la influencia de los distintos parámetros implicados en el proceso de eliminación de espumas. Rodríguez *et al.* (2010) estudiaron la influencia de la intensidad del campo ultrasónico y el tiempo de sonicado en la eliminación de dos espumas diferentes mediante un transductor de placa escalonada (25,8 kHz, 200 W). Concluyeron que para llevar a cabo el proceso de manera eficiente hay que tener en cuenta ambos parámetros por separado, tiempo de tratamiento e intensidad ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ). Aunque la energía total aplicada (J) fuera la misma, tratamientos distintos en intensidad y tiempo eliminaban diferentes volúmenes de espuma.

Otra aplicación cada vez más extendida de los ultrasonidos es la desgasificación. Los líquidos contienen gases en disolución como oxígeno, dióxido de carbono o nitrógeno. Convencionalmente, para desgasificar un líquido este se calienta hasta ebullición o se disminuye la presión, reduciendo así la solubilidad de los gases. La desgasificación por ultrasonidos presenta la ventaja de no afectar sustancialmente a la temperatura del líquido. En presencia de un campo ultrasónico, las burbujas de gas comienzan a vibrar, coalescen y al crecer y alcanzar un tamaño suficiente, ascienden hasta la superficie eliminándose del medio acuoso (Chemat *et al.*, 2011).

Uno de los primeros sistemas de desgasificado por ultrasonidos fue patentado en 1986 por Tsuboi *et al.* (1986) y constaba de una cámara de tratamiento con un medio

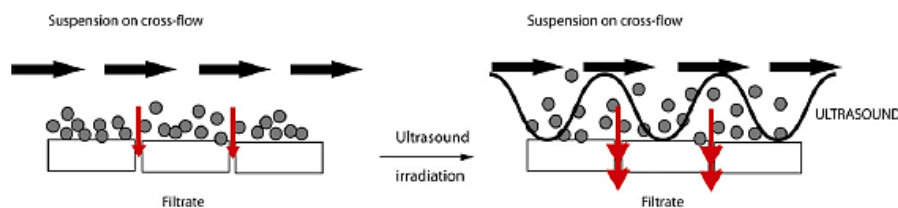
capaz de calentar el líquido y transmitir los ultrasonidos, y dos transductores, uno de baja frecuencia unido al conducto de entrada del líquido y otro de alta frecuencia, unido a la pared de la cámara de tratamiento. Según los autores, la cavitación generada a la entrada del sistema promovería la formación y crecimiento de las burbujas de gas y las ondas sonoras de baja energía provocarían la ascensión a la superficie de las burbujas en la cámara.

En un estudio que recoge ambas aplicaciones, eliminación de espuma y desgasificado, Villamiel *et al.* (2000) emplearon ultrasonidos (20 kHz) de forma pulsada (1s/1s) en leche. A 20 °C con 3 min de tratamiento, consiguieron reducir en un 80 % la espuma con un consumo energético bajo (40 kJ/l). Para eliminar el oxígeno disuelto en leche fue necesario un tratamiento más energético (240 kJ/l).

### 1.7.8.2. Filtración

Los ultrasonidos de baja frecuencia han sido empleados para promover la difusión de moléculas a través de membranas y materiales porosos. Esta mejora se atribuye a la formación de corrientes y microcorrientes generadas en el seno del líquido en presencia de campos ultrasónicos de alta energía. Es por ello que facilitan los procesos de filtración, ultrafiltración, diálisis y ósmosis reversa (Mc Clements, 1995), si bien las investigaciones se han centrado principalmente en la microfiltración y ultrafiltración con membranas.

Durante la filtración con membranas, el flujo va decayendo progresivamente hasta alcanzar un estado estacionario. Esta disminución en el flujo es debida principalmente a dos fenómenos: la polarización de la concentración y la saturación del filtro. Los ultrasonidos no modifican la permeabilidad de las membranas en sí, sino que pueden actuar de dos formas, bien incrementando el flujo y previniendo la saturación aplicados durante la filtración, bien rompiendo la capa de depósito de solutos o torta (*cake*), empleados como método de limpieza (Fig. 1.58). En este caso, el colapso de las burbujas de cavitación junto a la superficie produce microjets y microcorrientes que introducen flujos de líquido en los huecos de la membrana y liberan las partículas adheridas.



**Figura 1.58.** Eliminación de las partículas adheridas a la membrana de filtración debido a la aplicación de ultrasonidos (Chemat, 2011).

Los primeros trabajos realizados en este sentido, indicaban que el efecto de los ultrasonidos en la filtración estaba condicionado por la frecuencia ultrasónica. En 1999, Kobayashi *et al.* (1999) evaluaron la influencia de la frecuencia ultrasónica (28, 45 y 100 kHz), aplicando una intensidad constante de  $2,7 \text{ W/cm}^2$ , durante la ultrafiltración con membrana de disoluciones de dextrano. En este trabajo, la unidad de filtrado estaba inmersa en un baño de ultrasonidos. Cuando no se aplicaron ultrasonidos, el flujo fue disminuyendo durante los 10 primeros minutos hasta estabilizarse a  $1,1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Cuando la filtración era asistida con ultrasonidos, el flujo aumentaba en los primeros minutos, quedando estable a  $2,1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  y  $1,9 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  para 28 kHz y 45 kHz respectivamente. No se observaron diferencias entre el control y la aplicación de 100 kHz.

Más recientemente, Latt y Kobayashi (2006) estudiaron la microfiltración de una disolución de leche en agua sin y con presencia de ultrasonidos en un baño con transductores situados en el lateral (28 kHz, 300 W). Con un flujo inicial de  $8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ , tras 30 min de filtración sin aplicar ultrasonidos, el flujo descendió hasta  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Tras esos 30 min de filtración la membrana se saturó, pero al iniciar la aplicación de los ultrasonidos, en pocos minutos el flujo se restableció hasta  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ . Estudiaron varias posiciones de la membrana en el baño, en cuanto a profundidad y distancia a los transductores y concluyeron que había una posición óptima que coincidía con la región de máxima presión acústica y sonoluminiscencia.

Son muchos los factores que influyen en el proceso de filtración. Por ejemplo, el grado de saturación de la membrana depende de tres tipos de factores: los concernientes a las características del líquido a filtrar (tamaño de partícula, concentración, pH, etc.), el tipo de membrana (material, carga, tamaño de poro, etc.) y factores hidrodinámicos (velocidad de flujo, presión, temperatura etc.). Kyllönen *et al.* (2005) realizaron un trabajo de revisión sobre la filtración asistida por ultrasonidos y resumieron cómo influyen los principales factores en el proceso. En general, los ultrasonidos de baja frecuencia son más

efectivos que los de alta frecuencia. Cuanto mayor es la potencia ultrasónica, más intensos son los efectos de la cavitación y sus ventajas en la filtración. Por otro lado, la aplicación de los ultrasonidos de forma intermitente o a pulsos permite mejorar el flujo a través de la membrana. Esta mejora en el flujo transmembrana puede lograrse con independencia de la velocidad de la corriente del líquido. En ese mismo trabajo se concluye que la filtración asistida con ultrasonidos es menos efectiva si el líquido está muy concentrado o es muy viscoso. Al realizar el proceso con sobre-presión, aumenta el umbral de la cavitación, pero también la intensidad de la implosión de las burbujas, no obstante, hay que tener en cuenta que la torta podría ser más compacta y difícil de eliminar.

Finalmente, cabe señalar que se han empleado los ultrasonidos en la limpieza periódica de filtros industriales, llevando a cabo un proceso a parte del de producción. También se ha desarrollado la aplicación de los ultrasonidos durante la filtración y el secado de la torta de filtración.

En los sistemas utilizados para la filtración con membrana asistida por ultrasonidos, se suelen utilizar transductores piezoeléctricos, bien incluidos en un baño de ultrasonidos donde está sumergida la membrana (son sistemas desarrollados a escala laboratorio), o bien con el transductor integrado en el propio módulo de la membrana, en aplicaciones industriales, como ya se mostró en el apartado 1.5 de esta Introducción (Fig. 1.33). La filtración con ultrasonidos (en este caso, de frecuencias en MHz) fue incorporada con éxito a un equipo de análisis de compuestos en línea, integrado con un dispositivo de toma de muestra automático (FIA) y un espectrofotómetro de lectura directa (Wang *et al.*, 2000). El diseño de los filtros con ultrasonidos se basó en la idea de que las partículas en suspensión en presencia de una onda estacionaria pueden agregarse y quedarse en los nodos de presión, con lo que resultan más fáciles de separar por sedimentación, sin necesidad de utilizar otra membrana o filtro físico. Con base en estos trabajos, se han llegado a desarrollar tres tipos de filtros según el tipo de muestra a clarificar, para plasma sanguíneo, para cultivos de células y para aguas.

### 1.7.8.3. Modificación de la textura

En el procesado de carne y productos cárnicos, los ultrasonidos de baja frecuencia pueden mejorar los procesos de marinado, curado, secado y tenderización debido a sus efectos en las membranas celulares. Además, se ha investigado su uso para mejorar otras



---

propiedades de los productos cárnicos como la capacidad de retención de agua y cohesividad (Mc Clements, 1995; Mason et al., 1996).

Los efectos de los ultrasonidos pueden manifestarse tanto en las propiedades físico-químicas de la carne como en su comportamiento durante el despiece, cocinado, congelación o durante el almacenamiento (crecimiento microbiano). La calidad de la carne depende de su aroma, sabor, apariencia, textura y jugosidad. La textura es una de las propiedades de la carne más apreciadas por los consumidores y está influenciada por su terneza, su capacidad de retención de agua y su grado de maduración (Alarcón-Rojo *et al.*, 2015)

Con el fin de ablandar o tenderizar la **carne**, se han aplicado numerosas técnicas o procesos. El proceso tradicional ha consistido básicamente en el golpeo mecánico del producto. Sin embargo, este proceso puede afectar notablemente en la calidad de la misma e incluso devaluar su palatabilidad. Por otro lado, el madurado es la técnica más extendida, si bien es un proceso lento y requiere mucho espacio de refrigeración. Existen otros métodos como los químicos y enzimáticos, pero que no han acabado de implantarse al tratarse de procesos en los que se adicionan compuestos al producto.

De forma general, la aplicación de ultrasonidos de baja frecuencia ha demostrado la mejora significativa de la terneza de la carne, llegando incluso a plantear varias hipótesis de su mecanismo de acción para esta aplicación: rompiendo la integridad de las células musculares o promoviendo reacciones enzimáticas en el tejido. No obstante, no parece existir un consenso respecto al efecto de los ultrasonidos en la tenderización de la carne, si bien, son más numerosos los trabajos que sostienen su efecto. Esto puede ser debido a que son muchos los factores que pueden afectar a este efecto incluyendo las características del campo ultrasónico utilizado, el tiempo de exposición, la variedad de la carne y el tipo de músculo, entre otros factores. Así, en algunos estudios en los que no se logró reducción de la dureza, se habían utilizado baños de ultrasonidos de baja densidad ultrasónica (0,29-1,55 W/cm<sup>2</sup>) o el tiempo de sonificado fue muy corto (15 s) (Lyng *et al.*, 1997; Lyng *et al.*, 1998; Jayasooriya *et al.*, 2004). Pohlman *et al.* (1997b) sometieron muestras de pectoral de ternera, empaquetadas y sin empaquetar, a un tratamiento de precocinado de ultrasonidos (20 kHz, 22 W/cm<sup>2</sup>) durante 5 o 10 min. La aplicación de ultrasonidos redujo la dureza (fuerza máxima) de las muestras de carne empaquetadas, sin efectos negativos en el posterior cocinado en horno de convección, respecto al control. Si bien, no encontraron diferencias al prolongar de 5 min a 10 min el tratamiento, ni al

emplear las muestras sin empaquetar. Los resultados del análisis de textura no se reflejaron en el sensorial, probablemente, según los autores al alto contenido en tejido conectivo del músculo.

En otros músculos de ternera Jayasooriya *et al.* (2004) observaron que el tratamiento con ultrasonidos (24 kHz, 12 W/cm<sup>2</sup>) redujo significativamente la fuerza de cizalla con sonda Warner-Bratzler y la dureza. Tras 60 s de sonicado, la carne presentó una dureza similar a la obtenida tras 5 días de maduración.

Xiong *et al.* (2012) estudiaron la acción combinada de los ultrasonidos y las enzimas proteolíticas endógenas en la tenderización de pechuga de gallina. Para ello, trataron la carne con ultrasonidos (24 kHz, 12 W/cm<sup>2</sup>, 4 min) y/o inhibidores de las proteasas para después almacenarla durante 0, 1, 3 o 7 días, tras lo cual, se cocinaron en un baño a 80 °C. Los inhibidores de las proteasas redujeron la degradación de las proteínas y de las pérdidas por cocinado. El tratamiento con ultrasonidos mejoró la terneza y disminuyó las pérdidas por cocinado incluso en combinación con inhibidores. A los 7 días de almacenamiento y empleando inhibidores, la dureza se redujo de 4,14 a 2,79 kg aplicando ultrasonidos. Con la actuación combinada de las enzimas proteolíticas, se redujo de 3,48 a 2,29 kg.

Los cambios post-mortem en la estructura de las miofibrillas son responsables de la variación en la distribución del agua en el músculo y de la capacidad de retención de agua de la carne. Los ultrasonidos han demostrado facilitar la liberación de proteínas miofibrilares, modificando así la cohesividad, terneza y capacidad de retención de agua. Se han realizado diversas investigaciones con el músculo semimembranoso de ternera aplicando ultrasonidos (45 kHz, 2 W/cm<sup>2</sup>) (Dolatowski *et al.*, 2000; 2007; Stadnick *et al.*, 2008). Midieron la capacidad de retención de agua tanto en el músculo cortado en porciones como en la carne picada, tras 24, 48, 72 y 96 h tras el sacrificio, sin y con aplicación de ultrasonidos durante 2 min. Todas las muestras de carne picada sonicadas, independientemente del tiempo transcurrido tras el sacrificio, exhibieron una mayor capacidad de retención de agua que el control. En el caso de las piezas de ternera, dicho efecto se observó a las 24 y 96 h. (Stadnick *et al.*, 2008).

En el caso de los **productos cárnicos**, los ultrasonidos, al favorecer la liberación de las proteínas miofibrilares y la formación del gel, pueden mejorar la cohesividad entre los distintos trozos de carne de la pieza (McClements, 1995). Al mezclar los trozos de

carne con sal, se produce un exudado proteico adhesivo que sirve de unión entre las distintas partes durante el moldeado o embutido (Alarcón-Rojo *et al.*, 2015). Vimini *et al.* (1983) sometieron rollos de ternera a tres procesos de tenderización: un proceso de tenderización mecánica con sal (*tumbling*), un segundo proceso con ultrasonidos de baja frecuencia sin sal y un tercer proceso combinado de tenderización mecánica con sal y con ultrasonidos. Las piezas de carne tratadas con sal, mecánicamente y con ultrasonidos presentaron mayor cohesividad o fuerza de unión entre las partículas de carne y capacidad de retención de agua, mejor color y menores pérdidas por cocinado que las muestras que solo habían sido tenderizadas por un método. Las muestras tratadas con ultrasonidos sin sal, tuvieron similar exudado, pérdidas por cocinado y capacidad de retención de agua que las tenderizadas mecánicamente con sal; sin embargo, la cohesividad fue menor, debido a la ausencia de sal para producir el gel de proteínas.

Más recientemente se han utilizado los ultrasonidos en la **formación de geles de proteínas miofibrilares** de pechuga de pollo y aceite de soja para reemplazar la grasa saturada animal en productos cárnicos. Los geles pre-emulsionados con ultrasonidos resultaron más viscoelásticos y cohesivos, con un incremento de hasta el doble de dureza a los 12 min de tratamiento. La aplicación de ultrasonidos permitió obtener una microestructura más fina y homogénea, además de mayor capacidad de retención de agua y grasa de los geles (Zhao *et al.*, 2014).

#### 1.7.8.4. Modificación de la viscosidad

La viscosidad de los alimentos líquidos está influenciada por múltiples factores como el pH, el peso molecular de las proteínas que pueda contener, las pectinas o los polisacáridos presentes, la existencia de puentes de hidrógeno y, en general, de las fuerzas intra e intermoleculares (Patist y Bates, 2008). Los ultrasonidos pueden emplearse tanto para aumentar como para disminuir la viscosidad de un medio, de forma temporal o permanente, según las condiciones de procesado. Por ejemplo, en el caso de los fluidos tixotrópicos (fluido que tarda un tiempo finito en alcanzar una viscosidad de equilibrio cuando hay un cambio instantáneo en el ritmo de cizalla), las fuerzas de cizalla debidas a la cavitación acústica producen un descenso en la viscosidad de forma transitoria. Si el tratamiento aplicado es muy intenso, puede dar lugar a la ruptura molecular, lográndose una reducción de la viscosidad definitiva (Soria y Villamiel, 2010).

Al aplicar tratamientos térmicos en la leche y determinados productos lácteos con el fin de obtener productos sanitariamente seguros y estables, las proteínas y otros compuestos pueden formar agregados, resultando en un aumento de la viscosidad que puede dificultar la producción de los productos lácteos (Ashokkumar *et al.*, 2009 a; 2009b; 2015). En este tipo de productos, la aplicación de tratamientos cortos con ultrasonidos de baja frecuencia se ha utilizado para reducir la viscosidad de la leche y facilitar así su procesado (Zisu *et al.*, 2010; 2013). El uso de ultrasonidos de baja frecuencia (<213 kHz, <500 J/ml) en productos lácteos como concentrados de proteínas del suero, concentrados de leche o de proteínas de leche, frescos o reconstituidos, reduce el tamaño de las partículas en disolución y la viscosidad, incluso en productos con un contenido en sólidos del 30 % (m/m). También se ha descrito que el tiempo de gelificación y la sinéresis de los geles formados a partir de leche tratada con ultrasonidos disminuyeron, resultando un producto más firme. Es más, los efectos en la gelificación se mantenían incluso tras liofilización o secado por atomización y posterior reconstitución (Ashokkumar *et al.*, 2009a).

Por el contrario, Bates *et al.* (2006) patentaron otro proceso aplicando ultrasonidos de baja frecuencia para aumentar la viscosidad de los purés vegetales. La cavitación conseguía degradar la estructura celular y el tejido vegetal, además de una mayor penetración del agua en la fibra. Al aplicar ultrasonidos (20 kHz, 400 W) en la elaboración de ketchup a partir de pasta de tomate, obtuvieron un 43 % de aumento de la viscosidad, con un sabor menos ácido y un ahorro de un 10 % de materia prima, respecto al ketchup control.

Finalmente, existen numerosos trabajos sobre la aplicación de ultrasonidos con el fin de modificar la viscosidad de soluciones de polisacáridos como dextrano, chitosan, ácido hialurónico o almidón. El almidón es ampliamente empleado en la industria alimentaria como espesante, gelificante y para mejorar la retención de agua. Durante el procesado, el almidón gelatiniza al someterse a un calentamiento en presencia de agua, los gránulos se hinchan y se da una serie de cambios estructurales como la pérdida de cristalinidad y la disolución de las moléculas de almidón. La suspensión de gránulos de almidón se transforma en una fase continua de gel de estructura amorfa altamente viscosa. Esta textura es ideal para algunas aplicaciones, como espesante, estabilizante y gelificante, pero para otras, como el secado por aspersion, es inconveniente. En estos casos, los ultrasonidos pueden reducir eficazmente la viscosidad de las disoluciones de

almidón (Chandrapala *et al.*, 2012). Iida *et al.* (2008) sonicaron disoluciones de distintos polisacáridos, previamente gelatinizadas, durante 30 min (20 kHz, 100 W) y midieron su viscosidad a distintas temperaturas (Tabla 1.5). En la mayoría de las muestras, observaron un descenso drástico de la viscosidad, de hasta dos órdenes de magnitud, incluso a temperatura ambiente. A concentraciones superiores de almidón, 15-20 %, el gel formado era demasiado firme y no se apreció ese descenso en la viscosidad al aplicar ultrasonidos, lo que probablemente sería debido a que no se produjo cavitación de manera efectiva.

**Tabla 1.5.** Viscosidad de las distintas disoluciones de polisacáridos al 5 %, salvo glucomanano al 1%, medidas en viscosímetro a 60, 50, 40, 30 y 20 ° C, tratadas (US) y no tratadas (Silent) con ultrasonidos durante 30 min a 60 ° C (Iida *et al.*, 2008).

Samples		Changes in the viscosity of starches and polysaccharides by sonication				
		Viscosity (mPa·s)				
		60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	20 °C
Waxy maize	Silent	254	300	372	440	586
	US	8	6	8	10	14
Potato	Silent	528	782	2100	3110	5410
	US	8	8	10	16	20
Tapioca	Silent	574	900	1420	2110	3200
	US	6	8	10	14	16
Sweet potato	Silent	656	760	912	1140	1310
	US	4	6	6	8	12
Glucomannan (1%)	Silent	3480	4480	4400	6520	7600
	US	64	78	104	178	250
Pectine	Silent	230	206	480	742	1110
	US	134	190	296	424	700

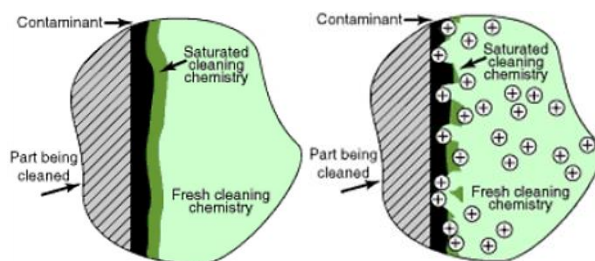
Efectos similares en la reducción de la viscosidad de disoluciones de almidón fueron observados por Sujka y Jamroz (2013). Estos autores evaluaron la viscosidad aparente de varios tipos de almidón al 30 % (m/v) en agua, tratadas o no con ultrasonidos (20 kHz, 170 W) durante 30 min a 20 °C. La aplicación de ultrasonidos disminuyó la viscosidad aparente del almidón en un 28,2 % para el de patata, 33,3 % para el de trigo, 62,5 % para el de maíz y 30 % para el de arroz, respecto a las pastas de almidones nativos.

En conclusión, en el caso de los polisacáridos, la aplicación de ultrasonidos permite un control de la viscosidad del producto final lo que ofrece diversas ventajas en su elaboración ya que permite evitar añadir aditivos como espesantes, el proceso es simple y rápido y no produce modificaciones químicas significativas en los componentes (Chandrapala *et al.*, 2012).

#### 1.7.8.5.Limpieza

La limpieza de materiales y superficies de equipos es una de las primeras y más extendidas aplicaciones de los ultrasonidos de baja frecuencia (Gallego-Juárez, 2017). La limpieza implica la disolución de compuestos y el desprendimiento y suspensión de partículas y microorganismos, según la naturaleza de las impurezas. Los ultrasonidos pueden ayudar a potenciar ambos procesos. El mecanismo de acción se basa fundamentalmente en la cavitación y en la formación de corrientes en el líquido de lavado. El colapso de las burbujas genera ondas de choque que impactan sobre la superficie y altas temperaturas localizadas que conjuntamente favorecen la disolución de compuestos y la eliminación de la suciedad adherida al sólido. Las superficies de los sólidos, aunque a simple vista parezcan lisas, poseen irregularidades y poros. La cavitación acústica es capaz incluso de penetrar en los orificios y recovecos del material, logrando una limpieza profunda incluso en paredes internas (Mason, 2016). Por esta razón, la limpieza asistida con ultrasonidos ha resultado en algunos casos más eficaz que otras alternativas como el cepillado, la limpieza por aire, o con espráis. No obstante, presenta algunas limitaciones. Por ejemplo, no es una técnica adecuada para materiales que se rayen o erosionen fácilmente.

Por otro lado, cuando se emplean disolventes, la limpieza tiene lugar en la interfase entre el contaminante y la disolución del producto químico. Con el tiempo puede formarse una capa de saturación que impide que continúe penetrando la disolución de lavado (Fig. 1.59). En este caso, la implosión de las burbujas de cavitación próximas al sólido puede retirar la capa saturada, permitiendo la entrada de nuevo disolvente. Además, las microcorrientes favorecen la transferencia de masa cerca de la superficie y la agitación producida por las ondas en el seno del líquido ayuda a diluir las impurezas (Fuchs, 2015; Mason, 2016).



**Figura 1.59.** Lavado de un sólido con disolvente sin (izda.) y con aplicación de ultrasonidos (derecha) (Fuchs, 1995).

Los equipos actuales de limpieza por ultrasonidos presentan algunas mejoras como son la posibilidad de suministrar los ultrasonidos a pulsos, en barrido de frecuencias y en onda cuadrada. Si se aplican pulsos de forma lenta, se favorece el desgasificado de líquidos, ya que las burbujas de gas tienen tiempo de llegar a la superficie. El barrido de frecuencias protege materiales delicados de la erosión y previene la aparición de ondas estacionarias en el tanque de lavado. Por último, los ultrasonidos de onda cuadrada producen multitud de armónicos, lo que equivale a tener varias frecuencias al mismo tiempo (Fuchs, 2015).

Un ejemplo de esta aplicación de limpieza de superficies es la limpieza de barriles para el envejecimiento de vino. El equipo BCDS (pendiente de patente) de la empresa Cavitus, limpia de manera efectiva incluso en los poros de la madera, reduciendo la población de *Brettanomyces* hasta en un 100 %, manteniendo el aroma del roble y reduciendo los costes de mantenimiento y la necesidad de reemplazar las barricas (Cavitus, 2017).

Habría que meter un apartado de aplicación de ultrasonidos para limpieza de alimentos. En vegetales se utiliza. Y luego se puede acabar con nuevas tendencias como esta:

#### 1.7.8.6. Corte de alimentos

La mayor parte de los alimentos procesados son preparados en grandes cantidades, a menudo en bloques o en extensas hojas. Para su comercialización y consumo, es preciso reducir su tamaño, en muchos casos cortando el producto. El corte asistido con ultrasonidos fue inicialmente desarrollado en soldadura, termosellado y corte de materiales y no fue hasta mediados de los 90 cuando comenzó a introducirse en la industria alimentaria.

Se usan sondas de ultrasonidos con forma de cuchilla como las mostradas en el apartado 1.5 (Fig. 1.26). La hoja está diseñada para vibrar a una determinada frecuencia ultrasónica longitudinalmente o como un pistón, de manera que, al entrar en contacto con el alimento, lo corta, debido tanto a la vibración como al borde afilado de la cuchilla. Se han empleado este tipo de sondas con éxito en el corte de productos frágiles, heterogéneos y pegajosos como pasteles de crema, pan, bollería, galletas y queso (Chemat *et al.*, 2011; Rawson, 1998)

La implementación de los ultrasonidos en el corte de alimentos ha conseguido procesos más eficientes, reduciéndose las pérdidas de producto y los costes de mantenimiento (Chemat *et al.*, 2011), debido a una serie de beneficios recogidos en la Tabla X (Rawson, 1998).

**Tabla 1.6.** Beneficios del corte de alimentos asistido con ultrasonidos (Rawson, 1998).

Ventajas del corte de alimentos asistido con ultrasonidos
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ El corte es limpio y la superficie resulta visualmente uniforme</li><li>▪ La fuerza requerida se reduce</li><li>▪ La variedad de alimentos susceptibles de esta técnica es muy amplia</li><li>▪ Es eficaz en productos que contengan partículas duras en una matriz blanda</li><li>▪ Es aplicable a alimentos formados por múltiples capas</li><li>▪ Los alimentos quebradizos se rompen en menor medida</li><li>▪ Se reduce la formación de migas y restos</li><li>▪ La cavitación ultrasónica es capaz de inactivar microorganismos, con lo que el corte puede ser más higiénico</li><li>▪ La cuchilla debe ser afilada menos frecuentemente que las tradicionales</li><li>▪ La precisión y repetibilidad del corte permite la estandarización del peso y las dimensiones</li><li>▪ El proceso puede ser automatizado fácilmente</li><li>▪ Es una técnica con costes de mantenimiento similares al corte convencional</li></ul>

### **1.8.Los ultrasonidos en el cocinado de alimentos**

Si bien se ha presentado la aplicación de ultrasonidos en distintos procesos que podrían constituir técnicas culinarias, como el caso del encurtido o salazón, en este apartado nos referiremos a la utilización de ultrasonidos en la cocción de alimentos en los que se aplica calor para modificar las propiedades físico-químicas y las características organolépticas de los alimentos para que puedan ser ingeridos adecuadamente. En los métodos tradicionales de cocinado, en ocasiones, el exterior del alimento sufre sobre calentamiento mientras que el interior no queda totalmente cocinado, lo que conlleva una pérdida en la calidad del producto. La aplicación de ultrasonidos durante el cocinado



podría presentar potenciales ventajas debido a su capacidad para mejorar la transferencia de masa y energía (Mason *et al.*, 1996; Chemat *et al.*, 2011). Sin embargo, son muy escasos los estudios existentes con esta aplicación.

Pohlman *et al.* estudiaron los efectos del tratamiento de campos de ultrasonidos de baja potencia (1997a) y alta potencia (1997b) en el cocinado de distintas piezas de ternera. En un primer estudio, envasaron a vacío piezas de pectoral de ternera y las trataron en un baño con calor, sin y con aplicación de un campo ultrasónico de baja intensidad de potencia  $1,55 \text{ W/cm}^2$  y 20 kHz, hasta que el agua del tanque llegó a 70 °C. Después, acabaron de cocinar las muestras en un horno de convección a 163 °C hasta que la temperatura en el interior alcanzó los 70 °C. No observaron diferencias en la textura entre la ternera cocinada sin y con aplicación de ultrasonidos. Según los autores, esto probablemente sería debido a la baja densidad ultrasónica aplicada. En otro estudio posterior, estos mismos autores emplearon un campo ultrasónico más intenso, de  $22 \text{ W/cm}^2$ , y compararon el cocinado tradicional de carne de ternera en horno de convección con el cocinado en un baño de ultrasonidos, hasta alcanzar 70 °C en el centro. El cocinado con ultrasonidos permitió reducir el tiempo de cocinado en un 54,5 % y el consumo energético del proceso en un 41,9 %. Además, las muestras cocinadas con ultrasonidos estaban cocinadas de manera más uniforme y presentaron mayor retención de agua, menores pérdidas por cocinado y menor dureza, tanto en el análisis de textura como en el análisis sensorial. Esto sugiere que la preparación de carne con ultrasonidos podría ser una alternativa interesante para las industrias alimentarias de carnes y platos precocinados (Chemat *et al.*, 2011, Alarcón-Rojo *et al.*, 2015), o para su cocinado doméstico en caso de existir equipos específicos para este uso.

Recientemente, se ha descrito que la aplicación de ultrasonidos a temperaturas de 70-80°C en elaboración de buey de mar listo para consumir (Condón-Abanto *et al.*, 2018). El cocinado asistido con ultrasonidos comparado con el proceso tradicional, mejoró la transferencia de calor en el punto frío del producto (interior del abdomen), permitiendo acortar el tiempo de cocinado en un 15 %. Además, se observó una mejora de la transferencia de masa, facilitando la liberación de compuestos del cangrejo al agua de cocción y por tanto su limpieza. El agua de cocinado en campo ultrasónico presentó incrementos de turbidez de hasta un 114 % (a los 40 min de cocción) y de conductividad eléctrica de hasta un 56 % (a los 35 min de cocción), respecto al agua de cocinado control. Estos últimos resultados apuntarían a que los ultrasonidos podrían resultar un sistema en

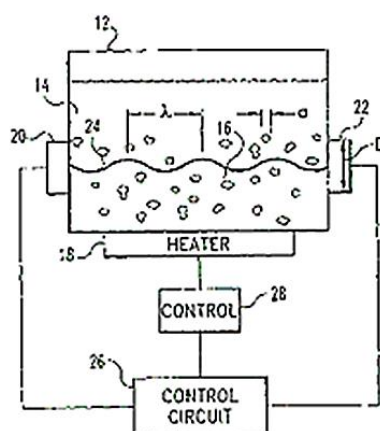
combinación con el calor de gran interés para acortar los tiempos o reducir las temperaturas de cocinado de los alimentos, así como mejorar las características de organolépticas del producto cocinado.

Por otro lado, se ha planteado la utilización de ultrasonidos como sistema previo al cocinado de alimentos para la búsqueda de beneficios secundarios. Así, se ha descrito la aplicación de ultrasonidos en trozos de patatas en una etapa de remojo previo a su fritura para reducir la formación de acrilamida (Antunes-Rohling *et al.*, en prensa). Según estos resultados, el remojo en agua de las patatas durante 30 minutos en presencia de un campo ultrasónico de 35 kHz y 92,5 W/kg, permitió reducir hasta un 90% la cantidad de acrilamida de patatas fritas, en comparación a cuando estas se prepararon a la misma temperatura de fritura (170°C), sin y con una etapa previa de remojo sin ultrasonidos. Esta reducción del contenido de acrilamida se achacó a la disminución del contenido en la patata de azúcares reductores tras el proceso de remojo asistido por ultrasonidos.

En esta línea de utilización de los ultrasonidos como sistema previo a un posterior cocinado, se han publicado varios trabajos, aunque su número es escaso. Concretamente sobre su uso en la rehidratación de productos vegetales deshidratados, como en rehidratación y reducción de oligosacáridos de la familia de la rafinosa en legumbres (Han y Baik, 2006; Ghafoor *et al.*, 2014; Yildirim *et al.*, 2011) y en elaboración de arroz con cáscara o *paddy rice* (Wambura *et al.*, 2008). Estos estudios que serán tratados con más detalle en el apartado X. En general, estas aplicaciones tienen como objetivo reducir tanto el tiempo de tratamiento previo, como el tiempo de cocinado. Aunque estos resultados indican sus potenciales beneficios, no existen equipos específicos para la aplicación de ultrasonidos a nivel doméstico ni apenas estudios en los que se evalúe el efecto de los ultrasonidos durante el cocinado de los alimentos.

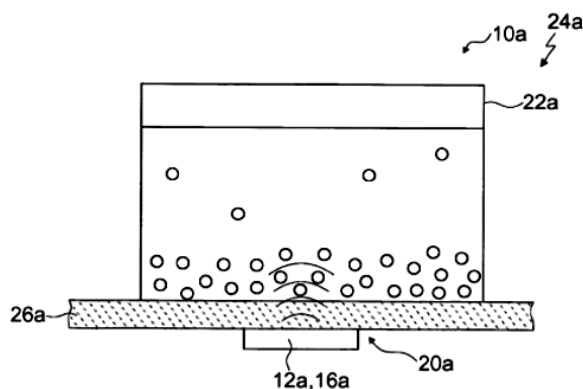
Hay que destacar que se ha descrito en una patente de 2001, un aparato que consiste en un recipiente al cual se aplican ultrasonidos, en un rango de 15 a 160 kHz, para reducir la sobre fritura y el exceso de captación de aceite por los alimentos. Si bien no explica el mecanismo por el cual se obtendría dicho beneficio ni cómo estaría dispuesto el generador de ultrasonidos (Park y Roh, 2001). Existe otra patente de 2003 en la que los ultrasonidos no son empleados para mejorar el cocinado sino simplemente para controlar el proceso. Consta de un recipiente, que se colocaría sobre la fuente de calor, y dos transductores situados en la pared del recipiente en lados opuestos, uno como emisor y otro como receptor. Los cambios en velocidad o atenuación de la señal acústica

causados por cambios físicos en el alimento, se relacionarían con el tiempo de cocinado para establecer un punto óptimo (Fig. 1.60) (Bond *et al.*, 2003).



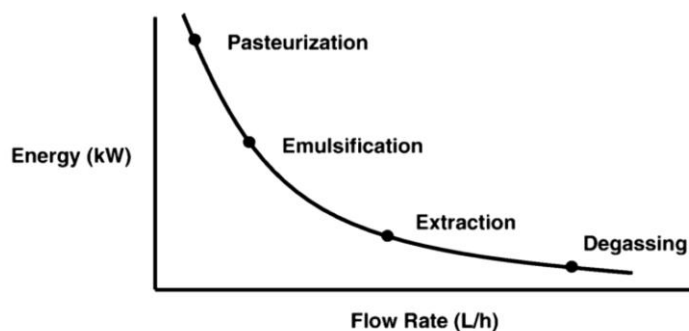
**Figura 1.60.** Diseño de equipo para el control del grado de cocinado de alimentos (Bond *et al.*, 2003). 12) recipiente; 14) líquido de tratamiento (agua); 16) alimento; 18) calefactor; 20) transductor emisor; 22) transductor receptor; 24) señal ultrasónica, 28) control.

En 2014, se publicó una patente (Álvarez *et al.*, 2014) basada en las posibilidades que ofrecerían los ultrasonidos en su aplicación doméstica, fruto de los trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación en colaboración con la empresa BSH-Electrodomésticos España. En la Figura 1.61, se muestra un esquema general del equipo de cocinado en campo ultrasónico. Teniendo en cuenta esta patente, esta Tesis Doctoral pretende aportar datos sobre las posibilidades reales de dicha patente y por extensión de la aplicación de los ultrasonidos durante el cocinado de alimentos.



**Figura 1.61.** Equipo para el cocinado de alimentos en campo ultrasónico (Álvarez *et al.*, 2014).

Como se ve son muchas las aplicaciones de los ultrasonidos de alta potencia. Además, en muchas de las aplicaciones descritas el grado de desarrollo alcanza hasta el nivel industrial, sobre todo en aquellos procesos en el que los costes energéticos del proceso no son excesivos. La Figura 1.62 muestra esquemáticamente los requerimientos energéticos de distintas aplicaciones en base a la cantidad de producto que puede ser procesado con esta tecnología. En general, un proceso asistido con ultrasonidos en medio líquido, se caracteriza por los parámetros anteriormente descritos: frecuencia, amplitud, presión, temperatura y viscosidad. El resultado, como por ejemplo el rendimiento o la velocidad en una extracción, depende de la energía suministrada al sistema por volumen de líquido tratado (kW/l) y el tiempo de exposición, que se relaciona directamente con el flujo (l/h) a través del generador de ultrasonidos (Patist y Bates, 2008).



**Figura 1.62.** Relación entre la velocidad de flujo (l/h) y energía consumida (kW) para diversas aplicaciones de los ultrasonidos (Patist y Bates, 2008).

Si bien son numerosas las aplicaciones a escala industrial, son pocos los datos disponibles de la aplicación de esta tecnología para su uso doméstico referido al procesamiento de alimentos, como se ha mostrado en esta introducción. En vista de las posibilidades que ofrecen los ultrasonidos en procesos de transferencia de masa y energía, entre otros efectos, son muchas las aplicaciones que podrían tener en la cocina doméstica, ya que, al trabajar con pequeños volúmenes o cantidades de producto, los requerimientos energéticos también serían reducidos.

## 2. Justificación y objetivos



## 2. Justificación y objetivos

La cocción es una operación culinaria que se sirve del calor para conseguir que los alimentos sean más digestibles y apetecibles, favoreciendo también su conservación. Por ello, es preciso la transferencia del calor desde la fuente calorífica hasta el interior del producto, a través de un recipiente (olla, sartén, etc.) que actúa como intercambiador de calor. Dependiendo de las características del alimento (sólido o líquido, contenido en nutrientes, etc.), es necesario un cocinado uniforme a una determinada temperatura, y durante el menor tiempo posible, con el fin de conseguir la mejor calidad organoléptica y nutritiva del alimento. Para lograrlo, pueden resultar de gran interés el uso de nuevas tecnologías con objeto de mejorar la transferencia de calor, y de otros beneficios adicionales dependiendo de los efectos de estas tecnologías. Las ventajas de la aplicación de estas tecnologías están relacionadas con la reducción del tiempo de cocinado y de los costes energéticos del proceso, así como con la mejora de las características sensoriales y nutritivas. Una de estas tecnologías que podrían contribuir a alcanzar estos objetivos son los ultrasonidos. Los ultrasonidos son ondas sonoras cuya frecuencia es superior a la perceptible por el oído humano ( $> 16$  kHz). Concretamente, para el cocinado de los alimentos resultan de especial interés los ultrasonidos de baja frecuencia y alta potencia y, sobre todo, los de frecuencias comprendidas entre los 20 y 120 kHz. Los ultrasonidos se generan, entre otros sistemas, gracias a la deformación de materiales piezoeléctricos cuando son polarizados eléctricamente y se transmiten, directamente o indirectamente, sobre un medio líquido, produciendo una vibración acústica. Estos tratamientos, pueden dar lugar al fenómeno denominado cavitación acústica, consistente en la formación, crecimiento y súbita implosión de microburbujas en el líquido, generando diversos efectos químicos y físicos, como fuerzas de cizalla, microturbulencias o microjets. Por otro lado, los ultrasonidos son capaces de generar turbulencia y agitación en el medio por el que se propagan. Si bien este último efecto no se ve muy afectado por la temperatura, el fenómeno de cavitación se reduce con al aumentarla. Sin embargo, este efecto puede compensarse con la presión, la presencia de gas disuelto o de partículas sólidas. Basándose en estos mecanismos de acción, los ultrasonidos se han aplicado a nivel industrial con distintos objetivos. Así, por ejemplo, se han empleado para mejorar la transferencia de energía en medios líquidos de distinta viscosidad. De este modo, se han diseñado intercambiadores de calor cuya superficie se hace vibrar mediante la aplicación de ultrasonidos con objeto de acortar los tiempos de calentamiento, de conseguir

calentamientos más uniformes, y de reducir los problemas de sobrecalentamiento del producto que se adhiere a las paredes del intercambiador. La aplicación de ultrasonidos, sobre todo combinado con temperatura (termosonicación) o con temperatura y presiones de 2 a 4 kg/cm<sup>2</sup> (manotermosonicación) resultan muy eficaces para la destrucción de microorganismos patógenos o alterantes de los alimentos, así como de enzimas mejorando la calidad sanitaria y estabilidad de los productos procesados. También se han empleado en la industria alimentaria en la mejora de la homogeneización y/o emulsión de líquidos inmiscibles, la solubilización de proteínas, la extracción de componentes intracelulares de tejidos vegetales, etc.

Si bien a nivel industrial se han descrito numerosas aplicaciones de los ultrasonidos, apenas se ha investigado las potenciales aplicaciones de la tecnología a escala doméstica y, en especial, en el cocinado doméstico. Existen algunos trabajos en los que se ha descrito la mejora de la transferencia de calor en un proceso de fritura o en el calentamiento de carne al aplicar directamente ultrasonidos o calentando con una resistencia eléctrica o aire, pero no sobre la aplicación simultánea de ultrasonidos y calor mediante calentamiento por inducción o gas. Es decir, se desconoce el potencial de la tecnología de los ultrasonidos como coadyuvante de la transferencia de energía y masa a nivel doméstico, así como otras posibles ventajas asociadas a los tratamientos culinarios.

En lo que respecta a su capacidad emulsionante, aunque se ha demostrado que los ultrasonidos mejoran procesos de mezcla, homogeneización y formación de emulsiones alimentarias en procesos industriales, no se ha investigado su potencial aplicación a nivel doméstico con tal fin. Si la cavitación se produce en la zona de contacto entre dos líquidos inmiscibles, los efectos físicos resultantes podrían provocar la mezcla de forma eficiente. Comparado con una agitación mecánica, los ultrasonidos podrían permitir obtener emulsiones con un menor tamaño de gotas, lo que las haría más estables, requiriendo una menor adición de agentes emulsionantes.

Por otro lado, recientemente se ha comenzado a emplear los pulsos eléctricos de alto voltaje (PEAV) en el cocinado de los alimentos. En el año 2011, IXL Nederland BV desarrolló el sistema Nutri-Pulse basado en la aplicación de pulsos eléctricos de alto voltaje (PEAV) como un sistema ultrarrápido que permite cocinar los alimentos de forma más uniforme y a menor temperatura que el cocinado tradicional. Los PEAV consisten en la aplicación de forma intermitente de campos eléctricos de alta intensidad (10-30 kV/cm) durante periodos de tiempo del orden de microsegundos. La consecuencia es la



formación de poros de las membranas celulares con lo que se consigue un doble efecto: mejorar la extracción de los componentes de los alimentos, como aromas, azúcares, pigmentos u otros compuestos y destruir microorganismos. Sin embargo, la aplicación de esos campos eléctricos aplicados a alta frecuencia en volúmenes pequeños produce colateralmente el incremento de la temperatura del producto debido al calentamiento óhmico que genera el paso de corriente eléctrica a través del alimento. Si bien se han construido prototipos basados en esta tecnología, apenas existen datos publicados al respecto y tampoco se ha investigado su aplicación para el calentamiento de alimentos sólidos, sin estar sumergido en un medio acuoso. En definitiva, son muchos los aspectos que quedan por definir e investigar sobre el posible potencial de la tecnología como sistema de calentamiento a nivel doméstico.

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral ha sido estudiar la tecnología de los ultrasonidos con el fin de evaluar su potencial para mejorar procesos de transferencia de masa y de energía durante el cocinado de alimentos. Para alcanzar este objetivo general, fue necesaria la consecución de los siguientes objetivos parciales:

- Desarrollo de un prototipo que permita el cocinado asistido con ultrasonidos a temperaturas de ebullición y presión atmosférica, empleando fuentes de calor domésticas.
- Desarrollo de un equipo que permita el cocinado asistido con ultrasonidos a temperaturas superiores a 100 °C y con presión.
- Caracterización y evaluación de los prototipos desarrollados en el cocinado de alimentos.
- Evaluación del potencial de los ultrasonidos en la preparación de emulsiones a escala doméstica.

Además de este objetivo principal, en este trabajo, también se ha evaluado el potencial de la tecnología de los Pulsos Eléctricos de Alto Voltaje en el calentamiento de alimentos sólidos.



### 3. Desarrollo de un recipiente para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos



### 3.1. Introducción.

En el proceso de cocinado de los alimentos sumergidos en un medio líquido, se producen fenómenos de transferencia de calor y de masa, entre el líquido de cocción y el alimento. El calor, generado por la combustión de gas o a partir de la energía eléctrica mediante resistencias eléctricas o sistemas de inducción, se transfiere a la base del recipiente. Desde el recipiente, el calor se transfiere al alimento a través de agua en estado líquido o vapor o de aceite. Este estudio se ha centrado en el calentamiento del alimento en medio acuoso, produciéndose una transferencia de calor por conducción del recipiente al agua, por convección del agua a la superficie de los alimentos sólidos y, de nuevo por conducción, de la superficie del alimento sólido hacia su interior o una combinación de ambos en alimentos líquidos o semilíquidos, dependiendo de su viscosidad. Por tanto, la velocidad y uniformidad de calentamiento estarán condicionadas por dichos fenómenos de transferencia de energía. Lo ideal en un cocinado es que el calentamiento sea lo más rápido y uniforme posible, preservando siempre las características organolépticas del producto. Todo ello condicionará a su vez los fenómenos de transferencia de masa. Un calentamiento heterogéneo puede producir un control impreciso del proceso y, en consecuencia, un inadecuado cocinado del producto, por exceso o por defecto. La mejora en la transferencia de calor podría permitir cocinar a menores temperaturas y obtener productos con mayor jugosidad y ternura, afectando en menor medida la calidad organoléptica y, sobre todo, nutricional de los alimentos. Actualmente, están en auge técnicas como el cocinado *sous-vide* o la infusión a baja temperatura y tendencias de consumo como la *raw-food*. Por eso, una tecnología, como es el caso de los ultrasonidos, capaz de mejorar dichos procesos de transferencia de energía, así como los de transferencia de masa, sería de interés para optimizar determinados tratamientos culinarios. Si bien la mejora de la transferencia de calor y masa mediante ultrasonidos se ha descrito en diferentes aplicaciones en la industria alimentaria, son pocos los estudios disponibles sobre su posible aplicación en el cocinado doméstico de alimentos, y más concretamente, sobre la aplicación simultánea de ultrasonidos y calor.

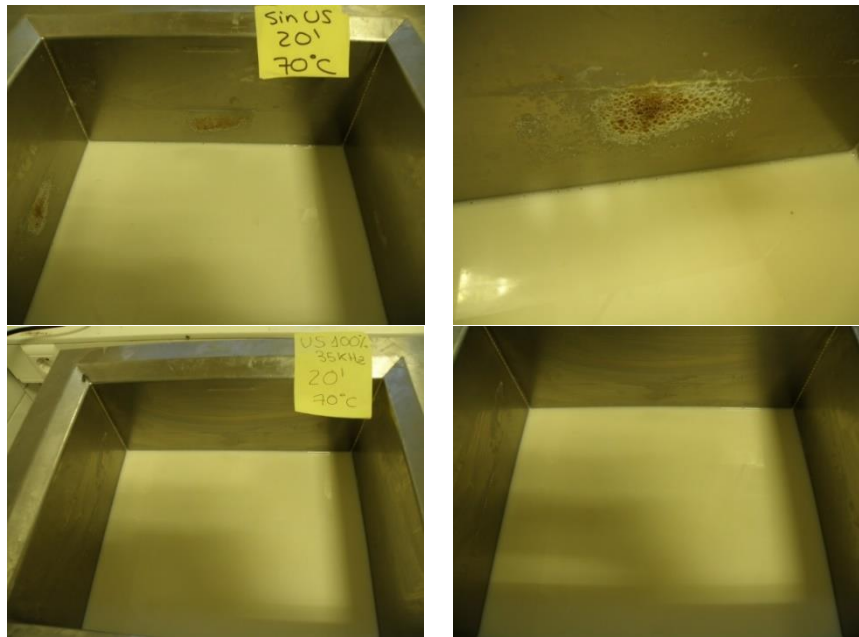
Como se ha presentado en la Introducción de esta Tesis Doctoral, existen trabajos que evidencian el efecto de los ultrasonidos en el cocinado de los alimentos, principalmente como sistema de pretratamiento culinario, más que como tratamiento simultáneo de ultrasonidos y calor, permitiendo en algunos casos reducir los tiempos de

cocinado y la energía utilizada en el proceso (Pohlman *et al.*, 1997a; 1997b; 1997c; Antunes *et al.*, 2018). En estas investigaciones, la aplicación de ultrasonidos y calor se ha realizado utilizando generalmente baños de ultrasonidos. Existe una patente de un recipiente que permite la aplicación de ultrasonidos en un rango de 15 a 160 kHz para reducir la sobrefritura y el exceso de captación de aceite por los alimentos, si bien no especifica el mecanismo por el cual se obtendría dicho beneficio, ni cómo estaría dispuesto el generador de ultrasonidos (Park y Roh, 2001). Es decir, aunque hay indicios del potencial de la tecnología para el cocinado de los alimentos, no existen equipos que permitan la aplicación simultánea de calor y ultrasonidos. Por otro lado, en los trabajos existentes con baños de ultrasonidos, el calor se suele aplicar lateralmente y con temperaturas máximas de 80 °C, por lo que apenas hay referencias sobre los efectos de los ultrasonidos a temperaturas de ebullición y menos por encima de los 100 °C. Este último punto puede resultar de gran interés en el cocinado a presión. Como se ha indicado en la Introducción, la cavitación y la intensidad de la implosión disminuyen con el aumento de la temperatura, respecto a la temperatura ambiente (Suslick, 1988). Con el fin de incrementar la energía liberada en la implosión, los ultrasonidos se han aplicado en sistemas a sobrepresión, aplicándose presiones de hasta 0,4 MPa. Esta circunstancia se ha aprovechado en la como un sistema eficaz para producir la inactivación microbiana, así como para reducir la actividad enzimática en los procesos de Mano-Sonicación (MS) y Mano-Termo-Sonicación (MTS). Estos procesos han permitido reducir los tiempos y temperaturas necesarios para conseguir un determinado nivel de inactivación de estos agentes, inferiores a los necesarios si sólo se utilizase el calor, reduciendo de este modo los efectos negativos del calor en los parámetros de calidad de los alimentos (Sala *et al.*, 1995). Esta mayor energía liberada al aplicar los ultrasonidos en sistemas presurizados se ha aplicado también para incrementar procesos de transferencia de masa como la extracción de licopeno de piel de tomate deshidratado (Luengo *et al.*, 2014). No obstante, la aplicación de MS y MTS se ha realizado con sondas de ultrasonidos en volúmenes muy pequeños (unos 23 ml) y no existen hasta la fecha sistemas que permitan la aplicación simultánea de calor y ultrasonidos a sobrepresión con mayores volúmenes y, sobre todo, que permitan el cocinado a sobrepresión.

Considerando estos antecedentes, a petición de la empresa BSH Electrodomésticos, comenzamos a investigar el potencial de los ultrasonidos para el

---

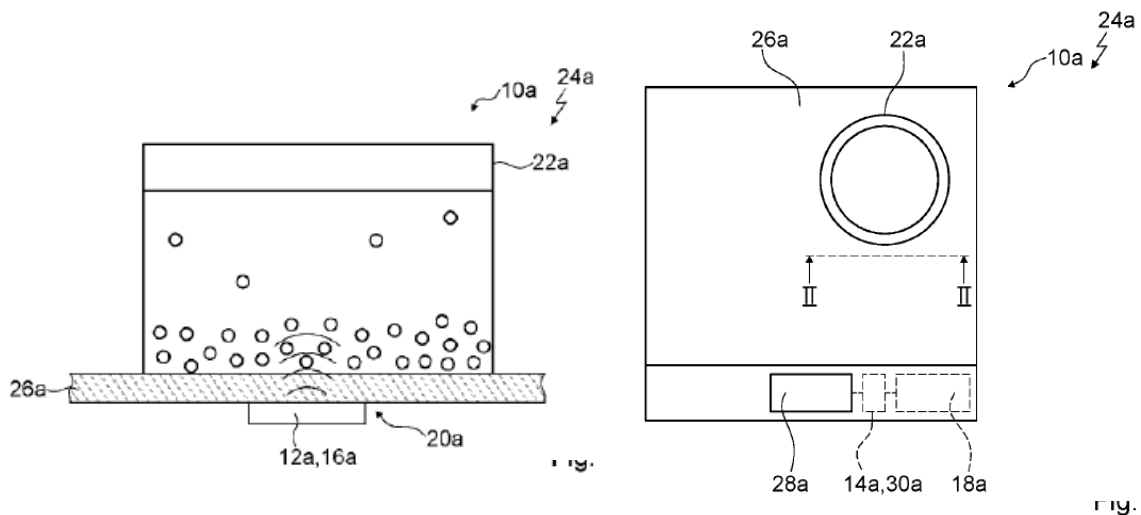
desarrollo de nuevas funcionalidades o diseños en electrodomésticos, utilizando para ello baños y/o sondas de ultrasonidos comerciales. Entre los estudios realizados, se abordó la capacidad de los ultrasonidos para la mejora de la transferencia de masa y de energía, aplicados simultáneamente al calor y utilizando como sistema de calentamiento una placa de inducción o un fogón de gas. Los resultados obtenidos confirmaron dicho potencial. Sin embargo, no resultaron adecuados como sistema de calentamiento, en sustitución al gas o la inducción, debido al bajo rendimiento energético, inferior al 35%, en comparación con los sistemas de inducción (85-98%) Los ultrasonidos aplicados directamente con una sonda en agua o líquidos de baja viscosidad y calentando a la vez con una placa de inducción o un fogón de gas, mostraron un efecto aditivo a bajas potencias (hasta aproximadamente los 450 W). En el caso de líquidos viscosos, como el tomate frito, los ultrasonidos aplicados de forma directa y simultánea al calentamiento, mejoraron tanto la velocidad como la uniformidad de calentamiento. En alimentos sólidos, como cubos de patata de distintos tamaños, utilizando un baño de ultrasonidos con temperatura fija del agua a 70 °C, se redujo un 30% el tiempo necesario para alcanzar una temperatura de 50 °C en el centro geométrico de la patata. Además, en el calentamiento de leche, al aplicar ultrasonidos se evitó la coagulación de proteínas su posterior quemado en las zonas de la pared del baño, donde se localizan las resistencias eléctricas (Fig. 3.1).



**Figura 3.1.** Imágenes del calentamiento de leche hasta 70°C durante 20 min en un baño de ultrasonidos. En la imagen superior en la que no se aplicaron ultrasonidos, se observan zonas de quemado de la leche en donde se ubican las resistencias del baño de ultrasonidos. En las imágenes inferiores, no se observan dichas zonas cuando se aplicaron ultrasonidos de 35 kHz al 100% de potencia del equipo – 200 W – para el calentamiento de leche a 70°C durante 20 min. (cedido por S. Monfort, 2013).

Estos resultados fueron la base para la patente ES25484858B1. En ella, se describe un dispositivo de cocción que incluye un sistema de aplicación de ultrasonidos situado en contacto directo con el recipiente o en la placa de calentamiento. En el último caso, los transductores no están en contacto directo con el recipiente de cocción sino integrados en la placa, ubicados en el centro de uno de los elementos de calentamiento, quedando rodeado por el bobinado de inducción (Fig. 3.2). Entre otras funciones, además de la posible mejora de la transferencia de masa y energía, permitiría evitar la formación de espumas, desbordamientos e incluso que el producto se queme y adhiera al recipiente.





**Figura 3.2.** Propuesta de un sistema indirecto de generación de ultrasonidos (aparato de cocción) asociado a la placa de inducción durante el cocinado de alimentos. Extraído de la patente EP2840866B1. Leyendas: 10 Dispositivo de aparato de cocción; 12 Generador de ultrasonidos; 14 Unidad de control; 16 Unidad sensible; 18 Suministro de potencia; 20 Área próxima; 22 Recipiente de cocción; 24 Aparato de cocción; 26 Cuerpo base; 28 Unidad de mando; 30 Unidad de control de aparato de cocción

Aunque se había realizado la patente, los resultados se sustentaban en pruebas realizadas con baños y/o sondas de ultrasonidos comerciales. Es decir, cuando se inició esta Tesis Doctoral, quedaba por desarrollar y evaluar un sistema que permitiera aplicar los ultrasonidos de forma simultánea al calentamiento, para lo que se contemplaron las dos posibilidades incluidas en la patente. La primera, consistiría en un recipiente que se dispondría sobre la placa de inducción u otro sistema de calentamiento; la segunda, implicaría introducir el generador de ultrasonidos dentro de la placa de inducción. Debido a la dificultad, por diversos motivos, de esta segunda propuesta, se decidió abordar únicamente la primera solución. Por tanto, el **objetivo** de esta investigación ha sido el de diseñar un prototipo de recipiente, para su uso doméstico y que pueda ser utilizado en cocinas tradicionales, que permita la aplicación simultánea de ultrasonidos y calor para el cocinado de alimentos. Además, debería permitir cocinar a temperaturas de ebullición del agua, así como a sobrepresión hasta temperaturas de 120 °C. El desarrollo de este prototipo permitiría obtener un mayor respaldo científico a la posibilidad de los ultrasonidos como coadyuvante del calor para el cocinado de alimentos, dando respuesta a la demanda planteada por la empresa BSH Electrodomésticos S.A.

En este capítulo se van a describir las etapas llevadas a cabo para desarrollar dicho prototipo. También se incluye su caracterización y la medida por distintos

procedimientos (calorimetría, presión acústica, efectos sonoquímicos, etc.) del campo ultrasónico generado, tanto a temperaturas de ebullición como por encima de los 100 °C, a sobrepresión, y las posibles mejoras tanto en los procesos de transferencia de energía y masa. En los siguientes capítulos, se abordará de forma más concreta el cocinado de alimentos a distintas temperaturas y presiones.

### 3.2. Material y métodos

En este apartado, tan solo se van a indicar las técnicas utilizadas, ya descritas en la Introducción de esta Tesis Doctoral, para caracterizar y medir el campo ultrasónico generado en los distintos prototipos desarrollados hasta la construcción del prototipo final (*U-Pot*). En el siguiente apartado, se irán presentando secuencialmente los pasos y pruebas llevadas a cabo hasta el desarrollo del recipiente, que permite el cocinado en campo ultrasónico a presión ambiente y a sobrepresión.

#### 3.2.1. Medida de la presión acústica.

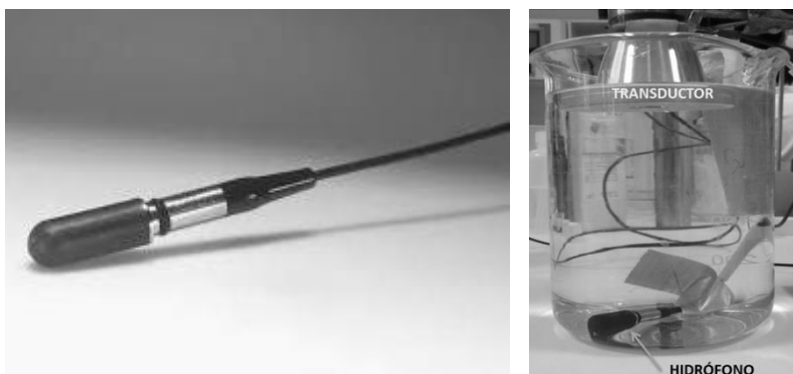
La medida de la presión acústica se llevó a cabo con un hidrófono TC4013 (Teledyne-Reson, Dinamarca) conectado a un osciloscopio TDS 3012 (Tektronix, EE. UU.). Este hidrófono posee una elevada sensibilidad (-211 dB) y un rango operacional de temperatura de -2 a 80 °C. Para la toma de datos en cada punto, se realizaron al menos 20 lecturas de voltaje por muestra en la fase inicial de diseño y construcción y al menos 100 lecturas en la fase de caracterización de los distintos prototipos U-Pot (U-Pot I y U-Pot II). A partir de los voltajes, se calculó la presión acústica utilizando la Ecuación 3.1, proporcionada por el fabricante de la sonda.

$$S_{dB} = 20 \times \log_{10} \frac{S}{S_{ref}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde  $S_{dB}$  es la sensibilidad de recepción en dB, especificada para el modelo de hidrófono,  $S_{ref}$  es la señal de referencia (1 $\mu$ Pa/V); y  $S$ , la presión acústica. A partir de la resolución de la Ecuación 3.2, se obtuvo la relación entre el voltaje (V) y la presión acústica (p) para el cálculo de la presión acústica (S) en Pascales, posteriormente expresada en atmósferas o bares.

$$S = \frac{V}{P} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Esta medida se ha utilizado como técnica rápida y sencilla para evaluar la intensidad y la uniformidad del campo ultrasónico generado en los diferentes modelos de recipiente, con los diferentes transductores, ubicación y sujeción de los mismos, así como la influencia de la temperatura del agua.



**Figura 3.3.** Hidrófono TC4013 (Teledyne-Reson, Dinamarca) y colocación en un recipiente para evaluar la presión acústica generada.

### 3.2.2. Calorimetría

Para la realización del estudio calorimétrico, se emplearon al menos dos sondas de temperatura termopar tipo K (Almemo, Ahlborn, Alemania), conectada a un sistema de adquisición de datos (Almemo 2590, Ahlborn, Alemania), situadas en distintos puntos del recipiente y se registró la evolución de temperatura del agua durante 20 min de funcionamiento de los ultrasonidos. A partir del incremento de temperatura medido y de la ecuación 3.3, se calculó la energía ultrasónica absorbida por el medio:

$$Q = m C_p \Delta T \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde Q es la energía en forma de calor transferida al medio (J); m, es la masa del líquido (g);  $C_p$  es el calor específico del agua (4,18 J/g °C);  $\Delta T$ , el incremento de temperatura medido (°C). Cada análisis se realizó como mínimo por duplicado. A partir de esta energía transfería y la cantidad de producto tratado, se calculó la densidad de potencias acústica (*power density*) medad como los vatios transferidos por unidad de volumen o peso (W/l o W/kg).

### 3.2.3. Medida de los efectos sonoquímicos

Como se ha descrito en la Introducción de esta Tesis Doctoral, la cavitación, además de efectos físicos, puede producir radicales libres (Gong y Hart, 1998). Este efecto se ha observado sobre todo a frecuencias elevadas (>100 kHz) más que a las utilizadas en esta investigación. Sin embargo y con el fin de evaluar posibles efectos químicos y no solo mecánicos de los ultrasonidos, se realizó esta caracterización. Son numerosas las técnicas utilizadas para la evaluación de la formación de radicales libres (Verhaagen y Fernández, 2016), en este caso, se utilizaron las siguientes.

#### 3.2.3.1 Dosimetría de KI

Para cada experimento, se preparó 1000 ml de una disolución 0,29 M de KI en agua destilada que se dispuso directamente en la olla. Se aplicaron ultrasonidos en distintos protocolos de funcionamiento durante 30 min, sin sobrepasar los 40 °C de temperatura. Se tomaron 2 ml de solución cada 5 min en dos puntos del recipiente, en el centro de la olla y a 2 cm de uno de los transductores, ambos a media altura del volumen de agua. Se midió la absorbancia de las muestras a 353 nm en un espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, Reino Unido) y se calculó la concentración de ión triyoduro según la ecuación de Lambert Beer:

$$A = \epsilon l c \quad \text{Ecuación 3.4}$$

donde A es la medida de absorbancia de la muestra a 353 nm,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción ( $26200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Suslick *et al.*, 1997),  $l$  es la distancia atravesada por la luz (cm) y  $c$  es la concentración de triyoduro (M).

#### 3.2.3.2. Potencial redox

Esta determinación se realizó principalmente para la caracterización del segundo prototipo de recipiente, en la aplicación de ultrasonidos bajo presión. En este caso, la olla se llenó con 1800 ml de agua destilada y se aplicaron ultrasonidos a distintas temperaturas (ambiente, 60, 80, y 100 °C) y presiones manométricas (0, 0,05 y 0,09 MPa), tomando muestras del agua a distintos tiempos de funcionamiento de los ultrasonidos. La medida del potencial redox se hizo con una sonda Redox-One-Bar Measuring Chain FY96RXEK (Ahlborn, Alemania), conectada a un sistema de adquisición de datos Alememo (Ahlborn, Alemania).

#### 3.2.4. Medida de la erosión con papel de aluminio

Esta técnica permite visualizar el efecto físico de la cavitación en el seno del líquido donde se aplican los ultrasonidos, considerándose muy adecuada para el mapeo de reactores y baños de ultrasonidos en la industria, ya que proporciona una idea de la intensidad y distribución de la cavitación, con un equipamiento sencillo (Liu *et al.*, 2013). La erosión puede cuantificarse midiendo la pérdida de peso o la superficie erosionada mediante análisis de imagen. En este trabajo se llevaron a cabo ambos métodos, ya que, si bien la medida de la pérdida de peso es mucho más sencilla, en algunas condiciones de trabajo, sobre todo cuando se evaluó el efecto de la temperatura y la presión, resultó más útil el análisis de imagen. Se utilizó papel de aluminio (Auchan, Francia) que se cortó en láminas con un bisturí, evitando cualquier tipo de arruga. Las láminas se colocaban en un marco de plástico con forma de “U” de 0,3 mm de espesor y de 13 cm de ancho y 14 cm de alto. El marco se situó en vertical en el centro de la olla, con un volumen de agua de 1200 ml. Tras el tratamiento, se cortó el papel de aluminio resultando una lámina de 12 cm de ancho y 7 cm de alto, correspondiente a la parte sumergida. En el caso del recipiente trabajando a sobrepresión, se colocaron láminas de aluminio de 10 x 8 cm sin marco en el centro de la olla, con un volumen de 1800 ml de agua. Una vez colocados los trozos de papel, se aplicaron los ultrasonidos y se evaluó el efecto de la cavitación a distintas temperaturas y presiones. El tiempo de aplicación de los ultrasonidos varió dependiendo del recipiente. Tras la aplicación de los tratamientos, los papeles se secaron en estufa y posteriormente se pesó cada lámina en una balanza analítica BL210S Analytical Balance (Sartorius, Alemania). A partir de estos datos y del peso inicial del papel se calculó la pérdida de peso y se determinó el porcentaje de peso perdido.

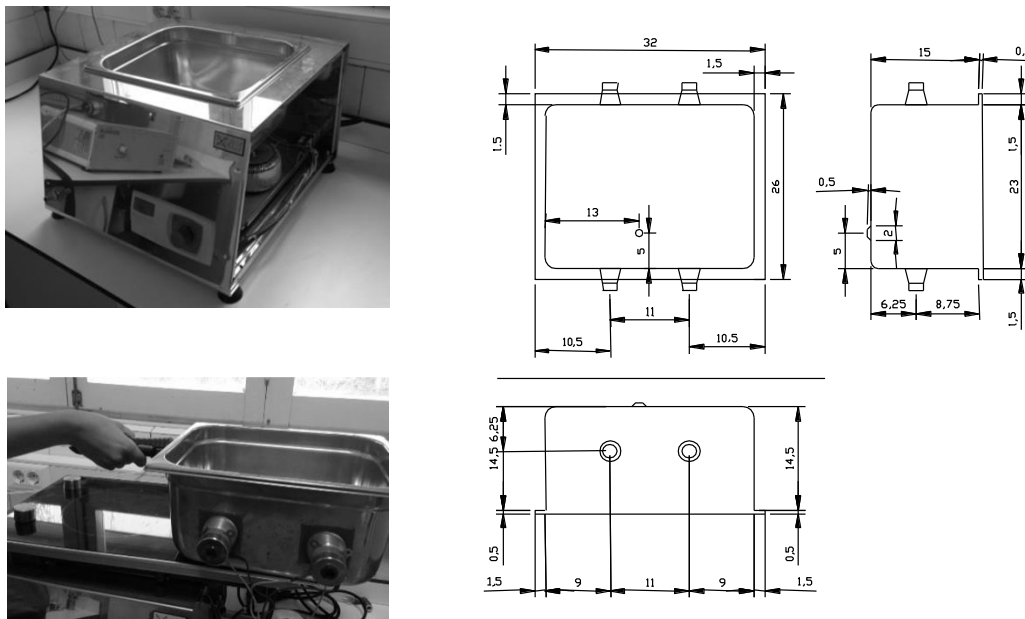
Para el análisis de imagen de los trozos de papel de aluminio sonicados, se empleó el programa ImageJ 1.51u (EE.UU.). Una vez aplicados los tratamientos, las láminas de aluminio se escanearon con un escáner Scanjet G4010 (HP, EE. UU.), calibrado según la Norma Española de colores (UNE 48-103-94, AENOR 1994). Antes del análisis, se trató cada imagen, primero delimitando el área total de estudio, después se estableció la escala en cm y se seleccionó el área erosionada con un umbral de color en el espacio de color HSB (*Hue; Saturation; Brightness*). Al realizar la medida, se distinguieron dos tipos principales de efectos de los ultrasonidos: la formación de agujeros con pérdida de aluminio, debido a la erosión y que se relacionaría con la

pérdida de peso, y la aparición de marcas sobre el papel de aluminio, que no produjeron erosión del papel, pero evidenciaron la existencia de núcleos de cavitación. La detección de estas marcas, se determinó variando el rango de saturación y luminosidad en el filtro.

### 3.3. Desarrollo de la U-Pot

Como ya se ha indicado en la introducción de este capítulo, trabajos previos realizados por el grupo de investigación habían demostrado el potencial de los ultrasonidos aplicados con sondas y baños de ultrasonidos para el cocinado de los alimentos. Sin embargo, era necesario el desarrollo de un equipo que permitiese la aplicación de los ultrasonidos durante el cocinado doméstico. La utilización de un equipo al estilo de los baños de ultrasonidos, aunque incorporando los ultrasonidos en los laterales del recipiente en lugar de en la base, se consideró la opción más adecuada.

Con el fin de desarrollar un primer prototipo, se contactó con varias empresas fabricantes de equipos de ultrasonidos (BANDELIN Electronic GmbH & Co. KG y JP SELECTA S.A.) para construir un baño de ultrasonidos con los transductores colocados en las paredes del baño, dejando la parte inferior del mismo libre para su colocación sobre la fuente de calor (inducción, gas o vitrocerámica). De las empresas contactadas, fue Selecta la que tenía capacidad, según el tipo de baños que fabricaban, para construir un equipo de acuerdo a las especificaciones solicitadas. El equipo desarrollado (Fig. 3.4) se basó en un baño de ultrasonidos fabricado por la empresa, de 10 l de capacidad, en el que se modificó la posición de los transductores, de 20 kHz y 50 W cada uno, que en lugar de estar colocados en la parte inferior se situaron en las paredes laterales, dos a cada lado. Si bien este equipo permitía la aplicación los ultrasonidos por el lateral del recipiente, presentaba algunas limitaciones para nuestros objetivos. Al tratarse de una adaptación de un baño que fabricaba la empresa, este se suministró con desagüe en el fondo con lo que impedía su uso para el calentamiento en placas de inducción o vitrocerámica. Por otro lado, el material era acero inoxidable y no un material ferromagnético, lo que limitaba su eficiencia en las placas de inducción. Para superar esta dificultad, se colocó una placa de hierro en la parte inferior del baño que además salvase el orificio del desagüe. De esta forma, el sistema, aunque mucho menos eficiente como se verá posteriormente, permitía calentar el baño con una placa de inducción (principal necesidad de BSH Electrodomésticos España).

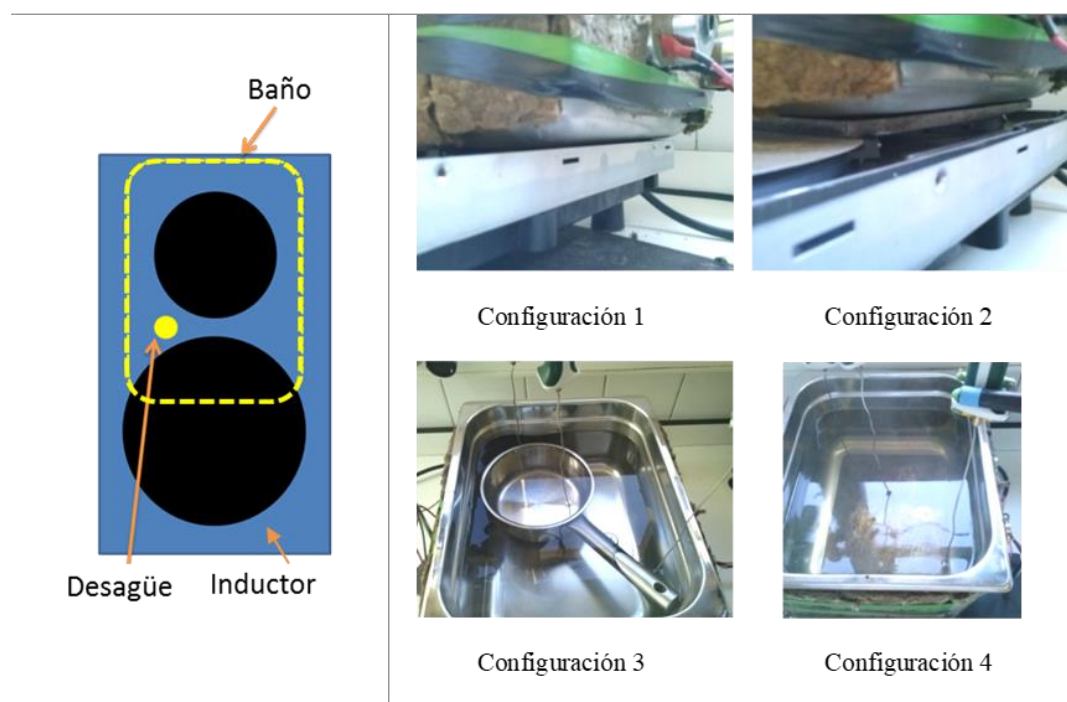


**Figura 3.4.** Imagen del baño de ultrasonidos de 20 kHz y 4x50W (Selecta) y su adaptación para calentamiento sobre placa de inducción. A la derecha, se muestra un esquema del equipo (esquema cedido por S. Condón-Abanto).

Con el fin de mejorar el calentamiento, se evaluaron distintas posibilidades: en primer lugar, se calentó el baño directamente colocado sobre la placa de inducción, a la que se había retirado el cristal que se coloca sobre los inductores, dejando el orificio del desagüe fuera de la zona de inducción; en segundo lugar, se calentó el baño colocado sobre la plancha de hierro situada sobre la placa de inducción; en tercer lugar, se calentó el baño con la placa de inducción colocando la plancha de hierro dentro del baño; en cuarto y último lugar, se calentó de forma indirecta agua en un cazo colocado dentro del baño, situado sobre la placa de inducción (Fig. 3.5). Con cada una de estas cuatro configuraciones se obtuvieron curvas de calentamiento de agua. Ninguna de las configuraciones utilizadas permitió obtener rendimientos de calentamiento (relación entre los vatios de electricidad consumidos y la energía transferida al agua, medida a partir del incremento de temperatura por unidad de tiempo) superiores al 48% (Tabla 3.1). Este rendimiento resultaba muy inferior al conseguido con una placa de inducción, que puede llegar hasta al 98% según pruebas desarrolladas en el laboratorio (datos no mostrados). La utilización de la placa de hierro colocada sobre la placa de inducción obtuvo el mejor rendimiento energético, debido sobre todo a un mejor funcionamiento del sistema de inducción, no detectándose picos de consumo eléctrico como sucedió en

las otras configuraciones. Estos resultados limitaron los estudios posteriores, al no poder evaluar el potencial de la tecnología en situaciones más próximas al calentamiento en sistemas domésticos. Además, el equipo únicamente permitía trabajar con una potencia fija y sin ningún tipo de programación para su aplicación, más que un temporizador con un tratamiento máximo en continuo de 30 minutos. En definitiva, el equipo era poco versátil e inadecuado para el estudio de distintas condiciones de cocinado con ultrasonidos. Por todas estas limitaciones, se decidió desarrollar un nuevo prototipo que respondiera a nuestras necesidades de trabajo.

Configuraciones del baño de ultrasonidos sobre la placa de inducción Bosch



**Figura 3.5.** Esquema de la colocación del baño de ultrasonidos sobre los inductores en la placa de inducción (izquierda) y las distintas configuraciones para el calentamiento del baño con placa de inducción. Configuración 1: baño de ultrasonidos colocado sobre la placa de inducción; 2: baño con la plancha de hierro debajo, sobre la placa de inducción; 3: cazo dentro del baño y 4: baño con la plancha de hierro dentro, sobre la placa de inducción.



**Tabla 3.1.** Consumos energéticos, calor cedido al agua de calentamiento, energía transferida al medio y rendimiento (vatios consumidos frente a los transferidos) de las distintas configuraciones evaluadas según la Figura 3.5.

<i>Configuración de calentamiento</i>	<i>Consumo (W)</i>	$\Delta T/\Delta t$ <i>(°C/min)</i>	<i>Energía transferida (kJ)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
1	1200*	1,004	419,67	34,97
2	1200	0,991	414,24	34,52
3	1200	0,984	411,31	34,28
4	350	0,747	312,25	48,04

1: baño de ultrasonidos colocado sobre la placa de inducción; 2: baño con la plancha de hierro debajo, sobre la placa de inducción; 3: cazo dentro del baño y 4: baño con la plancha de hierro dentro, sobre la placa de inducción.

\*En este caso, el consumo medio era de 1200 W, aunque se detectaban picos mínimos de consumo por desconexión de la placa de inducción.

El desarrollo de un recipiente que permitiera la aplicación de ultrasonidos al mismo tiempo que se calentaba por la parte inferior requirió varias etapas: la selección del tipo de transductor y del sistema de generador de ultrasonidos, la evaluación del sistema de unión de los transductores a la superficie del recipiente, la ubicación de los transductores en el recipiente, la construcción de un sistema de control y aplicación de los ultrasonidos y la inclusión de dispositivos de medida de la presión, la temperatura y de un sistema de toma de muestras en el recipiente para el tratamiento con ultrasonidos a sobrepresión.. En la literatura (Gogate *et al.*, 2011; Sutkar y Gogate, 2009) se pueden encontrar trabajos sobre diseño de reactores de ultrasonidos, en los que las superficies en donde se colocan los transductores son planas, obteniéndose recipientes con forma de prisma. En este trabajo, para simplificar y aproximarse a una situación real, se decidió partir de una olla doméstica. Una vez desarrollados los prototipos, se caracterizaron con las técnicas anteriormente descritas. Además, se llevaron a cabo unos estudios iniciales sobre la posible mejora de la transferencia de masa y de energía con el nuevo prototipo.

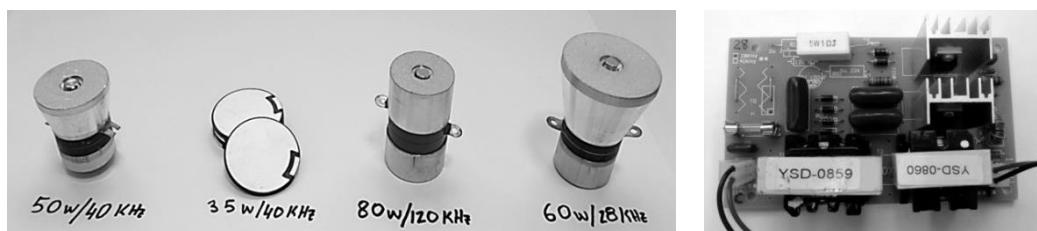
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada una de las etapas y que han permitido la construcción de distintos prototipos utilizados para el cocinado de alimentos a presión ambiente y a sobrepresión.

En las primeras etapas de la investigación, únicamente se evaluó la presión acústica y la densidad de potencia generada al aplicar los ultrasonidos, parámetros

normalmente utilizados para una evaluación rápida de un sistema de ultrasonidos (Cárcel *et al.*, 2012). Una vez desarrollados los prototipos definitivos, se llevó a cabo la caracterización con todos los parámetros descritos en el apartado 3.2 de Material y Métodos. Como valores de referencia, se tomaron la presión acústica y densidad de potencia de los baños y sondas de ultrasonidos comerciales con los que se había trabajado en los estudios previos, descritos en la introducción de este capítulo. Con un baño de ultrasonidos comercial (Elma 35/130 kHz, 140 W), se registraron presiones acústicas medias de  $2,0 \pm 0,9$  atm a 35 kHz y  $0,9 \pm 0,3$  atm a 130 kHz y una densidad de potencia de 30 W/l (35 kHz) (Alejandre, 2014). Con una sonda de ultrasonidos tipo cuerno (20 kHz, 450 W), se obtuvo una presión acústica media de  $1.3 \pm 0,2$  atm y una densidad de potencia, superior a la del baño, de 203 W/l. El objetivo fue, por tanto, alcanzar valores de presiones acústicas y densidades de potencia similares a estos equipos y lo más uniformes posible.

### 3.3.1. Selección del tipo de transductor y generador de ultrasonidos

En primer lugar, se realizó una búsqueda de los transductores piezoeléctricos disponibles en el mercado, adecuados al rango de frecuencia/potencia en el que se quería trabajar y placas generadoras disponibles. Los más comunes fueron los transductores de 35 kHz/40 W de tipo plano, 120 kHz/80 W de forma cilíndrica y 28 kHz/60W y 40 kHz/50 W de forma cónica (en esta primera parte del trabajo, el material fue adquirido a través de eBay Inc, China). Cada uno de los transductores va asociado a su correspondiente placa generadora (Fig. 3.6). Los transductores (a excepción de los planos) podían enroscarse a un tornillo facilitando su sujeción.



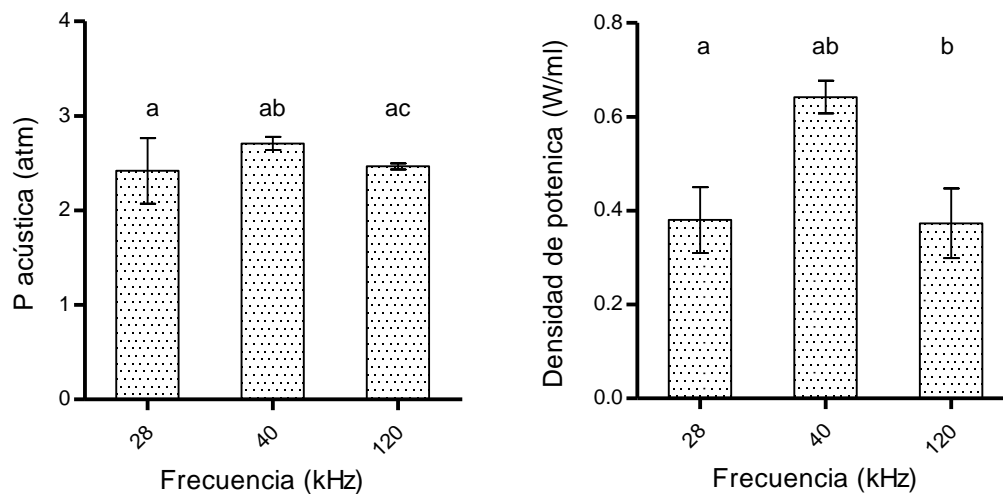
**Figura 3.6.** Imagen de transductores piezoeléctricos comerciales más comunes (izquierda) y de una placa generadora de ultrasonidos (derecha).

---

Aunque los transductores planos inicialmente parecían los más adecuados, presentaban dificultades para unirlos al recipiente y la conexión de los cables a la placa generadora era extremadamente delicada. Además, tras varias pruebas, resultaron muy frágiles a los cambios de temperatura, produciéndose la fractura del material piezoeléctrico. Por estas razones se descartaron y se continuó trabajando con los otros transductores. Para estudiar diferencias del comportamiento de los transductores de 28, 40 y 120 kHz, se midió la presión acústica que generaban y la energía transferida al agua mediante calorimetría, a partir de la cual, se calculó la densidad de potencia. Para ello, se sumergieron en un vaso de precipitados de 500 ml con agua, en el que se había colocado en el fondo un hidrófono y una sonda de temperatura tipo termopar K. Los transductores se sujetaron por el otro extremo con una pinza de tres dedos. El objetivo era determinar la configuración que permitía obtener la mayor presión acústica y una mayor densidad de potencia, reflejo de una mayor cavitación acústica.

La Figura 3.7 muestra las presiones acústicas y la energía transferida al medio de los distintos transductores. Como se observa, con el transductor de 40 kHz, tanto la presión acústica como la densidad de potencia fueron superiores, si bien las diferencias no resultaron de forma general estadísticamente significativas. Estos resultados son comparables a los valores de referencia, anteriormente mencionados. Concretamente, las presiones obtenidas fueron algo superiores a las de los baños y sondas comerciales. La densidad de potencia hallada fue superior a la del baño de ultrasonidos, probablemente debido a una menor disipación térmica en el vaso y a que los ultrasonidos eran aplicados directamente al agua, pero no a la de la sonda, de potencia nominal más elevada.

Según estos resultados, cualquiera de los tres transductores podría ser utilizado. No obstante, se descartó seguir trabajando con los transductores de 120 kHz debido a que eran demasiado voluminosos y pesados, lo que dificultaba su fijación a la superficie de un recipiente y los hacía poco viables para un prototipo final.



**Figura 3.7.** Presión acústica (izquierda) y densidad de potencia (derecha) determinadas para los transductores de 28 kHz/60 W, 40 kHz /50 W y 120 kHz/80 W, sumergidos en un recipiente con 500 ml de agua. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

### 3.3.2. Unión de los transductores al recipiente

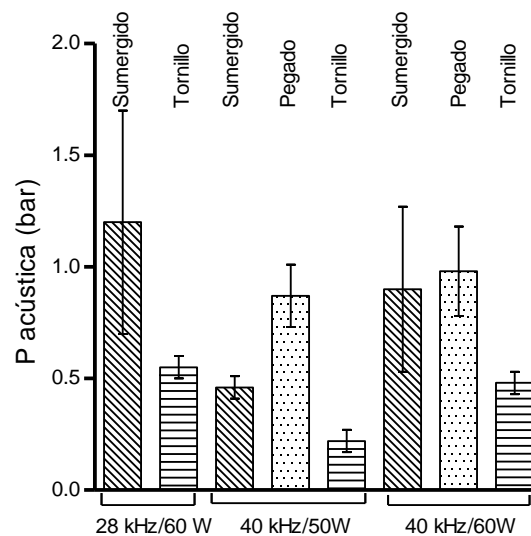
Una vez evaluada la intensidad del campo ultrasónico generado por los distintos transductores comerciales, se determinó cómo influía la unión de los transductores a una superficie. Inicialmente, se utilizó como recipiente un molde de aluminio, ya que presentaba paredes planas y lisas que permitían, de forma sencilla, conseguir una máxima superficie de unión. Para unir los transductores al recipiente, se consideraron dos opciones: atornillado y pegado. Además, con el fin de comprar resultados, se evaluó de nuevo el funcionamiento de los transductores directamente sumergidos en agua. La Figura 3.8 muestra los tres tipos de uniones.



**Figura 3.8.** Imágenes de los sistemas de unión evaluados de los transductores al recipiente: vista general (izquierda) y uniones con tornillo (superior derecha) y con pegamento (inferior derecha).

Para la unión con tornillo, se realizó un orificio en la pared del recipiente con objeto de atornillar el transductor. En el caso de la unión por pegado, tras probar varios adhesivos (Nural 21, Pattex, de tipo soldadura fría, y Superbarra, Ceys, de tipo masilla) se utilizó un pegamento epoxi Araldit (Ceys, España) apto para metales, que fue el que mejor soportó la vibración generada por los ultrasonidos y la temperatura (hasta 70 °C). Para comparar el efecto de la unión, se aplicaron los ultrasonidos sumergiendo directamente el transductor en el agua. En todos los casos, se colocó el hidrófono en el centro del recipiente. Con estas uniones, se evaluó la presión acústica generada por transductores de 28 y 40 kHz conectados a sus correspondientes placas, de 60 y 50 W respectivamente. Se estudió también la conexión del transductor de 40 kHz a la placa generadora de 60 W. Como se observa en la Figura 3.9, el transductor de 28 kHz, generó mayor presión acústica sumergido en el agua que atornillado; sin embargo, en estas condiciones la variabilidad de la presión acústica era mayor. El transductor de 40 kHz pegado al recipiente, presentó presiones acústicas más elevadas que con el transductor sumergido o atornillado. La fijación con tornillo, aunque permitió obtener valores más homogéneos, redujo la presión acústica a la mitad respecto a la de los

transductores sumergidos. La conexión del transductor de 40 kHz a la placa de 50 W o a la de 60 W, no originó diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en la presión acústica, salvo en el caso de la fijación con tornillo en la que con placa de 60 W resultó mayor. Estos resultados obtenidos confirmarían los anteriores, aunque las presiones alcanzadas fueron menores al tratarse de un recipiente de otro material y geometría, con mayor volumen de agua (750 ml). En resumen, se puede concluir que sería más adecuada la unión del transductor mediante pegado que mediante atornillado.

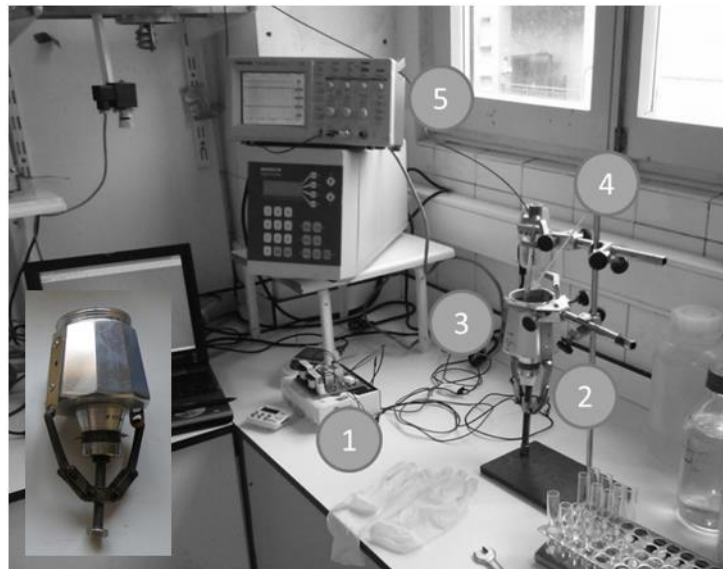


**Figura 3.9.** Presiones acústicas generadas en el recipiente por los transductores de 28 y 40 kHz, conectados a una placa generadora de 50 o 60 W, al ser sumergidos o fijados al recipiente mediante pegado o atornillado.

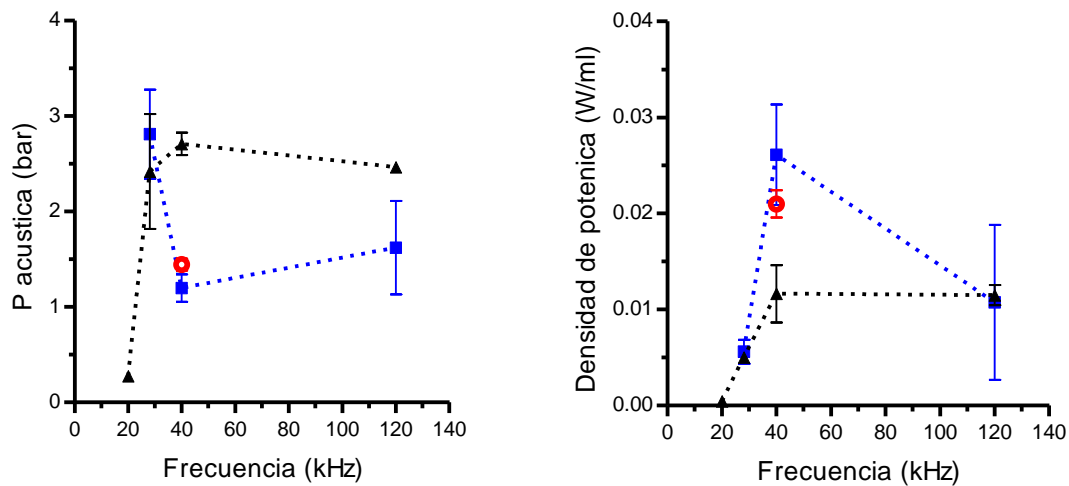
Debido a que las anteriores pruebas se realizaron en un recipiente de aluminio, en el que las paredes eran menos rígidas que las de un recipiente de acero inoxidable tradicional, se realizó un estudio intermedio antes de abordar la unión de los transductores a la superficie de una olla. En este caso, se utilizó como recipiente el cuerpo inferior de una cafetera italiana, uniendo los transductores a la base. Se estudió la presión y densidad de potencia generada por los transductores de 28 y 40 kHz. Los ultrasonidos se aplicaron con los transductores fijados por presión, utilizando un extractor de rodajes “pata de cabra” ajustado a la base de la cafetera con unos apliques (Fig. 3.10). Debido a que esta nueva unión permitía la fijación del transductor de 120 kHz, más pesado y voluminoso, se incluyó en este estudio. Para comparar resultados, se aplicaron los ultrasonidos también con los transductores sumergidos, como referencia de la mínima amortiguación por fijación. En la Figura 3.11 se muestran los resultados

de presión acústica y densidad de potencia. Se han incluido también los resultados del transductor 40 kHz, pegado con Araldit a la base del cuerpo de la cafetera y los de la sonda de ultrasonidos de 20 kHz. Como se observa, la presión acústica fue menor cuando los transductores se fijaron, ya fuera por presión o pegados, midiéndose la menor presión acústica a 40 kHz. Con los transductores sumergidos, tanto de 28 como de 40 kHz, se registraron las mayores presiones acústicas. En cuanto a la densidad de potencia, resultó similar al experimento anterior cuando los ultrasonidos se aplicaron con los transductores sumergidos. Sin embargo, al fijarlos, la densidad de potencia fue hasta 2,2 veces superior. Según estos resultados, el recipiente estaría atenuando la vibración ultrasónica, dando como resultado una menor presión acústica y, por otro lado, favoreciendo la absorción de energía de los ultrasonidos por el medio, siendo este efecto mayor a 40 kHz.

Teniendo en cuenta todos los resultados, se decidió seleccionar los transductores de 40 kHz, conectados a su correspondiente placa generadora (50 W). La fijación por presión resultó de gran interés para el estudio realizado por su versatilidad, pero el montaje para un recipiente con varios transductores resultaría complicado y voluminoso. Por eso, se prefirió seguir evaluando la unión mediante pegamento.



**Figura 3.10.** Aplicación de ultrasonidos acoplado un transductor de ultrasonidos por presión a la base de un recipiente y medida de la presión acústica. Elementos: 1, placa de generación de ultrasonidos; 2, transductor unido por presión; 3, recipiente; 4, hidrófono; 5, osciloscopio.



**Figura 3.11.** Presión acústica (izquierda) y densidad de potencia determinadas (derecha) para los transductores de 28 kHz/60 W, 40 kHz/50 W y 120 kHz/80 W, sonda de ultrasonidos de 20 kHz/450 W, fijados por presión (■) o pegados al recipiente (○) o sumergidos (▲) en un recipiente con 100 ml de agua.

El siguiente paso para la construcción de un primer prototipo de olla con ultrasonidos, fue el acople de los transductores a una olla comercial. En primer lugar, se optó por un recipiente tipo cazo (Carrefour Home, Francia) de acero inoxidable 18/10, de diámetro 14,5 cm y 9 cm de altura, con un volumen máximo de capacidad de 1 l. Para la fijación de los transductores en la superficie curva de la cacerola se consideró la posibilidad de aplanar una parte de la misma, soldar un tornillo y atornillar el transductor. Sin embargo, esta opción se descartó ya que el aplanado no resultó perfecto con lo que el acoplamiento del transductor no sería adecuado. Una segunda opción de unión fue la construcción de una pieza intermedia (Fig. 3.12), con la curvatura de la olla por un lado y plana por el otro. En la cara plana, disponía de una rosca, de métrica y longitud igual que la del orificio del transductor, de forma que la placa se unía al recipiente y el transductor se enroscaba a ella. La unión de esta pieza a la olla se hizo mediante soldadura o pegamento. En este último caso, como el adhesivo anteriormente empleado (Araldit) no resistía mucho tiempo la vibración, se utilizó un nuevo adhesivo, llamado Especial alta temperatura (Ceys, España). Al estar diseñado para trabajar a altas temperaturas (desde -20 a 120 °C) y presentar gran resistencia mecánica a la vibración (200kg/cm<sup>2</sup>), las especificaciones superaban los productos anteriormente probados. Hasta la fecha, ninguna de las uniones realizadas con este adhesivo se ha despegado. La



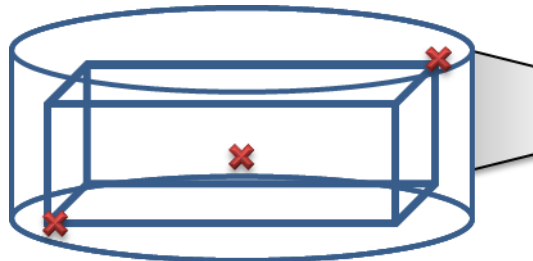
Figura 3.12 muestra diferentes fotografías de las uniones realizadas en este punto de la investigación.



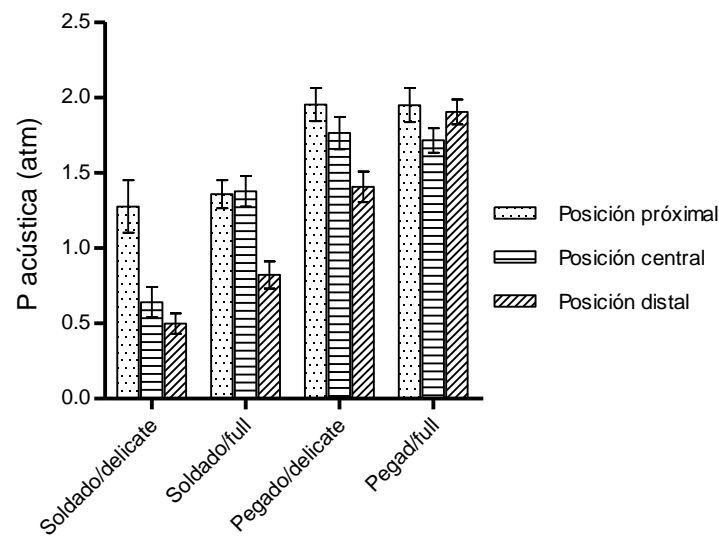
**Figura 3.12.** Configuraciones probadas para la unión de los transductores al recipiente. a) Recipiente con dos uniones: izquierda, con la superficie aplanada y un tornillo soldado y derecha: con placa intermedia soldada. b): Detalle de la placa intermedia colocada entre la olla y el transductor. c) Transductor unido a la olla por medio de una placa intermedia soldada. d) Transductor unido a la olla por medio de una placa intermedia unida con pegamento.

Las primeras placas generadoras empleadas fueron adquiridas junto con su correspondiente transductor. En la siguiente fase del estudio fueron sustituidas, ya que solo permitían trabajar durante 3 min en continuo. En adelante, se utilizaron en su lugar las placas de un baño de ultrasonidos Cavitek de 40 kHz y 50 W (Allendale, Reino Unido). Este nuevo tipo de placa generadora o fuente de alimentación, además de ampliar el tiempo de funcionamiento a 45 min, permitía la aplicación de ultrasonidos en dos modos: *full*, a máxima amplitud proporcionada por el baño, y *delicate*, al 50 % de amplitud. Como sistema de accionamiento de dichas fuentes, se utilizó la electrónica del propio baño. Con este nuevo sistema de control, se hizo un nuevo estudio de las presiones acústicas generadas en distintos puntos del recipiente lleno con 1000 ml de agua destilada a temperatura ambiente. La Figura 3.13 representa un esquema de los distintos puntos de muestreo (los vértices de un prisma cuadrangular imaginario de las dimensiones del interior de la olla) de la presión acústica. Para simplificar, solo se muestran los datos de tres puntos: el correspondiente a la localización más próxima al transductor o proximal, un segundo punto central y el tercero, en el vértice opuesto al

transductor o distal. La Figura 3.13 muestra las presiones acústicas medidas en dichas localizaciones para transductores de 40 kHz/50 W unidos al recipiente mediante una placa intermedia soldada o pegada, aplicando los ultrasonidos en modo *full* y *delicate*. En general, los transductores unidos con pegamento originaron mayores presiones acústicas que unidos por soldadura, independientemente de la potencia de aplicación (100 o 50 %). Además, el campo ultrasónico resultó más uniforme cuando los transductores estaban pegados. Con esta misma configuración, se realizaron pruebas con un transductor de 28 kHz obteniéndose menores presiones y una mayor variabilidad de la presión acústica, tanto con la unión por soldadura como con pegamento (datos no mostrados). La mayor presión (similar a la de otros baños de ultrasonidos), pero sobre todo la mayor uniformidad del campo ultrasónico, propiciaron la selección del pegado como sistema de unión a de la placa intermedia a la superficie de la olla. Esta unión además simplificaba la inclusión de más transductores en un recipiente. A parte, la utilización del pegamento aparentemente actuó como aislante eléctrico, mejorando el funcionamiento y vida útil de las placas generadoras de ultrasonidos.



**Figura 3.13.** Esquema de los puntos de medida de la presión acústica generada por un transductor de 40 kHz y 50W colocado en el recipiente con un volumen de 1000 ml de agua.



**Figura 3.14.** Presión acústica medida en los puntos de medida del recipiente según la Figura 3.13, generada por transductores de 40 kHz y 50 W, soldados y pegados, funcionando a 100 % (modo *full*) o 50 % de amplitud (modo *delicate*).

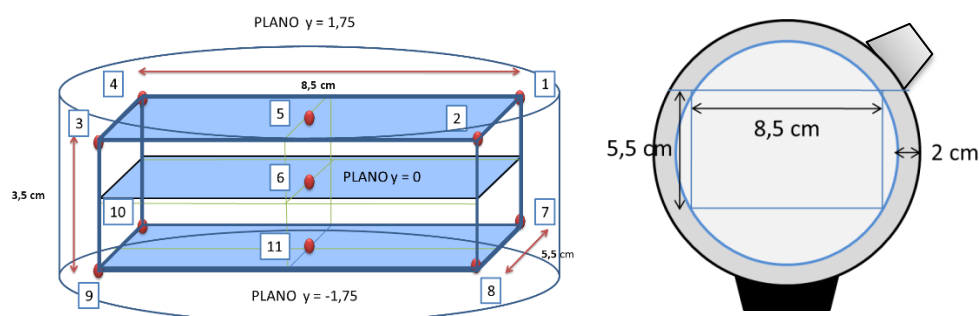
De esta forma, quedaba configurado el primer prototipo (U-Pot I) de recipiente que permitía la aplicación de ultrasonidos para el cocinado de alimentos sobre una placa de inducción u otro sistema de calentamiento (Fig. 3.15). El transductor utilizado, de 40 kHz y 50 W, se fijó enroscado a una placa intermedia de adaptación, pegada a su vez al recipiente con adhesivo Ceys especial alta temperatura. Se empleó la placa generadora y la electrónica de control de un baño Cavitek (40 kHz/50 W).



**Figura 3.15.** Primer prototipo de recipiente (U-Pot I) que permite la aplicación de ultrasonidos (40 kHz/50 W) para el cocinado de alimentos sobre una placa de inducción u otro sistema de calentamiento (fogón, placa vitrocerámica).

### 3.4. Caracterización de la U-Pot I.

Una vez desarrollado el primer prototipo de recipiente para cocinar aplicando los ultrasonidos de forma simultánea al calentamiento, se hizo una caracterización del mismo, que consistió en un estudio más detallado de la presión acústica. Se llevó a cabo para comprobar la intensidad y uniformidad del campo ultrasónico originado y compararlo con el de baños comerciales utilizados en investigaciones anteriores. Para ello, se amplió el mapeo a 11 puntos de medida según muestra la Figura 3.16. La presión acústica media resultó de  $1,69 \pm 0,51$  atm. Los valores máximos de presión acústica en la olla se registraron a 2 cm de distancia del transductor, en el punto 1 o proximal y en los distales 3 y 9, a 2 cm de la pared del recipiente. La distancia al transductor y a la pared del recipiente prácticamente coincide con los 1,8 cm correspondientes al valor  $\lambda/2$  para 40 kHz. Efectos similares han sido descritos por Kanthale *et al.* (2003), que detectaron picos de intensidad en puntos situados aproximadamente a una distancia de  $\lambda/2$  y observaron un descenso de la presión acústica al alejarse del cuerno de ultrasonidos.



**Figura 3.16.** Puntos de medida de la presión acústica en el prototipo U-Pot I.

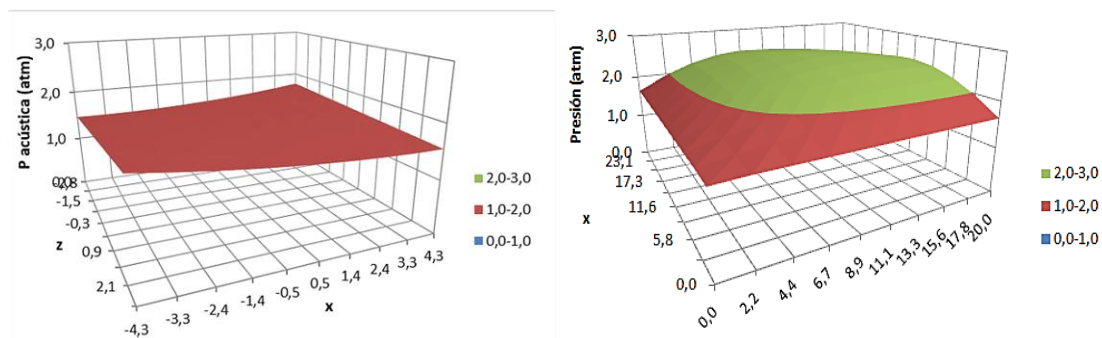
A partir de las presiones medidas en los distintos puntos, se ha halló la ecuación 3.5 mediante regresión múltiple, que permite estimar la presión acústica en todo el volumen del recipiente.

$$P = 1,715 - 0,024 x + 0,016 y - 0,022 z + 0,005 x^2 - 0,011 x y - 0,015 x z - 0,032 y^2 - 0,027 y z$$

Ecuación 3.5

Se tomó como referencia el centro del recipiente (coordenadas 0, 0, 0) y se caracterizó cada medida según coordenadas cartesianas (x, y, z). El transductor estaba

ubicado en el lateral derecho, junto a las posiciones 1 y 7, según se ha presentado en la Figura 3.16. La Figura 3.17 (izquierda) muestra, a modo de ejemplo, un gráfico 3D de las presiones acústicas que resultarían en el plano inferior de la olla, al aplicar ultrasonidos en modo *full* con el transductor de 40 kHz/50 W. En esta zona, la presión acústica media fue de  $1,7 \pm 0,49$  atm, con máximos en el punto 7 y en el punto 9. Para comparar, se ha incluido en la Figura 3.17 (derecha) un gráfico 3D de las presiones acústicas registradas en estudio similar realizado en un baño comercial Elma, (35 kHz/4x35 W) que disponía de 4 transductores de en la base del baño. En este caso, la presión media en esta zona del baño fue de 2,03 atm y la variación fue mayor que en el caso de la U-Pot, de casi 1 atm. Considerando todo el volumen del baño, la presión varió entre 1,2 y 2,7 atm. En las proximidades de las paredes del baño, se detectaron las menores presiones acústicas. Si bien las frecuencias de los dos sistemas de ultrasonidos eran distintas, el campo ultrasónico generado en el prototipo resultó más uniforme que el del baño comercial. Esta circunstancia podría ser debida tanto a la distinta geometría de los recipientes, como a la diferente ubicación de los transductores.

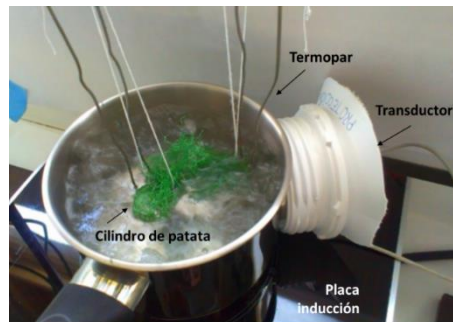


**Figura 3.17.** Representaciones 3D de las presiones acústicas alcanzadas en plano inferior del prototipo desarrollado U-Pot 1 al aplicar ultrasonidos con un transductor de 40 kHz / 50 W (izquierda) y en un baño comercial Elma con 4 transductores (35 kHz / 4x35 W) (derecha).

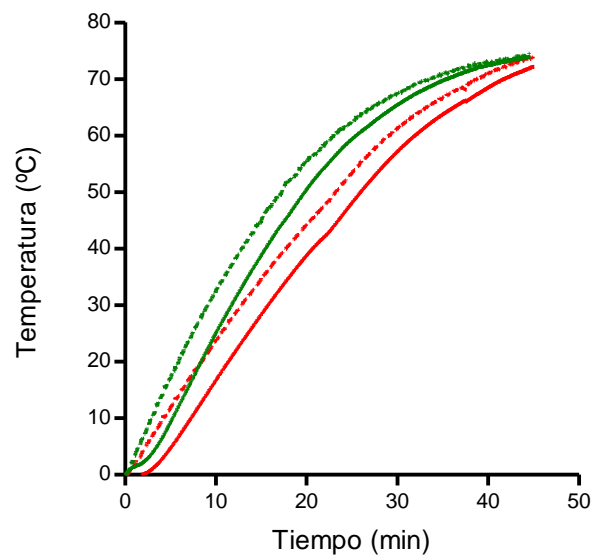
Una vez desarrollado el prototipo, se realizaron unas primeras pruebas para evaluar su funcionamiento durante el calentamiento de un alimento. Se estudió la posible mejora de la transferencia de energía gracias a la aplicación de ultrasonidos en el calentamiento de un cilindro de patata, utilizando como fuente de calor una placa de inducción PIB675L34E (BOSCH, Alemania) con sensor de temperatura y de 2000 W de potencia. Para ello, se introdujo un cilindro de patata de 2 cm de diámetro y 2 cm de altura ( $P = 6,2 \pm 0,1$  g), en el centro del recipiente con 1000 ml de agua y se calentó a potencia media (posición 5 de 9) de la placa de inducción, sin y con aplicación de

ultrasonidos en modo *full*. El cilindro de patata se colocaba en el interior de una red de plástico suspendida de un hilo, para que situase en el centro del volumen del agua (Fig. 3.18). Para registrar la temperatura, se utilizaron cuatro sondas de temperatura (termopar tipo K), 3 en el agua y una en el centro del cilindro de patata. La Figura 3.19 muestra los resultados como incrementos de temperatura desde la temperatura inicial ambiente (20 °C). La aplicación de ultrasonidos redujo el tiempo necesario para alcanzar una determinada temperatura, tanto en el agua como en el interior del cilindro de patata. Así, por ejemplo, para alcanzar un incremento de 50 °C (una temperatura de 70 °C), la aplicación ultrasonidos permitió reducir el tiempo de calentamiento de 23,1 a 17,2 min en el caso del agua y de 25,9 a 17,8 minutos para la patata, lo que supondría una reducción del tiempo del 25,5 y 31,3 %, respectivamente. Dicho de otra forma, con el calentamiento asistido por ultrasonidos, para un mismo tiempo de calentamiento, se alcanzó una mayor temperatura tanto en el agua como en la patata. Tras 20 min de calentamiento, el incremento de la temperatura en el agua de cocinado con ultrasonidos fue unos 11 °C superior al del agua control (Tabla 3.3). En el caso de la patata, esta diferencia fue de unos 12 °C. Se tomó como calor específico de la patata 3,43 kJ/kg °C (Engineeringtoolbox.com, 2018). Considerando estas diferencias y que la medida calorimétrica del calor aportado por los ultrasonidos en la U-Pot I resultó de 13,4 kJ tras 20 minutos de funcionamiento (11 W/l), de la energía necesaria para lograr dicho incremento de temperatura del agua, 57,7 KJ, un 23 %, sería aportado por la energía acústica absorbida por el medio. Por tanto, esa diferencia en el incremento de la temperatura del agua podría asociarse al efecto de los ultrasonidos sobre la convección del agua. En investigaciones anteriores, se obtuvieron resultados similares (datos no mostrados), en el calentamiento de agua (1,5 l) con un fogón de gas y aplicando ultrasonidos con una sonda de 450 W y 20 kHz (203 W/l). En este caso, tras 10 minutos de calentamiento, la temperatura del agua fue de 50 °C, mientras que al aplicar ultrasonidos se elevó a los 90 °C, cuando teóricamente debería ser de unos 56 °C si se sumase el calor aportado por los ultrasonidos al generado por el fogón. Por otro lado, con la U-Pot I, cuando se realizó el mismo experimento con una potencia de la placa de inducción mayor (potencia 7 de 9 o superior), el efecto de los ultrasonidos dejó de observarse. Podría explicarse porque a estas potencias elevadas de calentamiento, el poder calorífico de la inducción predominó en la convección frente al efecto de los

ultrasonidos. Es posible que, al aplicar una potencia ultrasónica mayor, se mantuviese el efecto de mejora en la convección.



**Figura 3.18.** Imagen del calentamiento de cilindros de patata en la U-Pot I



**Figura 3.19.** Incremento de temperatura respecto a la inicial de un cilindro de patata (líneas continuas) y del agua (líneas discontinuas), sin (rojo) o con aplicación (verde) de ultrasonidos de (40 kHz/50W) calentando con una placa de inducción a una potencia de 5/7 (260 W).

**Tabla 3.3.** Temperatura del agua y de la patata, diferencias de temperatura, kJ necesarios para alcanzar dichas temperaturas tras 20 minutos de calentamiento con una placa de inducción a potencia media (5 de 9) sin y con ultrasonidos (40 kHz, 50 W) y porcentaje de energía aportada por los ultrasonidos en el calentamiento del agua considerando que estos aportan 11 W/l (medida calorimétrica).

t = 20 min	$\Delta T$ (° C) agua	$\Delta T$ (° C) patata
Control	44,4	38,8
Ultrasonidos	55,6	50,5
Diferencia de $\Delta T$ (°C)	11,2	11,7
KJ necesarios	46,8,	0,27
% Energía aportada por US	28,6	

En el caso de la temperatura de la patata, tras 20 min de calentamiento esta fue 11,7 °C superior cuando se aplicaron los ultrasonidos respecto al control (Tabla 3.3). Esta mayor temperatura fue debida a la mayor temperatura del agua cuando se aplicaron los ultrasonidos. Por otro lado, cabría pensar que además los ultrasonidos pudieron mejorar la conducción de calor a través de la patata. En un intento de dar respuesta a esta cuestión, se realizó un cálculo aproximado, considerando la siguiente ecuación:

$$Q = h \times A \times \Delta T \quad \text{Ecuación 3. 6}$$

donde h es el coeficiente de transferencia de calor, A es la superficie del cilindro de patata y  $\Delta T$  es la diferencia de temperatura entre la superficie (temperatura del agua) y el centro de la patata. A partir de los datos del control y la diferencia de temperatura entre la superficie (temperatura del agua) y el centro del cilindro a lo largo del tiempo, se estimó un coeficiente de conducción promedio de la patata de 0,45 W/m °C. Basándose en este valor y teniendo en cuenta el calor aportado por el agua al aplicar los ultrasonidos, la temperatura interna del cilindro de patata debería haber sido de media unos 0,85 °C inferior a la registrada. Es decir, el calentamiento asistido por ultrasonidos además de mejorar la convección en el seno del líquido, podría mejorar ligeramente la conducción de calor desde la superficie de la patata hacia el interior.

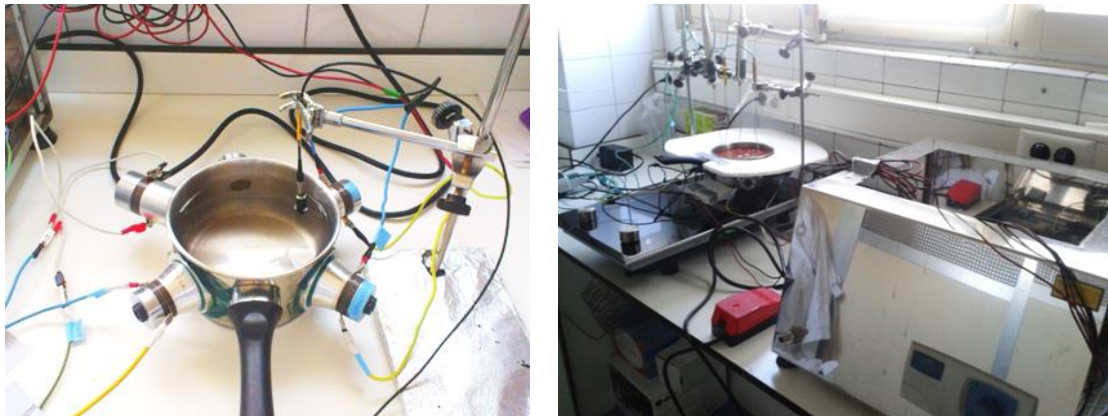
En resumen, según estos datos, la aplicación de ultrasonidos podría estar mejorando tanto la transferencia de calor en el medio líquido como en el sólido. Este efecto se observó empleando un único transductor, por tanto, se consideró interesante



evaluar si al aplicar mayores potencias ultrasónicas, dicho efecto podría resultar más intenso. Para ello, fue necesario rediseñar la U-Pot I incluyendo más transductores como se describirá en el siguiente apartado.

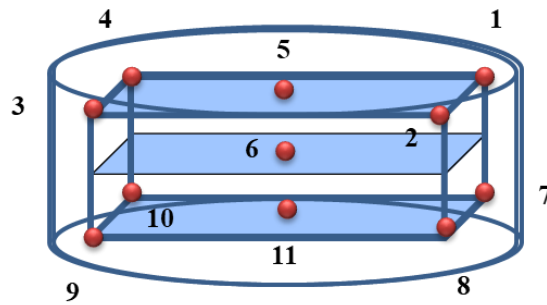
### 3.5. Desarrollo de la U-Pot II

Como se ha comentado en el apartado anterior, se decidió estudiar el impacto del incremento de la potencia ultrasónica en los efectos en la transferencia de energía observados con la U-Pot I. Se construyó un nuevo prototipo (*U-Pot II*) que incluía varios transductores acoplados a un cazo de 14 cm de diámetro y 9 cm de altura, mediante placas de adaptación y con el pegamento Ceys (Figura 3.10). El funcionamiento de estos transductores se realizó con la fuente de alimentación del baño Selecta de (20 kHz, 4x50W) mostrado en la Figura 3.4. De esta forma, se podían aplicar ultrasonidos con 4 transductores al mismo tiempo.

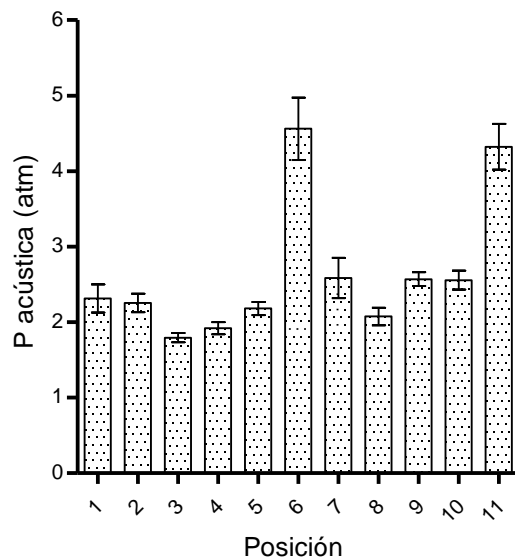


**Figura 3.20.** Prototipo U-Pot II (imagen izquierda) con 4 transductores conectado al sistema de generación de ultrasonidos del baño Selecta (imagen derecha).

Se hizo una sencilla caracterización basada en la presión acústica generada al activar los cuatro transductores conjuntamente, realizando un mapeo similar al de la U-Pot I, con un volumen de 1 l de agua destilada (Fig. 3.21).



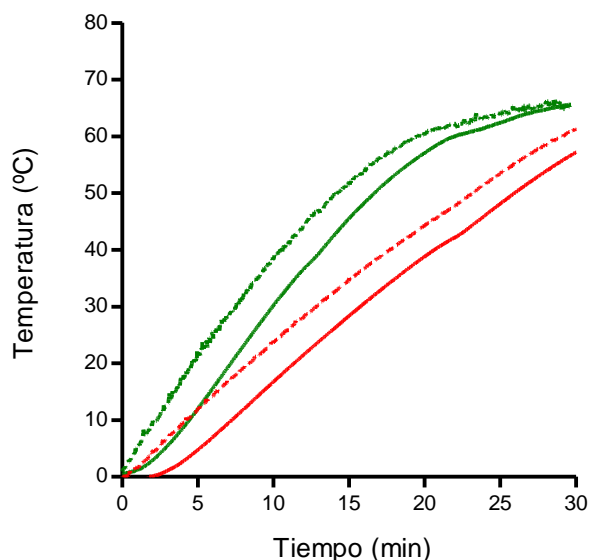
**Figura 3.21.** Puntos de medida de la presión acústica en la U-Pot II.



**Figura 3.22.** Presiones acústicas medidas en los puntos del prototipo U-Pot II indicados en la Figura 3.21 al aplicar ultrasonidos con 4 transductores.

El campo ultrasónico generado por los cuatro transductores funcionando a la vez, presentó máximos de 4,6 y 4,3 atm en las posiciones 6 (centro) y 11 (centro-inferior) respectivamente. En el resto de puntos de registro, la presión acústica fue bastante similar, de alrededor de 2 atm, valor muy próximo al medido con la U-Pot I con tan solo un transductor, pero en este caso, fue menor la desviación estándar en las medidas. Por tanto, se puede concluir que la colocación de varios transductores en el recipiente para que actúen conjuntamente puede ayudar a crear un campo ultrasónico más homogéneo y a su vez más intenso en la zona central. Este último aspecto sería interesante ya que en esa zona al introducir un alimento puede darse una mayor amortiguación de los ultrasonidos.

Como con el caso de la U-Pot I (recipiente de un sólo transductor), se estudió la transferencia de energía empleando como matriz cilindros de patata, sin y con aplicación de ultrasonidos. La Figura 3.23 muestra los resultados obtenidos. Como se observa, el calentamiento para un mismo tiempo de cocinado, tanto del agua como del cilindro de patata, fue superior cuando se aplicaron los ultrasonidos.



**Figura 3.23.** Incremento de temperatura respecto a la inicial de un cilindro de patata (líneas continuas) y del agua (líneas discontinuas), sin (rojo) o con aplicación (verde) de ultrasonidos de 4x40 kHz / 50W calentando con una placa de inducción a una potencia de 5/7 (260 W).

Por ejemplo, tras 20 min de calentamiento, la temperatura en el agua de cocinado con ultrasonidos fue unos 16 °C mayor al del agua control (Tabla 3.4). En el caso de la patata, esta diferencia fue de unos 18 °C. Considerando estas diferencias y que la medida calorimétrica del calor aportado por los ultrasonidos en la U-Pot II fue de 45,4 kJ tras 20 minutos (38 W/l) de funcionamiento (medido a temperatura ambiente, obviando las pérdidas por las paredes del recipiente), de la energía necesaria para lograr dicho incremento de temperatura del agua, un 67 %, sería aportado por la energía acústica absorbida por el medio. De nuevo, estos resultados indican que los ultrasonidos podrían estar mejorando la convección del agua, optimizando el calor aportado por el sistema de inducción.

Se realizaron los mismos cálculos que en la U-Pot I, basados en las ecuaciones 3.3 Y 3.6. Se volvió a detectar que al aplicar los ultrasonidos la temperatura de la patata era mayor que la que correspondería por hecho de estar en un medio a mayor temperatura. Considerando el calor aportado por el agua durante el calentamiento

control, la superficie del cilindro y la diferencia de temperatura en cada momento entre la temperatura del agua (superficie de la patata) y el centro de la patata, se estimó un coeficiente de conducción promedio de la patata de  $0,43 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ , similar al ya calculado ( $0,45 \text{ W/m } ^\circ\text{C}$ ). Según estos cálculos, la temperatura interna del cilindro de patata calentado con ultrasonidos resultaría de media  $1,2 \text{ } ^\circ\text{C}$  inferior a la medida con la sonda de temperatura. Es decir, se puede concluir que el calentamiento asistido por ultrasonidos estaría mejorando la conducción de calor desde la superficie de la patata hacia el interior.

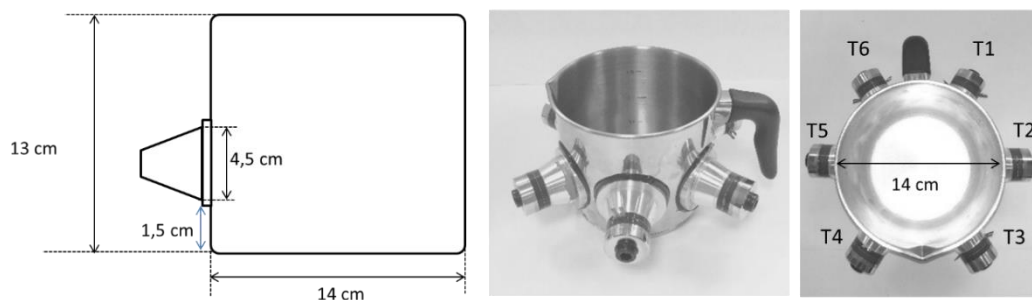
**Tabla 3.4.** Temperatura del agua y de la patata, diferencias de temperatura, kJ necesarios para alcanzar dichas temperaturas tras 20 minutos de calentamiento con una placa de inducción a potencia 7 de 9 (454 W) aplicando o no ultrasonidos (4x40 kHz, 50 W) y porcentaje de energía aportada por los ultrasonidos en el calentamiento del agua considerando que estos aportan 38 W/l (medida calorimétrica).

t = 20 min	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ ) agua	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ ) patata
Control	44,4	38,8
Ultrasonidos	60,5	57,1
Diferencia de $\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )	16,1	18,3
KJ necesarios	67,3	0,42
% energía aportada por US	67,4	-

Comparando los resultados de la U-Pot I con los de la U-Pot II, al aplicar los ultrasonidos con cuatro transductores, se incrementó la densidad de potencia obtenida de 11 a 38 W/l. Respecto a este estudio del calentamiento de cilindros de patata, con la U-Pot II se logró una reducción adicional del tiempo necesario para lograr un incremento de  $50 \text{ } ^\circ\text{C}$  del 13,4 % en el agua y del 4,2 % en la patata, respecto a la U-Pot I. Por tanto, el aumento del número de transductores y, en consecuencia, de la potencia ultrasónica aplicada, resultó una estrategia adecuada para el estudio de la mejora de los ultrasonidos en la transferencia de energía y posiblemente en la transferencia de masa, objetivo de esta investigación.

### 3.6. Desarrollo de la U-Pot III para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos

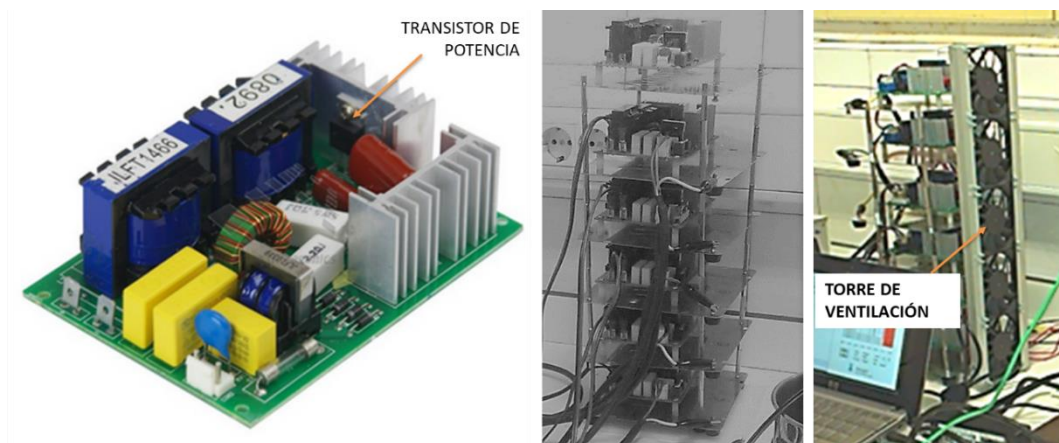
A partir de los resultados de los estudios anteriormente presentados, se decidió construir un prototipo de olla definitiva con varios transductores para la investigación del cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos. Por tanto, se optó por los transductores de 40 kHz y 50 W, ya que en general habían dado mejor resultado en las pruebas llevadas a cabo. Como recipiente, se utilizó una olla apta para cocina de inducción de 13 cm de altura y 14 cm de diámetro a la que se le pegaron 6 transductores equidistantes entre sí y a la altura suficiente como para distanciarlos de la fuente de calor (Fig. 3.24). Los transductores se unieron mediante placas adaptadas a la curvatura de la olla, pegadas con el adhesivo de alta temperatura (Ceys). Para identificar cada transductor, se enumeraron a partir del asa del recipiente, en el sentido de las agujas del reloj.



**Figura 24.** Recipiente con transductores (6 x 40 kHz, 50 W) de la U-Pot III.

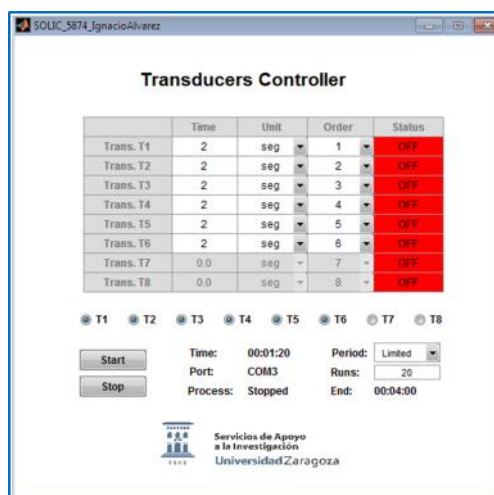
Como en el caso de los anteriores prototipos, se utilizaron como fuentes de alimentación las utilizadas en baños de ultrasonidos Cavitek (Allendale, Reino Unido), de la misma frecuencia y potencia (40 kHz /50 W) que los transductores. El uso de estas fuentes conectadas a los transductores permitía un tiempo máximo de funcionamiento en continuo de 45 minutos según recomendaciones del fabricante.

Para evitar el sobrecalentamiento de los transistores de potencia de las fuentes de alimentación, que habíamos detectado como elemento sensible del circuito, éstas se dispusieron en vertical, mediante espaciadores, dejando suficiente espacio entre ellas, incluyendo una torre de ventilación de 40 cm de altura, igual a la del montaje de las placas, con cinco ventiladores de 12 V y dimensiones 80 x 80 x 15 mm (Fig. 3.25).



**Figura 3.25.** Detalle de una fuente de alimentación de un transductor para la generación de ultrasonidos de 40 kHz y 50 W (Allendale, Reino Unido), montaje y sistema de ventilación del prototipo U-Pot III.

Con el fin de proporcionar la alimentación a las placas, establecer su funcionamiento y facilitar la adquisición de datos, se diseñó un equipo de control específico para el prototipo U-Pot III en colaboración con el Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Además, desarrollaron el programa informático *Transducers Controller* (Fig. 3.26), según los requerimientos de la investigación. Se trata de una programación única en un dispositivo de ultrasonidos ya que dicho programa permite establecer secuencias de trabajo, con uno o varios transductores, asignando un orden y tiempo de funcionamiento para cada uno de ellos. Además, posibilita repetir, tantas veces como sea necesario, el protocolo creado para un experimento. Se introdujeron 8 canales de control, lo que posibilita ampliar el número de transductores y placas en un futuro, pero además se han utilizado para insertar tiempos de parada en un ciclo.

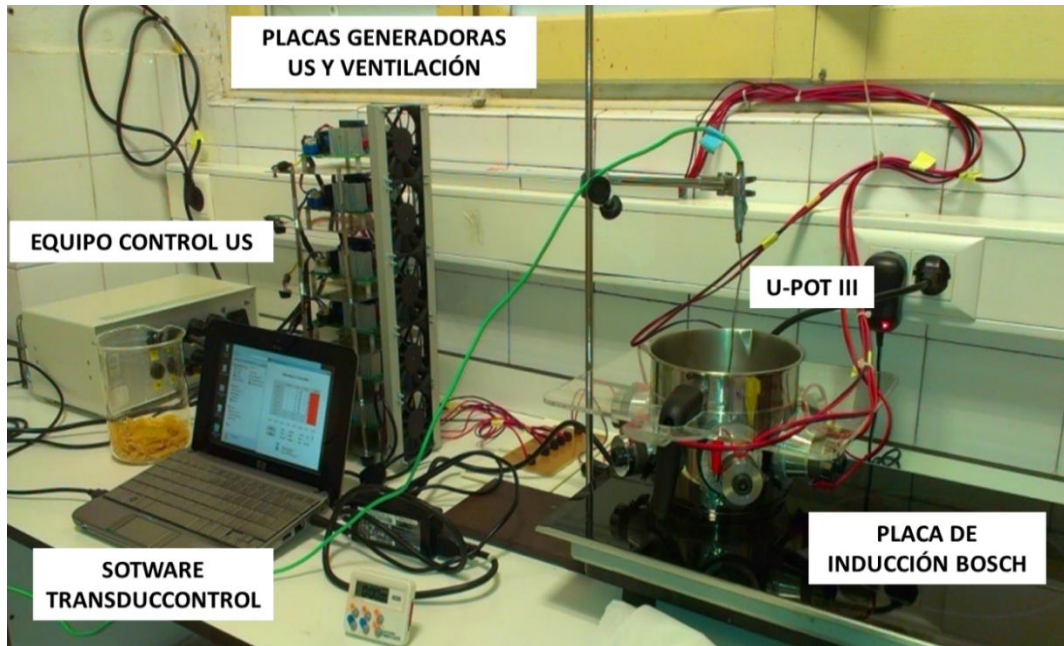


**Figura 3.26.** Interfaz del programa Transducers Controller, con seis de los ocho canales activados desarrollado en colaboración con el Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

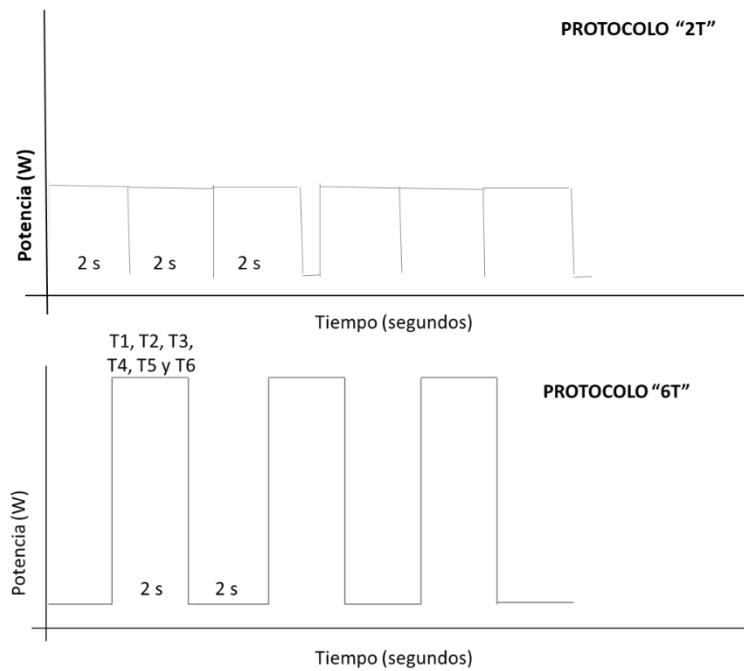
La Figura 3.27 muestra la configuración completa del equipo incluyendo el prototipo de recipiente U-Pot III, colocado sobre una placa de inducción Bosch, con 6 transductores de 40 kHz y 50 W cada uno (Allendale, Reino Unido), conectados a sus correspondientes placas o fuentes de alimentación (Allendale, Reino Unido) y éstas al equipo de control y el ordenador con el programa Transducers Controller. Este equipo va a permitir la aplicación de ultrasonidos en distintos protocolos durante el cocinado de alimentos hasta temperaturas de ebullición a presión ambiente.

Los protocolos que se han utilizado en este trabajo son los denominados 2T y 6T. El protocolo 2T se refiere al uso de los transductores por parejas (T1 y T2, T3 y T4, T5 y T6), actuando secuencialmente durante 2 segundos cada par, sin reposo entre el funcionando de pares de transductores. De esta forma, se aplican teóricamente 100 W cada vez que se aplican ultrasonidos. En el caso del protocolo 6T, se activan los seis transductores y actúan durante 2 segundos, con una parada de 2 segundos por ciclo. De esta forma se aplicaban teóricamente 300 W cada vez que actuaban los ultrasonidos. La Figura 3.28 muestra un esquema de aplicación de los protocolos de ultrasonidos 2T y 6T más habitualmente aplicados.





**Figura 3.27.** Imagen del equipo desarrollado para el cocinado en campo ultrasónico, sobre placa de inducción: U-Pot III con 6 transductores (40 kHz /50 W) Allendale, Reino Unido), placas generadoras (Allendale, Reino Unido) y sistema de ventilación, equipo de control y programa TransducControl.



**Figura 29.** Protocolos 2T y 6T de aplicación de los ultrasonidos con el prototipo U-Pot III.



### 3.6.1. Caracterización del prototipo U-Pot III.

Una vez desarrollado el prototipo final junto con su sistema de control, se llevó a cabo una caracterización del campo ultrasónico que se generaba en distintas configuraciones de forma más detallada a las realizadas hasta este punto. Para ello, y como se ha presentado anteriormente, se ha evaluado el campo ultrasónico mediante medidas calorimétricas, presión acústica, erosión de papel de aluminio y generación de radicales, a distintas temperaturas. Una vez caracterizado el campo ultrasónico generado, se evaluó su funcionamiento respecto a la posible mejora de la transferencia de masa y energía en el cocinado de alimentos.

#### 3.6.1.1 Calorimetría

Cuando los ultrasonidos se propagan en un medio, la intensidad o amplitud de la onda va disminuyendo con la distancia debido a la atenuación. La atenuación es resultado, por un lado, de la absorción de energía por el medio y, por otro, de la pérdida de energía debida a los fenómenos de reflexión, refracción, difracción y dispersión. En un medio homogéneo, las pérdidas por reflexión, refracción, difracción y dispersión dependen de la geometría del sistema y de sus propiedades físicas. Por otro lado, la absorción acústica por el medio se traduce en un aumento de la temperatura, que puede registrarse para obtener información acerca del campo ultrasónico generado (Cracknell, 1983). Sin embargo, esta técnica aparentemente sencilla presenta la desventaja de que es difícil diferenciar qué parte del incremento de la temperatura del medio se debe realmente a la cavitación acústica. Por otro lado, precisa calcular también las pérdidas de calor a través de las paredes del recipiente y al aire. Por ello, constituye una medida relativa de la intensidad del campo ultrasónico (Hodnett & Zeqiri, 1997).

Como se ha descrito en la sección de material y métodos, en este estudio, se calculó la energía ultrasónica disipada al sistema como energía térmica acumulada por el volumen de agua durante el tratamiento, obviando las pérdidas ambientales y el recipiente, según la ecuación:

$$Q = m c_p \Delta T \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde Q es la energía transferida al medio (J), m, es la masa del líquido (g),  $c_p$  es el calor específico (J/g. °C) y  $\Delta T$  el incremento de temperatura (°C).

Recientemente, Al-Juboori *et al.* (2015) estudiaron el campo ultrasónico de una cámara de tratamiento cerrada mediante calorimetría y calcularon el coeficiente de transferencia de calor por convección natural y forzada en flujo turbulento. Encontraron que las pérdidas de calor a través del recipiente al aire suponían el 5 % de las pérdidas de calor del agua, por lo que concluyeron que sería aceptable una aproximación, simplificando los cálculos mediante la aplicación de la ecuación 3.7 a los distintos componentes del recipiente. En este caso, se utilizó la siguiente ecuación:

$$P_{cal} = P_a + P_r = m_a c_a \Delta T_a + m_r c_r \Delta T_r \quad \text{Ecuación 3.8}$$

donde  $P_{cal}$  es la potencia ultrasónica total transferida al sistema,  $P_a$  es la potencia transferida al agua y  $P_r$  al recipiente. Se tomó como  $c_r$  el calor específico del acero inoxidable,  $0,50 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$  (Díaz Hernández *et al.*, 2006), ya que era el material mayoritario de la olla y  $m_r$ , la masa del recipiente, 2244 g. Asumiendo el mismo incremento de temperatura en el agua y en el recipiente:

$$P_{cal} = \Delta T (m_a c_a + m_r c_r) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

A partir de los resultados, la eficiencia global del sistema ( $\eta$ ) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (Al-Juboori *et al.*, 2015; Mhetre & Gogate, 2014):

$$\eta(\%) = P_{cal} / P_{in} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

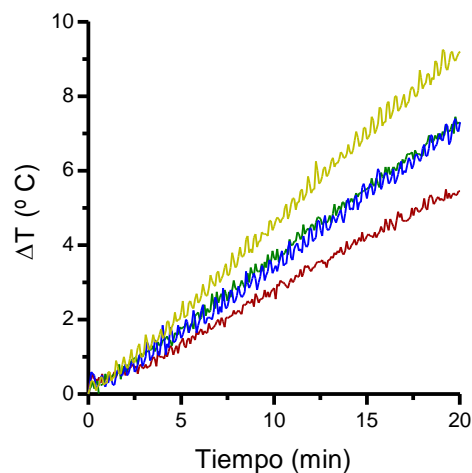
donde  $P_{cal}$  es la potencia transferida al conjunto del sistema (W), calculada mediante calorimetría y  $P_{in}$  es la potencia eléctrica de entrada al equipo (W).

Por tanto, a diferencia de lo expuesto hasta ahora en el desarrollo de anteriores prototipos, en este nuevo, se ha caracterizado considerando también en los cálculos el peso de la olla, así como su calor específico.

Para medir la potencia eléctrica de entrada del equipo se utilizó un vatímetro 230 V/16 A). (Velleman, Bélgica). Como la medida era variable, sobre todo con la aplicación de los protocolos de funcionamiento de los transductores, se registraron los datos durante 1 min de funcionamiento y se realizó la media de tres medidas. Se determinó que la potencia consumida media en protocolo 2T era de  $187,1 \pm 4,9 \text{ W}$  y en el 6T de  $240,9 \pm 5,2 \text{ W}$ .

El registro de temperatura se realizó con dos sondas que se introdujeron en la U-Pot III, una en el centro de la olla a dos cm del fondo, otra a 2 cm de distancia frente al

transductor T1 y a media altura del volumen de agua. En este caso además se estudió la influencia del volumen de líquido en la potencia transferida al medio, con el fin de evaluar si el volumen a utilizar debía ser el necesario para cubrir o no la superficie de los transductores. Para ello, se emplearon dos volúmenes distintos de agua destilada: 1000 ml y 1340 ml, éste último es el volumen necesario para que el nivel del agua quede por encima de la altura de las placas de adaptación de los transductores. Se aplicaron los ultrasonidos con protocolos de ultrasonidos: 2T y 6T. La Figura 3.30 muestra las curvas de incremento de temperatura para los dos protocolos de ultrasonidos y los dos volúmenes de agua empleados. Como se observa, la temperatura aumentó con el tiempo de aplicación de los ultrasonidos siendo mayor dicho incremento al aplicar el protocolo 6T y con el menor contenido de agua. Así, tras 20 minutos de aplicación de los ultrasonidos, el incremento de temperatura fue de 5,5 y 7,3 °C y de 7,3 y 9,2 °C para los protocolos 2T y 6T con 1340 y 1000 ml de agua respectivamente, es decir unos 2 °C más cuando se aplicaron los 6T. Con el fin de comparar con más precisión los resultados y sobre todo para evaluar el uso de los ultrasonidos desde un punto de vista energético, se calculó la energía calórica transferida por los ultrasonidos al agua y al recipiente según se ha descrito anteriormente y se ha calculado la eficiencia global del sistema ( $\eta$ ) considerando la energía eléctrica consumida por el equipo (Tabla 3.5).



**Figura 3.30.** Incremento de la temperatura del agua (°C) con el tiempo, medido durante la aplicación de ultrasonidos en la U-Pot III, en protocolo 2T con 1000 ml (azul) y 1340 ml de agua (rojo) y en protocolo 6T con 1000 ml (amarillo) y 1340 ml de agua (verde).

**Tabla 3.5.** Energía total absorbida por el sistema (kJ), potencia transferida (W) al agua ( $P_{cal}$ ) y al recipiente ( $P_r$ ) y rendimiento calculado a partir de los datos de calorimetría y el consumo del equipo U-Pot III en protocolo de ultrasonidos 2T y 6T, con volumen de agua de 1000 y 1340 ml.

	Protocolo 2T				Protocolo 6T			
	Q (kJ)	$P_{cal}$ (W)	$P_r$ (W)	$\eta$ (%)	Q (kJ)	$P_{cal}$ (W)	$P_r$ (W)	$\eta$ (%)
<b>1000 ml</b>	38,44	25,25	6,78	16,86	49,91	31,87	9,72	17,85
<b>1340 ml</b>	36,64	25,44	5,10	16,07	50,20	34,07	7,76	17,95

Según los resultados mostrados en la Tabla 3.5, la energía absorbida por el recipiente de la U-Pot supondría alrededor de un 20 % de la energía ultrasónica disipada. El rendimiento energético resultó muy similar en ambos protocolos de ultrasonidos, del 16 % para 2T y 18 % para 6T. Tampoco se vio afectado el valor de  $\eta$  por el volumen de agua, por lo que podría trabajarse en ese rango de volúmenes. El volumen del agua aparentemente afectó únicamente a la energía absorbida por el recipiente, si bien estas conclusiones pueden no ser totalmente precisas ya que se ha asumido que el calentamiento que experimenta la olla es el mismo que del agua. Al-Juboori *et al.* (2015) calcularon una eficiencia de alrededor del 60 % para el sistema empleado en su estudio, aunque en este caso la sonda de ultrasonidos (20 kHz, 400 W, 100 % amplitud) se encontraba sumergida en el medio y la cámara de tratamiento estaba cerrada. Löning *et al.* (2002) desarrollaron una cámara de tratamiento con ultrasonidos adiabática con un cuerno de ultrasonidos inmerso en el agua (20 kHz, 200 W). Observaron que el rendimiento total del sistema decrecía con el aumento de temperatura, del 70 % a 20 °C al 55 % a 60 °C, debido a la pérdida de rendimiento del cuerno de ultrasonidos. En experimentos anteriores, con un modelo de olla de ultrasonidos anterior, se calculó un aumento del 34 % en la presión acústica generada por un transductor de 40 kHz, al practicar un orificio en la pared del recipiente en lugar donde estaba pegado. Aún más acusada fue la diferencia calculada por Löning *et al.* (2002) al comparar el rendimiento energético de un cuerno de ultrasonidos sumergido directamente en el agua (72 %) o fijado a la pared del recipiente (34 %). La diferencia por tanto entre los rendimientos encontrados en la literatura, entorno al 60-70%, y los rendimientos calculados para la U-Pot III, del 16-18 %, parecen deberse a fijación de los transductores y a la consecuente

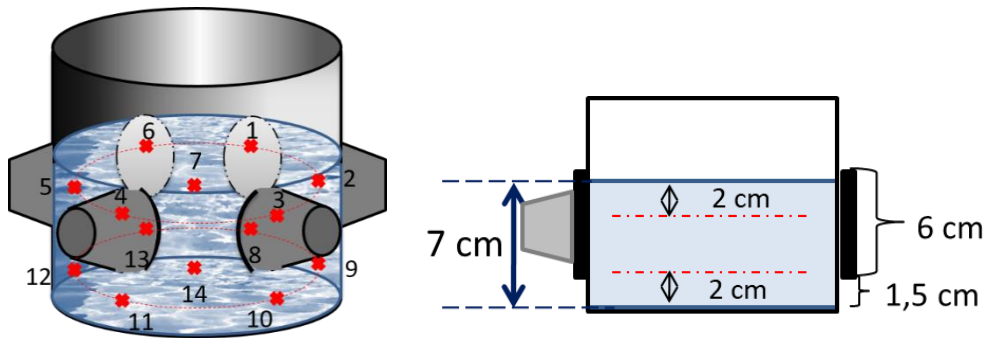
interposición de la pared del recipiente, como ya se había destacado en apartados anteriores. En definitiva, los datos obtenidos con la U-Pot III estaban en el rango de los ya indicados al comienzo del presente capítulo en los que el rendimiento calorífico era menor al 35%. Comparando la energía transmitida al medio, la U-Pot III proporcionó una densidad de potencia de entre 25 y 33 W/l, valores similares a los obtenidos con un baño comercial de potencia similar (baño Elma 35-130 kHz, 4 x 35 W).

#### 3.6.1.2. Presión acústica

La presión acústica es empleada habitualmente para estudiar el campo ultrasónico generado por un transductor o caracterizar un baño o reactor e identificar sus regiones de mayor y menor intensidad ultrasónica (Kanthale *et al.*, 2003). La intensidad de la presión generada por los ultrasonidos en un líquido puede ser cuantificada mediante un hidrófono. Aunque en principio pueda resultar una técnica de mapeo del campo ultrasónico sencilla, presenta una serie de inconvenientes asociados. En principio, el hecho de introducir la sonda en el líquido altera la distribución del campo ultrasónico. Por otro lado, la señal generada es compleja y lo más adecuado es analizarla mediante herramientas matemáticas como la transformada de Fourier (Sutkar & Gogate, 2009) o la transformada *wavelet* (Moholkar *et al.*, 2002). El hidrófono registra la intensidad de presión total, asociada tanto a la frecuencia fundamental de la onda ( $f$ ), como a múltiplos (armónicos:  $n*f$ ) y submúltiplos (subarmónicos  $f/n$ ). Esto es debido a que, en líquidos como el agua en los que se origina cavitación acústica, la señal es generada por las ondas ultrasónicas y también por la oscilación y colapso de las burbujas. En esta investigación, se midió la presión acústica y se interpretó como presión total, como en los prototipos anteriores, sin realizar el análisis espectral de las componentes, ya que el propósito era poder realizar comparaciones entre las distintas condiciones de estudio y, finalmente, evaluar efectos en el cocinado de alimentos.

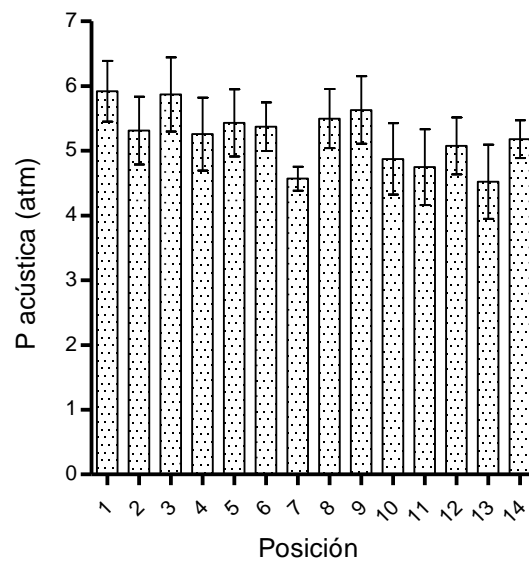
En la caracterización del campo ultrasónico en la U-Pot III, se determinó en primer lugar la presión acústica generada por los seis transductores, funcionando a la vez y de forma continua. Este modo de funcionamiento, correspondería al máximo de potencia e intensidad ultrasónica que se podría suministrar al medio. El volumen de agua empleado fue de 1200 ml, suficiente para cubrir toda la superficie de los transductores. Se establecieron catorce puntos de medida, dos frente a cada transductor

y dos en el centro, a dos alturas: una a 2 cm de distancia de la superficie del agua y otra a 2 cm del fondo, a 2 cm de la pared del recipiente (Fig. 3.31).



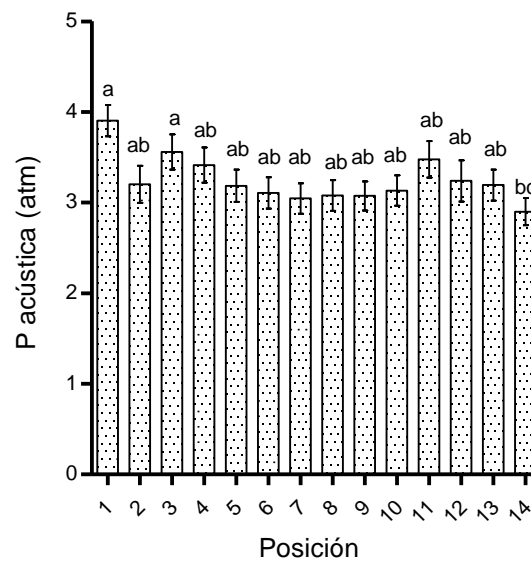
**Figura 3.31.** Esquema de los puntos de medida de la presión acústica en la U-Pot III con un hidrófono.

La Figura 3.32 muestra la presión acústica medida en los 14 puntos. Como se observa, la presión acústica media fue de 5,2 atmósferas, un valor relativamente alto comparado con los anteriormente obtenidos con otros prototipos. Concretamente, el campo producido por los seis transductores de 40 kHz (300 W) presentó una presión media 2,6 veces más intensa que la de un solo transductor (50 W). Hodnett *et al.* (2007), en la caracterización de un reactor (25 kHz) mediante hidrófono, también registraron señales acústicas 3 veces más intensas al aumentar la potencia ultrasónica de 20 a 100 W y 1,7 veces más intensas al pasar de 100 a 500 W. Comparado con el prototipo anterior, la presión además de ser superior fue mucho más uniforme, detectándose menores variaciones de la medida. En este caso, la menor presión se detectó en el centro a 2 cm de la superficie de la interfase agua/aire.



**Figura 3.32.** Presión acústica medida en los 14 puntos definidos en la Figura 31 cuando los seis transductores (40 kHz, 50W) de la U-Pot III funcionan al mismo tiempo de forma continua.

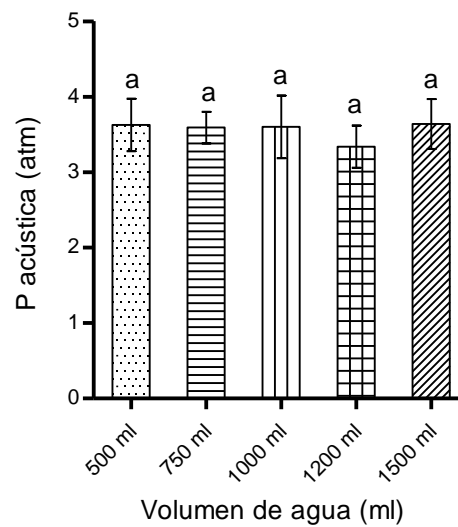
De igual forma, se evaluó la presión acústica cuando los ultrasonidos se aplicaron en protocolo 2T (Fig. 3.33). En este caso, la intensidad de la presión acústica fue similar en todos los puntos de medida obteniéndose un valor medio 3,3 atm y una variación entre puntos menor a 1 atm. En el punto P14 fue donde se detectaron los menores valores, resultando un 16 % más baja que la media. Aun así, la presión acústica medida en el punto P14 aumentó un 50 % con el protocolo 2T respecto a la registrada con un único transductor funcionando. Por otro lado, al funcionar los transductores por parejas, de forma consecutiva, los ultrasonidos imitarían el movimiento circular que se produciría con una agitación manual, mejorando la uniformidad en el cocinado. Por estos motivos se consideró interesante continuar trabajando con este protocolo de funcionamiento de la U-Pot III.



**Figura 3.33.** Presión acústica medida en los 14 puntos definidos en la Figura 3.31 aplicando el protocolo 2T en la U-Pot III.

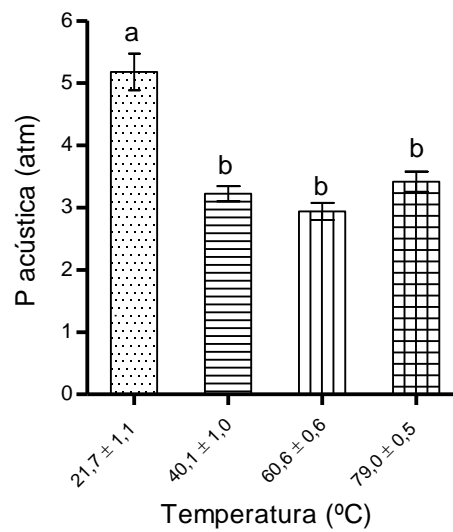
Al igual que en el caso de la calorimetría, se evaluó la posible influencia del volumen de agua (500, 750, 1000, 1200 y 1500 ml) en la presión acústica. En este caso, únicamente se midió la presión con un hidrófono en el punto 14 (centro y a 2 cm del fondo), que era el punto más próximo al valor medio registrado y en el lugar donde se localizaría el alimento en caso del cocinado (Fig. 3.31). En este estudio, se empleó el protocolo 2T con el que, como se ha indicado, la potencia suministrada es menor y puede controlarse mejor la temperatura, facilitando el trabajo a temperatura ambiente. La Figura 3.34 muestra los resultados obtenidos. No se observaron diferencias estadísticamente significativas ( $p > 0,05$ ) entre las distintas condiciones investigadas. Según estos resultados, se puede concluir que las variaciones de volumen, en este rango y con esta configuración de la olla de ultrasonidos, no afectaron a la medida de la presión acústica.





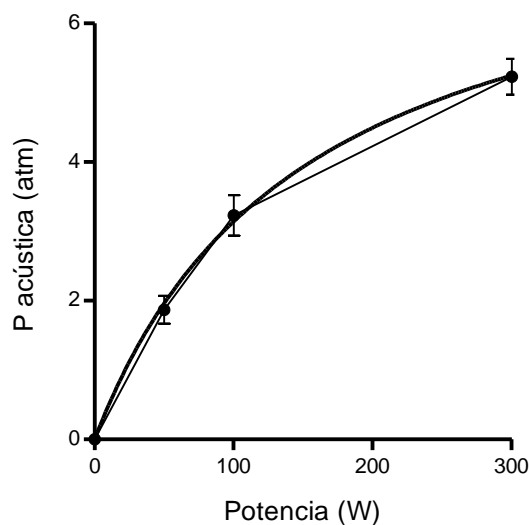
**Figura 3.34.** Influencia del volumen del agua en la presión acústica media medida en el punto 14 (Figura 31), para los seis transductores de la U-Pot III funcionando en protocolo 2T, a temperatura ambiente (21 °C).

Debido a que el prototipo U-Pot III iba a ser utilizado para el cocinado de alimentos, se estudió la influencia la temperatura del agua en la medida de la presión acústica. Hay que considerar que, al aumentar la temperatura del medio de propagación de los ultrasonidos, se reduce la viscosidad y aumenta la presión de vapor, formándose más fácilmente burbujas. Sin embargo, como se indicó en la Introducción de esta Tesis Doctoral, también aumenta el vapor de agua dentro de las burbujas y el colapso se ve amortiguado, reduciéndose la energía liberada (Kentish, 2017; Kentish & Ashokkumar, 2011). En la Figura 3.35, se representa la media de 80 datos registrados a temperaturas de 21°, 40°, 60° y 80 °C, en un volumen de 1200 ml de agua. Debido al rango de medida del hidrófono, no fue posible realizar determinaciones por encima de los 80 °C. Al igual que antes, el hidrófono se situó en P14 (Fig. 3.31). Como se observa, a partir de 40 °C, descendió la presión acústica alrededor de un 38 %. No se observaron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) al aumentar la temperatura desde los 40 °C hasta los 80 °C. Reducciones similares de la presión acústica fueron observadas cuando se evaluó el efecto de la temperatura con el protocolo 6T (datos no mostrados). Como se ha mencionado, este descenso de la presión acústica con el aumento de temperatura se debería a la reducción de la intensidad de la cavitación lo que causaría también una reducción en la presión acústica total. Sería de interés realizar un análisis del espectro acústico a las distintas temperaturas para comprobar en cada caso la magnitud de las componentes de la señal asociadas a la cavitación.



**Figura 3.35.** Influencia de la temperatura del agua (21°, 40°, 60° y 80 °C) en la presión acústica media medida en el punto 14 (Fig. 3.31), para los seis transductores de la U-Pot III funcionando en protocolo 2T, con un volumen de agua de 1200 ml.

Con el fin de tener una cierta idea de la relación entre la potencia ultrasónica aplicada y la presión acústica obtenida, se relacionó la potencia nominal, según número de transductores activados en cada protocolo, con la presión acústica. La Figura 3.36 muestra dicha relación observándose un incremento no lineal de la presión acústica con la potencia ultrasónica. Hodnett *et al.* (2007) obtuvieron resultados similares al estudiar la magnitud de la señal espectral (V) de la frecuencia fundamental (25 kHz) y el segundo armónico en función de la potencia suministrada (W). Observaron un incremento más rápido de la señal al aumentar la potencia de 20 a 100 W y posteriormente un incremento más lento de 100 a 500 W. Estos resultados indicarían que podría resultar interesante aplicar ultrasonidos en el rango de potencias de hasta 100 W, con el fin de conseguir mayores campos ultrasónicos con un menor consumo energético.



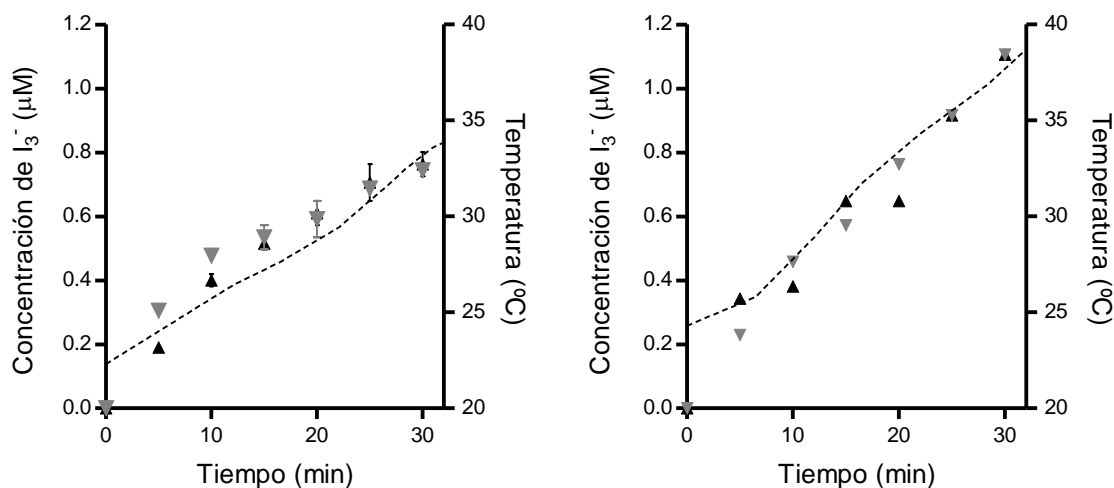
**Figura 3.36.** Variación de la presión acústica media en función de la potencia ultrasónica aplicada para un transductor de 40 kHz (50 W), protocolo 2T (100 W) y los seis transductores (300 W) utilizando el prototipo U-Pot III.

### 3.6.1.3. Medida de los efectos sonoquímicos

Las elevadas presiones y temperaturas alcanzadas en las burbujas de cavitación durante su colapso, causan la ruptura homolítica de las moléculas de agua. Como resultado, la cavitación acústica produce especies reactivas, como el radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$ , superóxido  $\text{O}_2^{2-}$  y peróxido de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Gong y Hart, 1998). Las técnicas basadas en la detección de estos compuestos reactivos se suelen emplear para medir la eficiencia de los reactores ultrasónicos. Las más comunes son el método del KI y el método de Fricke. Es conveniente combinar las medidas sonoquímicas con otros métodos como calorimetría ya que no toda la energía ultrasónica disipada está implicada en reacciones químicas (Al-Juboori *et al.*, 2015).

La dosimetría de KI ha sido ampliamente utilizada para estudiar la generación de radicales y medir la cavitación. Estos radicales oxidan los iones yoduro a yodo, a través de una serie de reacciones que implican la formación de ion triyoduro. La formación de ion triyoduro en un medio neutro o básico, según la serie de reacciones anteriormente expuesta en el apartado de Introducción de esta Tesis Doctoral, es directamente proporcional a la producción de iones hidroxilo y puede determinarse espectrofotométricamente, midiendo la absorbancia a 353 nm (Morison *et al.*, 2009; Suslick *et al.*, 1997)

Es común la utilización de tubos de ensayo con la disolución de reactivos, que son introducidos e irradiados en distintas localizaciones de un reactor o de un baño de ultrasonidos para medir la intensidad de la cavitación (Koda *et al.*, 2003; Mhetre & Gogate, 2014; Nascentes *et al.*, 2001). Sin embargo, la introducción de los tubos altera el campo ultrasónico y las paredes del tubo pueden atenuar el efecto de los ultrasonidos. Por esto y por las pequeñas dimensiones de la olla, en este estudio se introdujo la disolución de yoduro potásico directamente en el recipiente y se tomaron las muestras en distintos puntos. La Figura 3.37 muestra la concentración del ión triyoduro generado durante la aplicación de ultrasonidos con los protocolos 2T (izquierda) y 6T (derecha) con el prototipo U-Pot III medidos en el centro y lateral del volumen de agua en el recipiente. Las gráficas incluyen la evolución de la temperatura del agua de sonicación. Ante la dificultad de incorporar un sistema termostático a la U-Pot III sin que interfiriese en el campo ultrasónico generado, la dosimetría se realizó partiendo de temperatura ambiente,  $23,3 \pm 1,0$  °C, hasta 30 min de tratamiento, alcanzando  $33,7 \pm 0,6$  °C en el caso de 2T y  $39,2$  °C en el caso de 6T (Figura 3.37).



**Figura 3.37.** Evolución de la concentración de ión triyoduro generado con el tiempo de sonicación en la U-Pot III aplicando los protocolos 2T (izquierda) y 6T (derecha) medida en el centro (▲) y lateral (▼) del volumen procesado. Las líneas discontinuas muestran la temperatura del agua durante los experimentos.

Como se observa, la concentración de ión triyoduro incrementó con el tiempo de aplicación de los ultrasonidos, siendo superior cuando se utilizaron en modo 6T. En

cualquier caso, la concentración de ión triyoduro detectada fue muy baja, lo que sería debido a la frecuencia de trabajo, 40 kHz, inferior al rango de frecuencias descrito en numerosos artículos como la de mayor eficiencia sonoquímica de 200 a 500 kHz aproximadamente (Koda *et al.*, 2003; Rochebrochard *et al.*, 2012; Sutkar & Gogate, 2009). En general, la concentración de yoduro incrementa con la potencia ultrasónica aplicada tanto a altas frecuencias (Henglein & Gutiérrez, 1996; Kirpalani & McQuinn, 2006), como a bajas frecuencias (Entezari & Kruus, 1996). En este estudio, a partir de los 15 min de tratamiento, la concentración de triyoduro fue mayor con 6T que con 2T, llegando a los 30 min a ser más elevada en un 45 % en el centro y en un 48 % en el punto lateral. Estos resultados, junto con los hallados mediante calorimetría, indicarían una mayor intensidad de cavitación con el protocolo 6T que con el 2T, debido posiblemente a la mayor densidad de potencia aplicada. Debido a la variabilidad de las condiciones experimentales de los distintos trabajos encontrados, en cuanto a frecuencia, potencia, concentración de KI, temperatura, tiempo de tratamiento, geometría de los recipientes y formas de expresión de los resultados, es muy complicado la comparación. No obstante, las concentraciones de triyoduro halladas, son de igual orden de magnitud ( $\mu\text{M}$ ) a las obtenidas en similares condiciones de potencia y baja frecuencia.

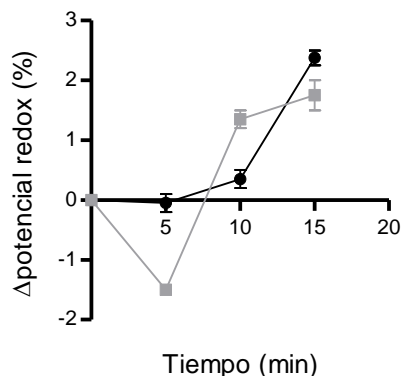
Por otro lado, en cuanto a la evolución de la temperatura del agua, la diferencia en los incrementos de temperatura entre 2T y 6T coinciden con los hallados en el estudio calorimétrico y se deberían a la mayor densidad de potencia aplicada con 6T. En los primeros minutos de tratamiento, existen diferencias entre el punto central y el punto lateral para los dos protocolos, pero estas diferencias se pierden con el aumento de la temperatura al prolongar el tiempo, probablemente, debido a la homogenización por convección. Nascentes *et al.* (2001) también obtuvieron, en la caracterización de un baño sin control de temperatura, una mayor dispersión de los datos a temperatura ambiente, 26 °C, que a 36 °C. Normalmente, los estudios se conducen en baños con termostato y a temperatura ambiente; en estas condiciones, la producción de ión triyoduro, proporcional a la de iones hidroxilo, incrementa linealmente con el tiempo de tratamiento (Morison & Hutchinson, 2009). Sin embargo, sin control de la temperatura, se ha descrito que a baja frecuencia (<100 Hz) la concentración de yoduro desciende a partir de los 40 °C y, a alta frecuencia (>MHz), se observa un máximo en torno a los 30 °C, dependiente de la potencia (Entezari & Kruus, 1996). Por tanto, de haberse

---

prolongado el tiempo de sonicación se podría haber observado el descenso de la producción de radicales al alcanzarse temperaturas superiores a los 40 °C.

Además de la medida de la formación de triyoduro, se evaluó la posibilidad de detectar la formación de radicales libres mediante una sonda redox, ya que permite una medida más rápida que las otras técnicas. Así la Figura 3.38 muestra el porcentaje de incremento de la señal detectada con la sonda Redox-One-Bar Measuring Chain FY96RXEK (Ahlborn, Alemania) al aplicar ultrasonidos con el protocolo 2T en la U-Pot III. A modo comparativo, se muestra los incrementos obtenidos en el baño comercial Elma (35 kHz/ 4x35 W). Como se observa, la evolución en ambos casos fue bastante similar, detectándose un incremento de hasta un 2% en la señal detectada con la sonda tras 15 minutos de sonicación. Estos resultados indicarían que la sonda redox permitiría detectar la formación de radicales, si bien la sensibilidad es menor que con el método del triyoduro. Comparando los datos mostrados en las Figuras 3.37 y 3.38, sería necesaria la formación de 0,4  $\mu\text{M}$  de ión triyoduro para detectar señal con la sonda redox utilizada.

Independientemente del sistema utilizado, de los resultados se deduce que la cantidad de radicales formados es baja a las potencias y frecuencias aplicadas. La cantidad de calor generada en el colapso depende del tamaño de la burbuja. Teniendo esto en cuenta, cabría suponer que, a bajas frecuencias como las utilizadas en este trabajo, al formarse burbujas de mayor tamaño, se producirán más especies reactivas que a frecuencias altas ya que la implosión va a ser más violenta. No obstante, el factor dominante en los efectos sonoquímicos es el número de burbujas presentes, más que la temperatura alcanzada en una única burbuja. Por ello, es principalmente a altas frecuencias donde predomina el efecto químico (Kentish y Ashokkumar, 2011).

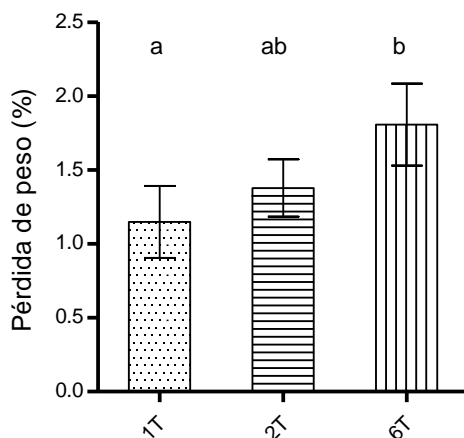


**Figura 3.38.** Variación del potencial redox con el tiempo de sonicación en la U-Pot III aplicando el protocolo 2T (●) y en un baño comercial Elma, 35 kHz/ 4x35 W (■).

#### 3.6.1.4. Medida de la erosión generada en papel de aluminio

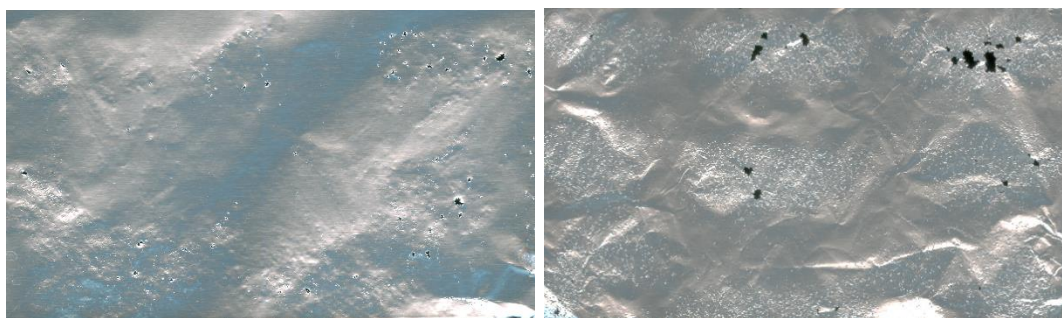
Como se ha indicado en el apartado 3.2, la técnica de medida de la erosión del papel de aluminio permite visualizar los efectos físicos de la cavitación en el seno de un líquido donde se aplican los ultrasonidos. Esta técnica está especialmente indicada para el mapeo de la cavitación en reactores y baños de ultrasonidos, ya que proporciona una idea de la intensidad y distribución de la cavitación, con un equipamiento sencillo (Liu *et al.*, 2013).

En el primer estudio se situó una lámina de papel de aluminio de 12 x 14 cm en el centro de la U-Pot III con 1200 ml de agua. Se aplicaron ultrasonidos con un transductor funcionando en continuo y los seis transductores en modo 2T y 6T. Para evitar un incremento de temperatura que pudiese afectar a la medida los ultrasonidos se aplicaron durante 5 min. La Figura 3.39 muestra el porcentaje de pérdida de peso de la lámina de ultrasonidos tras la aplicación de los distintos tratamientos. Como se observa, cuanto mayor fue la densidad de la potencia aplicada (11 W/l, con 1T, 25 W/l para 2T y 32 W/l para 6T, medida a partir de los datos de calorimetría y el volumen de agua) mayor pérdida de peso se detectó en los papeles de aluminio. Comparando los protocolos de aplicación 2T y 6T, un aumento del 26 % en la densidad de potencia se reflejó en un 31 % más de erosión en las láminas. En cambio, al duplicar la densidad de potencia de 1T a 2T, sólo se halló una pérdida de peso un 20 % superior con 2T. Esto pareció ser consecuencia de que, con el protocolo 1T, los ultrasonidos se aplicaron de forma continua, en dirección perpendicular a la posición de las láminas de aluminio mientras que con el protocolo 2T, los ultrasonidos se aplicaron en distintas direcciones.



**Figura 3.39.** Pérdida de peso de las láminas de papel de aluminio tras 5 min de sonicación a temperatura ambiente en la U-Pot III, con un transductor (1T) y todos los transductores funcionando en protocolo 2T y 6T.

Independientemente del protocolo de aplicación, la lámina de aluminio se erosiona de manera uniforme (Fig. 3.40, izquierda). En unas pruebas previas realizadas en un baño comercial (Elma, Alemania), a 35 kHz al 10 % y 100 % de amplitud, la técnica del papel de aluminio permitió detectar en el baño la presencia de zonas donde la cavitación resultó más intensa. Estas zonas se distribuían en bandas separadas entre sí alrededor de 2,3 cm, distancia que coincide aproximadamente con el valor de  $\lambda/2$  para 35 kHz, 4,1 cm (Fig. 3.40, derecha). La mayor uniformidad observada en la erosión en la U-Pot III se atribuyó a la disposición de los transductores en la olla, y a los protocolos de aplicación utilizados. Es decir, en el prototipo diseñado la distribución del campo ultrasónico era más uniforme que en un baño comercial de potencia similar en el que los transductores se encontraban en su parte inferior



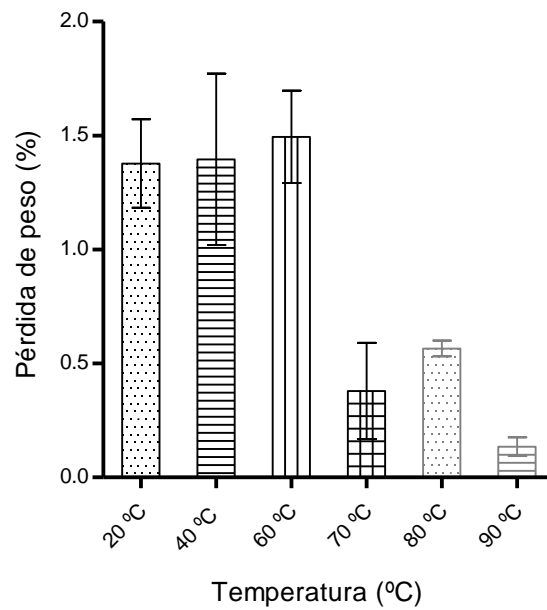
**Figura 3.40.** Patrón de erosión observado en papeles de aluminio tras 2 minutos de sonicación en la U-Pot III aplicando el protocolo 2T (izquierda) y tras 5 min en un baño comercial de 35 kHz a una amplitud del 100 % (derecha).



---

Al igual que en los apartados anteriores, se evaluó la influencia de la temperatura del agua en la erosión del papel de aluminio. Para ello, se colocaron a láminas de papel de aluminio en el centro de la U-Pot III y se aplicó el protocolo 2T durante 5 min, a temperaturas entre 20° a 90 °C. Los porcentajes de pérdida de peso a las distintas temperaturas se muestran en la Figura 3.41. Como se observa, al aumentar la temperatura desde los 20° hasta los 60 °C, no varió el porcentaje de peso perdido. Sin embargo, a partir de los 70 °C esa pérdida de peso fue menor, incluso a mayores temperaturas se detectó un incremento del peso (datos no mostrados). Este aumento de peso pudo deberse a la formación de una película de corrosión, apreciable a simple vista por el cambio de color. Esta capa, probablemente de óxido, sólo se formó en presencia de campo ultrasónico y en agua a temperatura superior a 70 °C. Este efecto podría deberse a reacciones sonoquímicas, potenciadas por la temperatura, aunque a la frecuencia a la que se trabajó no se caracteriza por este fenómeno, o una disociación electrolítica del agua, como se produce en el anodizado del aluminio (UCA, 2018). Como consecuencia, aunque podían observarse puntos erosionados y focos de cavitación, el peso tras los 5 min de tratamiento, resultó superior al peso inicial. Por este motivo, se realizó el análisis de imagen de las muestras obtenidas a 80° y 90 °C, resultando una erosión de la superficie del 0,57 y 0,14 %, respectivamente (Fig. 3.41).

Jüschke y Koch (2012) estudiaron la intensidad de la cavitación en un baño de ultrasonidos comercial (44,3 kHz) mediante el análisis de imagen de papeles de aluminio sonicados. Distinguieron y cuantificaron la suma de tres tipos de erosión: marcas, hendiduras y agujeros. Consideraron la formación de una marca o depresión como el primer estadio de erosión que, al progresar debido a los efectos físicos de la cavitación forma una hendidura y posteriormente un agujero al desprenderse el aluminio. En este estudio, únicamente se lograron distinguir dos tipos de erosión, la formación de agujeros, debido a la pérdida de aluminio, y otra erosión menos intensa o incipiente en forma de marcas en la lámina. En esta línea, a 90 °C, toda la erosión medida correspondía a marcas mientras que a 80 °C, aproximadamente el 63 % de la erosión medida fueron agujeros.



**Figura 3.41.** Pérdida de peso de las láminas de papel de aluminio tras 5 min de sonicación a distintas temperaturas del agua de sonicación generados en la U-Pot III funcionando en protocolo 2T.

En resumen, los resultados obtenidos acerca de la influencia de la temperatura en la intensidad del campo ultrasónico, medida como presión acústica y erosión de aluminio, son similares a los revisados en la Introducción de esta Tesis Doctoral. La intensidad ultrasónica disminuyó con el aumento de la temperatura, ya que se produce un aumento de la presión de vapor del líquido que, por un lado, facilita la formación de burbujas de cavitación, pero, por otro lado, se reduce la energía liberada en su implosión. (Ibisi, 1966; Feng *et al.*, 2011). La presión acústica se redujo a temperaturas superiores a 40 °C, mientras que la erosión lo hizo a partir de los 70 °C, indicando que los diferentes efectos de los ultrasonidos se verían afectados de distinta forma por la temperatura. En estudios previos del grupo de investigación (Sainz, 2016) se observó una mayor erosión de papeles de aluminio a temperaturas de refrigeración (3,5%) que a temperatura ambiente (1,5%) (Fig. 3.42). Sería interesante profundizar en el efecto de la temperatura en la cavitación y otros efectos físicos de los ultrasonidos que podrían tener utilidad en aplicaciones domésticas.



**Figura 3.42.** Fotografías de los trozos de papel de aluminio tratados por ultrasonidos en agua a 20-24°C (izquierda) y 4°C (derecha) con la U-Pot I durante 5 minutos. Extraído de Sainz (2016).

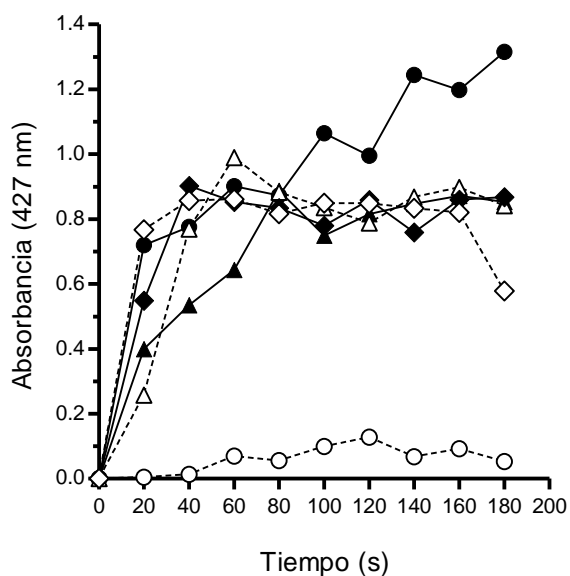
Los resultados de la caracterización del prototipo desarrollado en esta Tesis Doctoral indican que el campo ultrasónico generado con los distintos protocolos permitiría alcanzar presiones ultrasónicas más elevadas y uniformes que en baños de ultrasonidos comerciales de potencias nominales similares. Los efectos de los ultrasonidos se mantendrían incluso a temperaturas elevadas, aunque con menor intensidad, y con una baja o mínima generación de especies químicas. El siguiente paso fue evaluar las posibles ventajas del prototipo desarrollado para la mejora de la transferencia de masa y de energía en el cocinado de alimentos.

### *3.6.2. Evaluación del efecto de la aplicación de ultrasonidos con el prototipo U-Pot III en la transferencia de masa y de energía en el cocinado de alimentos*

En este apartado se presentan unos resultados preliminares sobre las ventajas de la aplicación de los ultrasonidos en el cocinado hasta temperaturas de ebullición. En concreto, se muestran unos experimentos iniciales sobre la posible mejora de la transferencia de masa y de energía al aplicar ultrasonidos durante con el prototipo desarrollado U-Pot III. En capítulos posteriores se presentarán estudios más extensos sobre el uso de ultrasonidos en el cocinado.

Se evaluó el efecto agitación/disolución que se producía al aplicar los ultrasonidos en protocolo 2T con la U-Pot III. Al hacer funcionar los transductores por parejas de forma consecutiva, se simulaba una agitación manual del producto durante el cocinado. Para comprobar este efecto, se dispuso 1 g de tartracina en el centro del recipiente que contenía 1000 ml de agua a temperaturas de 21°, 60° y 90 °C. El calentamiento se realizó con la placa de inducción con control de la temperatura, aplicando o no ultrasonidos. Cada

20 s se tomó 1 ml de muestra y se midió la absorbancia a 427 nm, que se correspondía con máxima absorbancia de la tartracina, determinado previamente mediante barrido de absorbancia (Fig. 3.43). El efecto de agitación/disolución se apreció claramente a temperatura ambiente, no así a 60 y 90 °C, donde predominó la convección causada por el calentamiento. A 21 °C, la aplicación de ultrasonidos permitió la completa disolución de la tartracina, quedándose parcialmente disuelta cuando no se utilizaron.



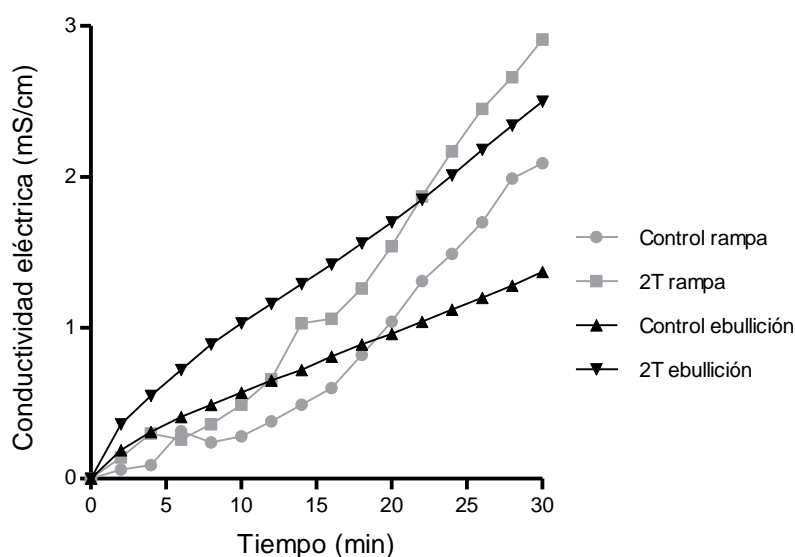
**Figura 3.43.** Evolución de la medida de la absorbancia a 427 nm de tartracina al adicionarse a 1000 ml de agua a distintas temperaturas, sin (líneas discontinuas) o con aplicación de ultrasonidos (líneas continuas) en protocolo 2T, con el prototipo U-Pot III. Temperaturas: 21°C (●), 60°C (▲); 90°C (◆).



**Figura 3.44.** Aspecto de la disolución de tartracina adicionada a agua a 21°C sin (izquierda) y con aplicación de ultrasonidos (derecha) en el prototipo U-Pot III.

### 3.6.2.1. Efectos en la transferencia de masa

Con el fin de realizar una prueba sencilla de la posible mejora de la transferencia de masa durante el cocinado de alimentos, se midió la conductividad eléctrica del agua durante la cocción de un hueso de jamón. Los huesos se cortaron por la mitad, con una sierra de productos cárnicos BGR250 (Quicial S.L., España), con una mitad se realizó un cocinado control y con la otra un cocinado con ultrasonidos 2T. Se llevó a cabo un cocinado, calentando desde temperatura ambiente y otro a temperatura constante de ebullición. Como se observa en la Figura 3.45, los valores de conductividad eran mayores cuando se aplicaron los ultrasonidos, incluso a temperaturas de ebullición. Estos resultados indican que los ultrasonidos mejoraban la transferencia de masa promovieron una mayor liberación de electrolitos al agua de cocción. En el cocinado doméstico, este efecto podría contribuir a la obtención de guisos más sabrosos.

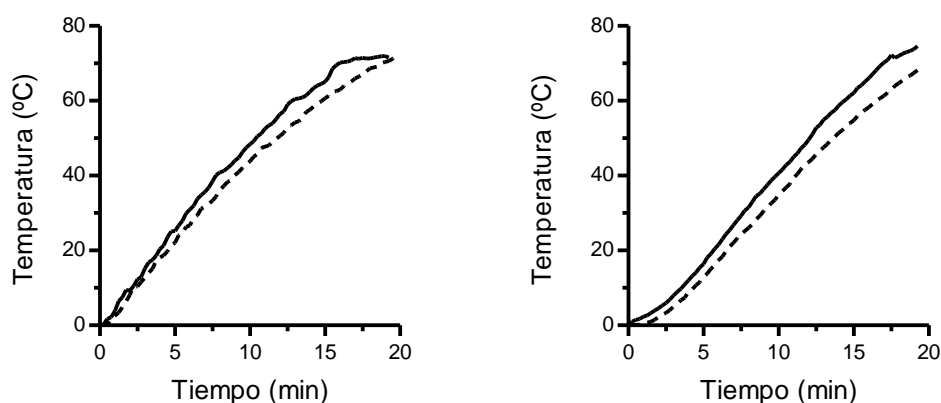


**Figura 3.45.** Evolución de la conductividad eléctrica del agua de cocinado de huesos de jamón calentado desde temperatura ambiente (gris) y a 100 °C (negro) sin y con aplicación de ultrasonidos en la U-Pot III.

### 3.6.2.2. Efectos en la transferencia de energía

De forma similar a los anteriores prototipos, también se investigó la posible mejora de la transferencia de energía al aplicar ultrasonidos. Para ello, se registró la evolución de la temperatura en el centro de cilindros de patata de 2 x 2 cm ( $6,7 \pm 0,1$  g) localizados en el centro del recipiente que contenía un 1000 ml de agua. En este caso, se partió de temperatura ambiente y se calentó el recipiente con el sistema de inducción con una

potencia de 7/9 (454 W), sin y con aplicación de ultrasonidos 2T. La Figura 3.46 muestra los incrementos de temperatura medidos en el agua y en los cilindros de patata. Como se observa, la temperatura, tanto en el agua como en el interior de la patata, fue superior cuando se aplicaron ultrasonidos durante el calentamiento. Para comprobar que este incremento de la temperatura no era debido al incremento de la temperatura del agua como consecuencia de la aplicación de los ultrasonidos, se realizaron los cálculos recogidos en la Tabla 3.6. En ella, se muestran los incrementos de temperatura del agua y el cilindro de patata calentados sin y con ultrasonidos. Se calculó el incremento teórico de temperatura debido a la aplicación de los ultrasonidos considerando que, según las determinaciones calorimétricas, aportaban 22,9 kJ en 15 min. En este caso, la temperatura del agua al aplicar ultrasonidos correspondería a la del control más la originada por la absorción de energía ultrasónica por el medio. Para indagar si la mayor temperatura en la patata calentada con ultrasonidos respecto al control, se debía únicamente al calor aportado por el agua calentada con ultrasonidos o si se dio una mejora en la transferencia de calor, se realizaron cálculos similares a los presentados para los anteriores prototipos en las secciones 3.4 y 3.5 de esta Tesis Doctoral (ecuaciones 3.3 y 3.6). De nuevo, se calculó el coeficiente de transferencia de calor promedio,  $h$ , a partir del calor aportado por el agua durante el calentamiento control, la superficie del cilindro y la diferencia de temperatura en cada momento entre la superficie y el centro de la patata. Según el calor aportado por el agua con ultrasonidos, teóricamente la temperatura interna del cilindro de patata cuando se aplicaron ultrasonidos, debería haber sido de media unos 3 °C inferior a la registrada. Por tanto, como en otros experimentos anteriores, se puede concluir que el calentamiento asistido por ultrasonidos estaría mejorando la conducción de calor desde la superficie de la patata hacia el interior. Resultados similares, aunque con un menor efecto fueron observados cuando se aplicó el protocolo 6T (datos no mostrados).



**Figura 3.46.** Incrementos de temperatura del agua de cocción (izquierda) y de cilindros de patata (derecha) a lo largo del calentamiento sin (línea discontinua) y con aplicación de ultrasonidos 2T (línea continua) en la U-Pot III.

**Tabla 3.6.** Temperaturas y balances energéticos del agua y los cilindros de patata tras 15 minutos de calentamiento con placa de inducción (potencia 7 de 9; 454 W) al aplicar o no ultrasonidos con el protocolo 2T (25,7 W/l) en la U-Pot III.

	<i>Agua control</i>	<i>Patata control</i>	<i>Agua US 2T</i>	<i>Patata US 2T</i>
$\Delta T$ (° C) a los 15 min	59,9	54,8	65,1	62,0
Diferencia con control (° C)	0	-	5,2	7,2
kJ necesarios	-	-	21,7	0,15
kJ teóricos aportados por los US en 15'	-	-	22,9	
$\Delta T$ (°C) teórico por aporte de calor de US			5,5	

En resumen, de este apartado, se puede concluir que se ha desarrollado un prototipo de recipiente (U-Pot III) que permite la aplicación simultánea de calor y ultrasonidos hasta temperaturas de ebullición a presión ambiente (100 °C) utilizando como fuente de calor un sistema de inducción, pero totalmente apta para cocinas eléctricas o de gas. El prototipo desarrollado permite aplicar los ultrasonidos con distintos protocolos, resultando densidades de potencia comparables a las de un baño de ultrasonidos comercial, pero con un campo ultrasónico más uniforme y de mayor presión

acústica. Estos resultados preliminares indicarían que el prototipo desarrollado mejoraría los procesos de transferencia de masa y energía que se producen durante el cocinado de los alimentos. Estos efectos podrían traducirse en una reducción del tiempo de cocinado y del consumo energético asociado, incluso podrían suponer un beneficio desde el punto de vista sensorial y nutricional. Estos aspectos serán investigados en los capítulos siguientes durante, el cocinado de varios alimentos. Finalmente, cabe destacar que con el prototipo desarrollado se han realizado todos los experimentos de esta Tesis Doctoral a temperaturas de ebullición.

### **3.7. Desarrollo de la U-Pot IV para el cocinado de alimentos asistido con ultrasonidos a sobrepresión**

Los resultados obtenidos a temperaturas de ebullición resultan de gran interés, además de por la novedad de la aplicación, porque la cavitación y la intensidad de la implosión a estas temperaturas es mucho menor que cuando se produce a temperatura ambiente, como ha sido ampliamente descrito en la literatura (Ordóñez *et al.*, 1987; Suslick, 1988). Por ello, con el fin de incrementar la energía liberada en la implosión, los ultrasonidos se han aplicado en sistemas a sobrepresión a presiones de hasta 0,4 MPa. Como se trató en la Introducción de esta Tesis Doctoral, el fenómeno de cavitación acústica transitoria implica tres fases: la formación, el crecimiento y el colapso de las burbujas de cavitación. El incremento de la presión externa, afecta a las burbujas de cavitación de dos formas, por un lado, dificulta la expansión durante el crecimiento, pero, por otro lado, las fuerzas de compresión durante la implosión son mayores. El primer efecto tiende a disminuir los efectos de la aplicación de los ultrasonidos debidos a la cavitación, mientras que el segundo los tenderá a aumentar. Además de la energía liberada como consecuencia de la implosión, la aplicación de una sobrepresión también puede afectar a la distribución de tamaño y el número de burbujas que implosionan. En general, al elevarse la presión externa, puede aumentar el número de núcleos de cavitación, pero también puede reducirse el rango de tamaños de las burbujas de la población que pueden sufrir cavitación transitoria, debido a la inhibición de la fase de crecimiento (Leighton, 1997). Chendke y Fogler (1983) estudiaron el efecto de la presión hidrostática, desde 1 a 14,6 atm, en la sonoluminiscencia producida por un cuerno de ultrasonidos (20 kHz, 300 W) en un medio acuoso saturado con nitrógeno. La intensidad de sonoluminiscencia aumentó hasta 6 atm, debido a un mayor número de burbujas de cavitación, disminuyendo



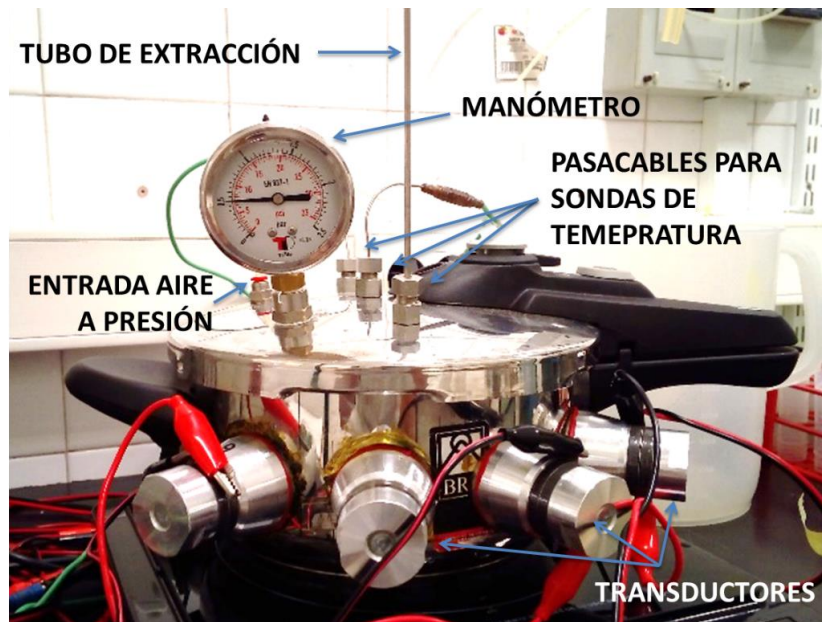
---

después con el incremento de la presión, hasta desaparecer a 14 atm. Cuando la presión externa se ejerce con un gas de cabecera, facilita la disolución del gas en el líquido y, al aumentar la concentración de gas disuelto, habrá un mayor número de núcleos de cavitación. Sin embargo, al difundir el gas disuelto al interior de las burbujas durante el ciclo de descompresión, el colapso se verá amortiguado, atenuándose la intensidad de la cavitación (Bondy & Sollner, 1935; Leong *et al.*, 2009; Suslick, 1988; Young, 1989). Según otro estudio sobre los factores que influyen en la intensidad de la cavitación acústica (Ibisi, 1966), la producción de ión triyoduro en agua por efecto de la cavitación aumenta con la presión hasta aproximadamente 1,7 atm y posteriormente decrece. Leong *et al.* (2009) estudiaron el efecto de la presión, en un rango de 0,5 a 4,5 atm, en la producción de emulsiones mediante ultrasonidos. Al aumentar la presión obtuvieron menores tamaños de partícula, reduciéndolo hasta un 50 % a 3 atm. Del mismo modo, al aumentar la temperatura, aumenta la presión de vapor del líquido y favorece la formación de burbujas, pero también puede reducirse la energía de implosión (Kentish & Ashokkumar, 2011). Por tanto, es conveniente establecer una temperatura óptima dependiendo del tipo de aplicación. Por ejemplo, los procesos de extracción o disolución asistidos con ultrasonidos pueden verse beneficiados por temperaturas superiores a otros como la emulsión o la producción de nanopartículas, para los que la temperatura ambiente suele ser más adecuada (Delmas *et al.*, 2015).

La bibliografía revisada, los resultados del efecto de los ultrasonidos a sobrepresión en la MS y MTS, así como el potencial observado durante el cocinado en presencia de ultrasonidos a temperaturas de ebullición a presión ambiente (capítulos 4 y 5), han sido la base para el desarrollo de un nuevo prototipo de olla a presión. Esta nueva U-Pot IV, permite aplicar ultrasonidos a temperaturas por encima de los 100 °C. El cocinado asistido con ultrasonidos en condiciones de sobrepresión podría mantener o incluso incrementar los beneficios observados en el estudio de la U-Pot III.

Para la construcción del nuevo prototipo, se utilizó una olla rápida comercial de 4 l de capacidad modelo Vitesse 185100 (BRA, España), de 20 cm de diámetro y 10,5 cm de altura. Esta olla rápida dispone de 2 posiciones para cocinar a dos temperaturas, P1, (0,05 MPa), correspondiente aproximadamente a 112 °C, y P2 (0,09 MPa) de sobrepresión y 119 °C. En la tapa de la olla, se realizaron 3 orificios y se insertaron pasacables con cierre hermético, por medio de un septum, para colocar tres sondas termopar para el registro de la temperatura del medio y del alimento y un sistema de toma

de muestras del contenido de la olla durante el cocinado. Se incluyó también un manómetro para poder medir la presión y una entrada de presión regulada con un manorreductor conectado a una bombona de nitrógeno seco, para poder presurizar la olla a temperaturas inferiores a los 100 °C (Fig. 3.47).

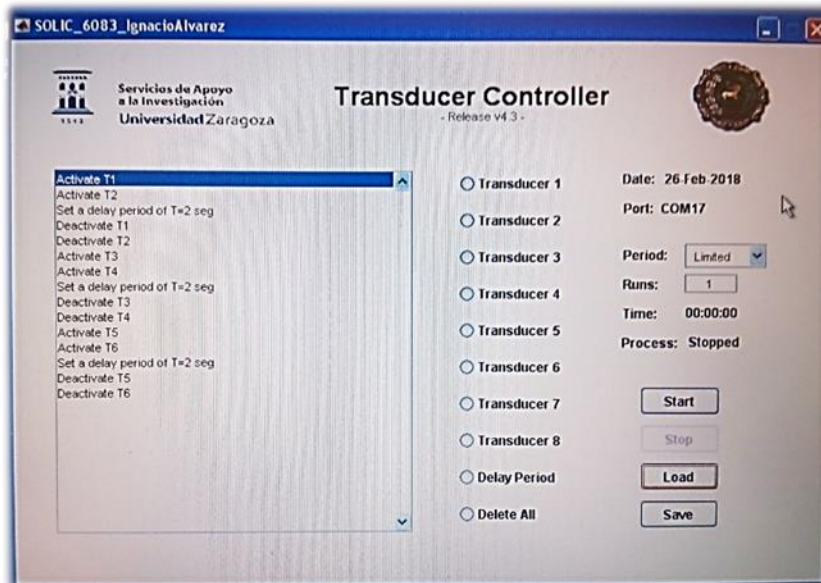


**Figura 3.47.** Imagen de la U-Pot IV para el cocinado de alimentos en campo ultrasónico bajo presión.

De igual modo que en la U-Pot III, se fijaron a la pared del recipiente seis transductores de 40 kHz y 50 W (aunque podrían fijarse hasta ocho). Además, tanto la superficie de la placa en contacto con el transductor como la base del transductor se recubrieron con una Liquid Tape (Plasti Dip International, EE.UU.), una goma con propiedades de aislamiento eléctrico. Este aislamiento eléctrico resultó útil para eliminar interferencias con los termopares en la medida de la temperatura. También contribuyó a que se produjera un menor deterioro de los bornes y a que los problemas de desconexión del programa de control de los ultrasonidos desaparecieran.

Las fuentes de alimentación de los transductores fueron las mismas que las utilizadas en la olla que se utilizó para el cocinado a temperatura ambiente (Allendale, Reino Unido). Sin embargo, en este caso, las fuentes de alimentación se introdujeron en una unidad independiente con un sistema de ventilación. Además, a raíz de la experiencia con la primera versión, se realizaron cambios en el programa Transducers Controller (Fig. 3.48), de manera que ahora permite diseñar secuencias de trabajo más flexibles, pudiendo funcionar un transductor varias veces en un mismo ciclo, guardar los protocolos para

reutilizarlos e introducir tiempos de parada sin necesidad de emplear un canal. Esta mejora de programación también fue posible ya que se introdujo un módulo intermedio con nuevo hardware que regula la activación de las fuentes de alimentación, controlado por el programa Transducers Controller (Fig. 3.49). Todas estas nuevas modificaciones fueron realizadas en colaboración con el Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza.



**Figura 3.48.** Interfaz de la segunda versión del programa Transducers Controller. En la captura de pantalla, se muestra la programación para realizar una secuencia 2T:



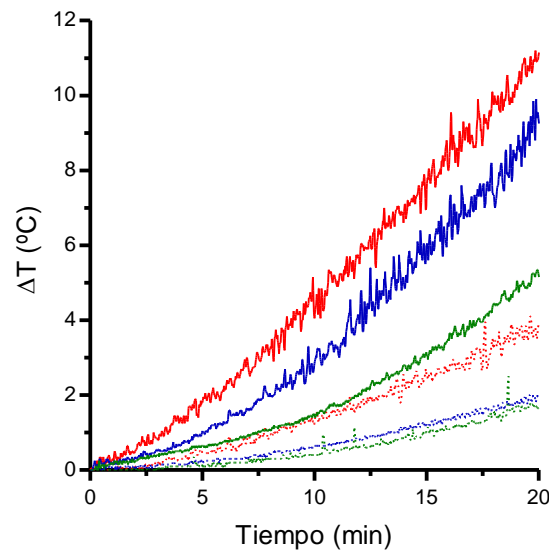
**Figura 3.49.** Imagen de la U-Pot IV, el módulo intermedio de activación de las placas generadoras de ultrasonidos y los transductores.

### *3.7.1. Caracterización de la U-Pot IV*

Al igual que con la U-Pot III, se llevó a cabo una caracterización del campo ultrasónico que se generaba mediante medidas calorimétricas, presión acústica, erosión de papel de aluminio y generación de radicales, a distintas temperaturas y presiones. Así mismo, se evaluó su funcionamiento respecto a la posible mejora de la transferencia de masa y energía en el cocinado de alimentos.

#### 3.7.1.1. Calorimetría

Para determinar la intensidad del campo ultrasónico mediante calorimetría, se registró la temperatura del agua, desde temperatura ambiente ( $25,1 \pm 0,5$  °C) hasta 20 min de funcionamiento del sistema, en protocolos 2T y 6T, a presión P0 (ambiente), P1 (0,05 MPa) y P2 (0,09 MPa). En los casos en los que se incrementó la presión por encima de la presión ambiente, ésta se aumentó mediante inyección de nitrógeno seco. Con objeto de cubrir los transductores, en este caso se trabajó con un volumen de 1800 ml de agua. Como se aprecia en la Figura 3.50, el incremento de temperatura tras 20 min de funcionamiento fue mayor para el protocolo 6T que para el protocolo 2T, independientemente de la presión. En cuanto a la influencia de la presión, con el protocolo de ultrasonidos 6T el incremento de temperatura fue menor al aumentar la presión de forma  $P0 > P1 > P2$ . Sin embargo, con 2T, el incremento disminuyó con la presión, siendo escasas las diferencias entre P1 y P2. A diferencia de la U-Pot III, en la que el incremento de la temperatura fue lineal desde que se aplicaron los ultrasonidos, en este caso, hubo una pequeña fase de retraso hasta que comenzó a aumentar la temperatura. Esto podría explicarse por el mayor peso del recipiente (3 kg) y por la posible amortiguación de la vibración de los transductores, debido a la goma aislante eléctrica colocada entre el transductor y la placa. Por tanto, en los cálculos energéticos se consideró únicamente el tramo lineal de las rampas de calentamiento (Fig. 3.50).



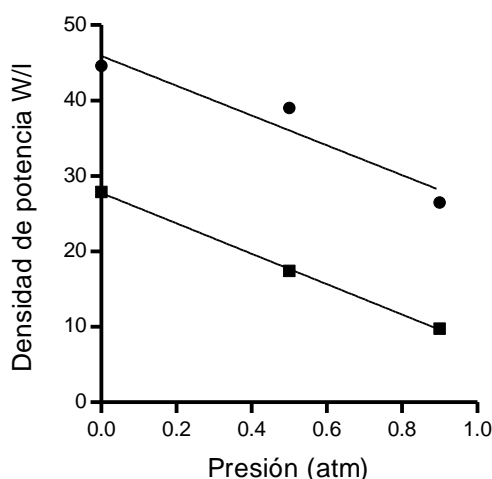
**Figura 3.50.** Incremento de la temperatura del agua ( $^{\circ}\text{C}$ ) medido durante la aplicación de ultrasonidos en la U-Pot IV, en protocolo 2T (líneas continuas) y 6T (líneas discontinuas), a presión ambiente (verde), P1 (azul) y P2 (rojo).

Realizando unos cálculos similares a los de la U-Pot III, se construyó la Tabla 3.7. En la U-Pot III, a presión ambiente (P0) la energía total transferida al sistema fue de 36,1 kJ en el caso del protocolo 2T y prácticamente el doble en el caso de 6T, (72,2 kJ). Se obtuvo un valor similar para la U-Pot IV en el protocolo 2T (35,3 kJ), sin embargo, para el 6T (101,0 kJ) fue un 40 % mayor respecto al de la U-Pot III, posiblemente debido a que el recipiente era de mayor peso y de paredes más gruesas. Al introducir presión en el sistema, con P1 y P2 se redujo la energía absorbida por el medio aproximadamente un 38 y un 65%, respectivamente, en el caso de 2T. Aplicando el protocolo 6T, la disminución de Q (kJ) fue menor, de un 12 % con P1 y un 52 % con P2. A partir de los registros efectuados se calculó un consumo medio de la U-Pot IV de 77,4 W funcionando con el protocolo 2T y de 165,4 W funcionando con el protocolo 6T, menores que en la U-Pot III (187 W para 2T y 240 W para 6T), posiblemente a causa de la nueva configuración del sistema de control de las placas generadoras de ultrasonidos. Tomando este valor como 100 %, el rendimiento de la U-Pot IV sería del 77 % con el protocolo 2T y del 58 % con el protocolo 6T, a presión atmosférica. Estos rendimientos se sitúan notablemente por encima de los calculados para la U-Pot III, de 16 y 18 % respectivamente, y más próximos a los valores de eficiencia energética documentados en la literatura (Al-Juboori *et al.*, 2015; Löning *et al.*, 2002).

**Tabla 3.7.** Energía total absorbida por el sistema (kJ), potencia transferida (W) al agua y al recipiente y rendimiento calculado a partir de los datos de calorimetría y el consumo del equipo U-Pot IV en protocolo de ultrasonidos 2T y 6T y con posiciones de la olla P0, P1 y P2, correspondientes a presiones de 0, 0,05 y 0,09 MPa.

	<i>Protocolo 2T</i>				<i>Protocolo 6T</i>			
	Q (kJ)	P <sub>a</sub> (W)	P <sub>r</sub> (W)	η (%)	Q (kJ)	P <sub>cal</sub> (W)	P <sub>r</sub> (W)	η (%)
P0	36,1	50,2	10,0	77,7	72,2	80,3	16,0	58,2
P1	22,6	31,4	6,5	48,6	63,2	70,2	14,0	51,0
P2	12,6	17,6	3,5	27,2	34,3	47,7	9,5	34,6

La densidad de potencia suministrada al agua varió entre los 27,9 W/l para el protocolo 2T a 44,5 W/l para el 6T a presión ambiente, valores similares en el caso del 2T y algo superiores en el 6T a la U-Pot III. Como se ha indicado, la aplicación de presión produjo una reducción en el calor transferido, disminuyendo linealmente con la presión como se refleja en la Figura 3.51. Esta variación del efecto de los ultrasonidos con la presión concuerda con los resultados previamente descritos en la literatura, obteniéndose ecuaciones similares a las ya indicadas en la Introducción de este Tesis Doctoral en el caso de la inactivación microbiana para un rango similar de presiones.

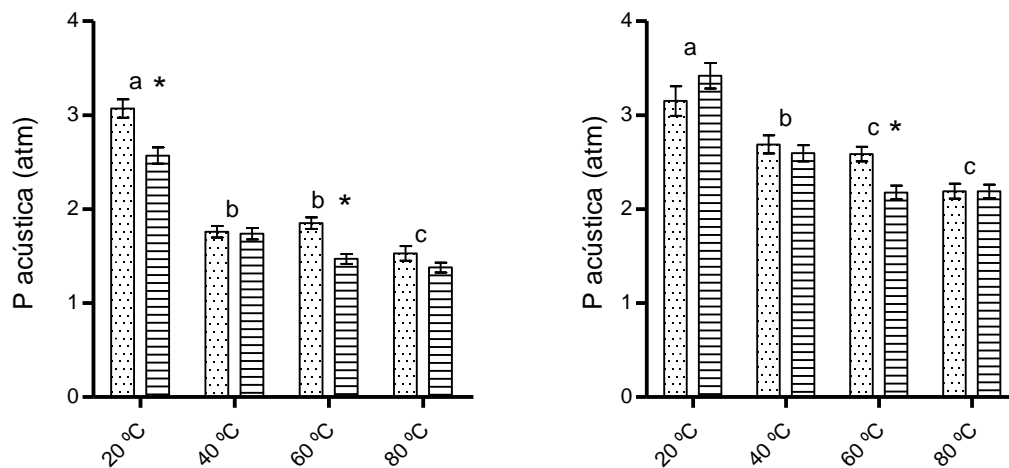


**Figura 3.51.** Relación entre la densidad de potencia transferida al agua y la presión ejercida al aplicar ultrasonidos en el protocolo 2T (■) y 6T (●) con la U-Pot IV al variar la presión.

### 3.7.1.2. Presión acústica.

Debido a que, en estudios previos y sobre todo en el caso de la U-Pot III, no se encontraron diferencias significativas en función de la posición de medida en el mapeo de la presión acústica, en la U-Pot IV se escogieron dos únicos puntos de medida: P7 y P14 (Fig. 3.52). Estos puntos se situarían en el centro del recipiente, P7 a 2 cm de la superficie del agua y P14 a 2 cm del fondo. El volumen de agua dispuesto fue de 1800 ml y, como en el modelo de olla anterior, se estudió la influencia de la temperatura, a 20°, 40°, 60° y 80 °C, aplicando los ultrasonidos en protocolo 2T y 6T. Como se observa en la Figura 3.52, las presiones acústicas medias fueron superiores al aplicar el protocolo 6T (3,4 atm) que el protocolo 2T (2,8 atm), de acuerdo con lo observado en la U-Pot III; sin embargo, en aquella las presiones al aplicar el protocolo 6T fueron mayores (5,2 atm). En este prototipo, también se observó un campo ultrasónico uniforme, con variaciones de presión inferiores a 1 atm entre los distintos puntos medidos.

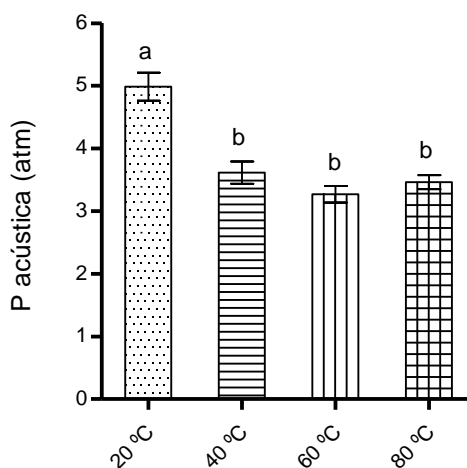
En cuanto al efecto de la temperatura del agua, en general, por encima de la temperatura ambiente y en el rango de estudio, se produjo una disminución de la presión acústica estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ). El aumento de la temperatura, de 20 °C a 40°, 60° y 80 °C, supuso un descenso medio de la presión acústica del 36, 40 y 47 % para el protocolo 2T y del 20, 28 y 34 % para el protocolo 6T, respectivamente. Esta disminución de la intensidad ultrasónica fue similar a la medida en la U-Pot III en la que, para el protocolo 2T, las reducciones de presión acústica fueron del 38 % a 40 °C, 43 % a 60 °C y 34 % a 80 °C. Como ya se mencionó, debido a las características del hidrófono, no pudieron realizarse medidas a temperaturas superiores a 80 °C, sin embargo, cabría esperar un descenso de la presión acústica con el incremento de la temperatura. Por la misma razón, tampoco se pudo estudiar el efecto de la presión.



**Figura 3.52.** Presión acústica media medida en los puntos P7 (puntos) y P14 (rayas) en la U-Pot IV funcionando en protocolo 2T (izquierda) y 6T (derecha), a distintas temperaturas para un volumen de agua de 1800 ml. Las letras distintas indican diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre las medias de las distintas temperaturas; los asteriscos indican diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre los puntos P7 y P14 para una misma temperatura.

Con el objetivo de comprobar la influencia de la temperatura en la presión acústica en un equipo comercial y comparar con la U-Pot, se utilizó un baño de ultrasonidos de 4 l de capacidad, con control de temperatura y tres transductores (40 kHz, 150 W). Se registró la presión acústica en 6 puntos diferentes a 20°, 40°, 60° y 80 °C. Según los resultados (Fig. 3.52), el efecto de la temperatura observado en el baño comercial fue muy parecido al hallado en U-Pot III y U-Pot IV. El aumento de 20 °C a 40 °C redujo significativamente ( $p < 0,05$ ) la presión acústica aproximadamente un 30 %, manteniéndose el valor medio a los 60° y 80 °C.



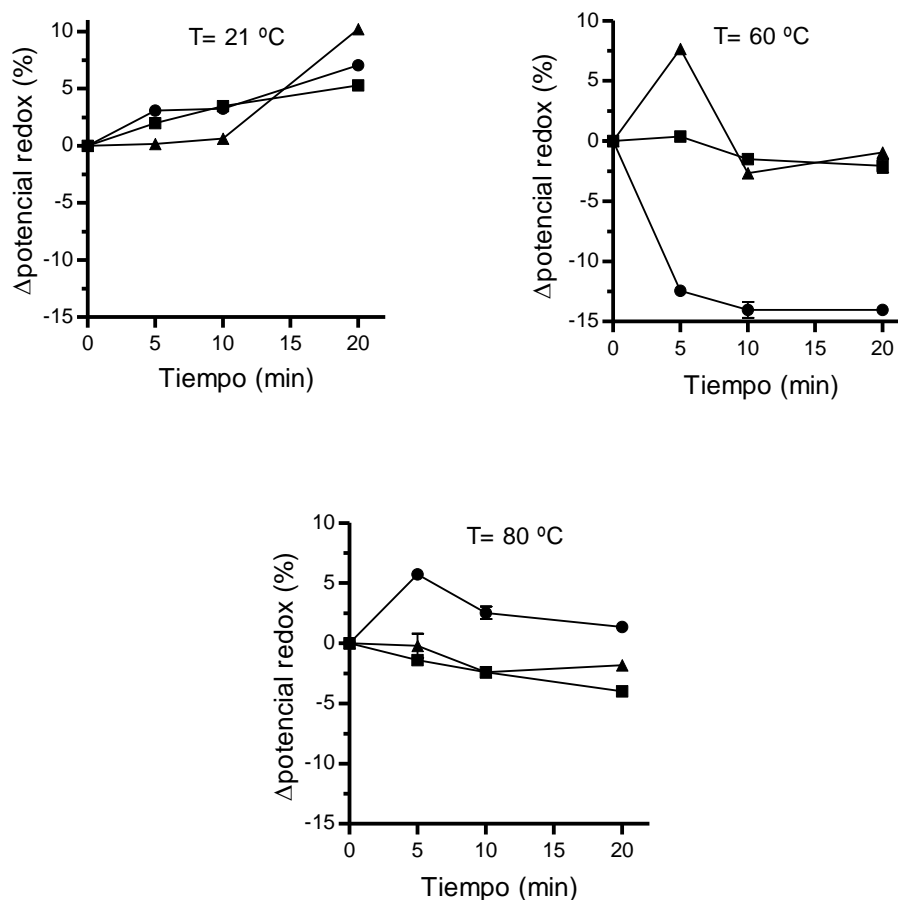


**Figura 3.53.** Presión acústica medida para el baño comercial de tres transductores (40 kHz, 150 W), a distintas temperaturas, para un volumen de agua de 4 l. Letras distintas indican diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre las medias de las distintas temperaturas.

### 3.7.1.3. Medida de los efectos sonoquímicos: potencial redox

Los efectos químicos de la cavitación transitoria, que se manifiestan con la producción de radicales libres (Gong y Hart, 1998), pueden ser evaluados mediante la medida del potencial redox. En la Figura 3.54, se muestra la evolución del potencial redox, expresado como incremento en porcentaje, con el tiempo de aplicación ultrasonidos en el protocolo 2T, a presiones P0 (atmosférica), P1 (0,05 MPa) y P2 (0,09 MPa) y a temperatura ambiente, 60° y 80 °C. A temperatura ambiente, se observó un incremento en el potencial redox con el tiempo de tratamiento, tanto a presión atmosférica (en este caso, la variación fue algo mayor que en la U-Pot III) como con sobre presión de 0,05 y 0,09 MPa. Valores de potencial redox positivos indican un ambiente oxidante. Sin embargo, a 60 °C y 80 °C, no se observó una evolución clara con el tiempo, obteniéndose valores negativos, indicativos de un entorno reductor. Es posible que, al aumentar la temperatura, la vida media de los radicales formados se reduzca. Como se ha indicado anteriormente, se ha descrito en la literatura que a presión ambiente y a baja frecuencia ultrasónica (<100 Hz), la formación de radicales desciende a partir de los 40 °C y, a alta frecuencia (>MHz), se observa un máximo en torno a los 30 °C, según la potencia ultrasónica aplicada (Entezari & Kruus, 1996). Sería interesante haber evaluado el efecto con la técnica del triyoduro para comparar resultados. En cualquier caso, los resultados indican que la aplicación de ultrasonidos y temperatura reducen la posibilidad de formación de radicales libres, según se mide con esta técnica. Raso (1995), Pagán (1998) y Mañas (1999) tampoco detectaron la formación de radicales cuando aplicaron

ultrasonidos con una sonda (20 kHz, 750 W) a temperaturas por encima de los 50 °C y presiones de hasta 0,2 MPa.

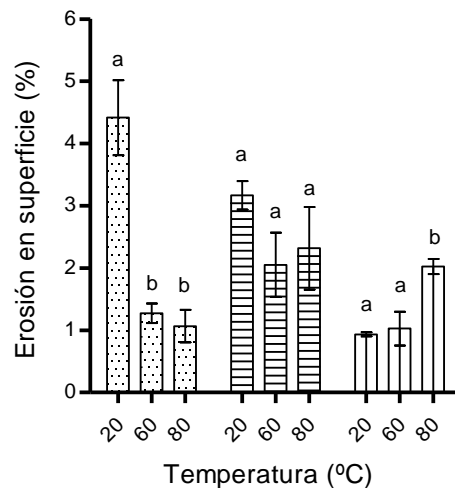


**Figura 3.54.** Variación del potencial redox con el tiempo de sonicación en la U-Pot IV aplicando el protocolo 2T a presiones P0 (●), P1 (■) y P2 (▲) y temperaturas de 21 °C, 60 °C y 80 °C.

#### 3.7.1.4. Medida de la erosión con papel de aluminio

En la U-Pot III, se dio un fenómeno de oxidación intenso del papel de aluminio que impidió evaluar mediante la pérdida de peso la influencia de la temperatura a partir de 70 °C en la intensidad de cavitación. En la U-Pot II, este efecto sobre el aluminio no se observó en el rango de temperatura de 20° a 60 °C. Sin embargo, sí se produjo a temperaturas de 80° y 90 °C, pero en menor grado que en la U-Pot III, probablemente debido a un mejor aislamiento de los transductores, gracias a la capa de Liquid Tape. Por tanto, en este caso se estudiaron los efectos físicos de la cavitación mediante análisis de imagen. Se emplearon láminas de 10 x 8 cm que se dispusieron en el centro y en el fondo del recipiente con 1800 ml de agua y se aplicaron ultrasonidos en el protocolo 2T durante

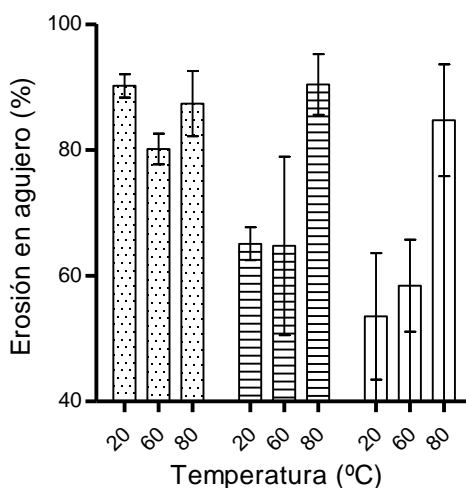
5 min, a las distintas temperaturas y presiones. Como se aprecia en la Figura 3.55, con el protocolo 2T a presión P0, la erosión disminuyó un 76 % al incrementar la temperatura de 20° a 60 °C. No se observó diferencias significativas entre la erosión a 60° y 80 °C ( $p>0,05$ ). A temperatura ambiente, al introducir 0,05 MPa de presión, la erosión solo se vio reducida un 28 %; sin embargo, con 0,09 MPa la reducción fue del 79 % respecto a P0. En el efecto combinado de temperatura y presión, se observó un mayor efecto erosivo de la cavitación. La aplicación de sobrepresión aumentó la erosión del papel de aluminio a 80 °C, en un 52 % con 0,05 MPa y en un 45 % con 0,09 MPa con respecto a P0. Es decir, estos resultados indicarían que la aplicación de ultrasonidos bajo presión resultaría de interés, pues la menor cavitación observada al aumentar la temperatura sería compensada con el incremento de la presión.



**Figura 3.55.** Porcentaje de superficie erosionada de las láminas de papel de aluminio tras 5 min de sonicación a temperaturas de 20°, 60° y 80 °C y presión atmosférica (P0) (barras de puntos) y sobre presiones de 0,05 (P1) (rayas horizontales) y 0,09 MPa (P2) (rayas verticales), en la U-Pot IV funcionando en protocolo 2T. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas entre los datos para una misma presión ( $p<0,05$ ).

Aunque para la erosión total se computaron conjuntamente, el análisis de imagen de los papeles permitió discriminar entre dos tipos de cavitación o de efectos de la cavitación: uno más intenso, que causaría la pérdida de masa de la lámina con la formación de agujero, y otro más leve, que daría lugar a la formación de marcas o depresiones. En la Figura 3.56, se muestran los porcentajes de erosión con formación de agujero respecto a la superficie total erosionada. De estos datos se concluye que los efectos físicos de la cavitación fueron más importantes a presión ambiente que al aplicar presión externa. Aun así, es destacable que se obtuvo pérdida de aluminio a todas las

temperaturas y presiones de estudio. El aumento de la erosión a 80 °C respecto a 20° y 60 °C, a P1 y P2, podría ser debido a las corrientes de convección generadas en el seno del agua. De esta forma, las láminas de aluminio se moverían más, acercándose a las zonas próximas a los transductores provocando mayor pérdida de aluminio que en los otros casos. Este aspecto sería positivo en la aplicación de los ultrasonidos en el cocinado de alimentos.



**Figura 3.56.** Porcentaje de superficie erosionada con pérdida de aluminio y formación de agujero calculada a partir de los datos de la Figura 3.55.

Cuando se aplicaron los ultrasonidos con el protocolo 6T, los resultados fueron similares a los de 2T (datos no mostrados). El efecto de la presión fue el mismo que en 2T. Se redujo la intensidad de cavitación, pero en menor medida ya que se redujo el tiempo de tratamiento a 1 min, suficiente para apreciar la erosión por diferencia de peso evitando la formación del óxido en el papel. Se midió una disminución de la pérdida de peso de un 11% con P1 y un 32 % con P2 comparado con P0. Al aumentar la temperatura, también se observó menor erosión que a 20 °C (aproximadamente una reducción del 63 %), reflejo de una reducción de la intensidad de cavitación a 60 °C y 80 °C.

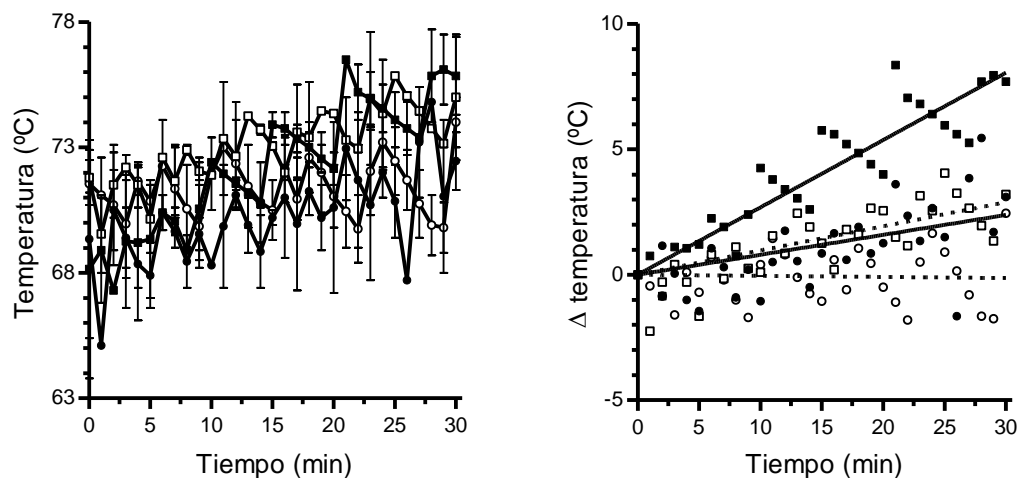
En conclusión, los resultados de la caracterización de la U-Pot IV confirmaron el interés de aplicar ultrasonidos a sobrepresión y elevadas temperaturas. Por tanto, el siguiente paso fue estudiar las posibles ventajas del prototipo desarrollado en la mejora de la transferencia de masa y de energía o de ambas en el cocinado de alimentos en condiciones de sobrepresión, aspecto nunca antes investigado. A continuación, se presentan unos resultados preliminares realizados en esta línea y, en un capítulo posterior

(capítulo 6), se evaluará con más detalle las posibles ventajas del cocinado asistido por ultrasonidos a temperaturas por encima de los 100 °C.

### *3.7.2. Evaluación del efecto de la aplicación de ultrasonidos con el prototipo U-Pot IV en la transferencia de masa y energía en el cocinado de alimentos*

Al igual que con el prototipo U-Pot III, se realizaron unas pruebas para evaluar el funcionamiento de los ultrasonidos durante el calentamiento de alimentos en condiciones de sobrepresión, en este caso, tanto por encima como por debajo de los 100 °C. Como en prototipos anteriores, se midió la evolución de la temperatura en el calentamiento de cilindros de patata de 2 x 2 cm ( $6,7 \pm 0,1$  g). Los cilindros se localizaron en el centro del recipiente que contenía 1800 ml de agua, previamente calentada a 70 °C y 121 °C. En el caso de 70 °C, se estudió el efecto de la aplicación de ultrasonidos con el protocolo 2T, generando una sobrepresión de 0,1 MPa de presión relativa mediante la inyección de nitrógeno seco. Para evitar diferencias, se introducían los cilindros de patata en el agua una vez esta alcanzaba los 70 °C, se cerraba la olla y se inyectaba o no nitrógeno seco hasta la presión de trabajo. En el caso de 121 °C, se calentó el agua hasta los 100 °C, momento en el que se introdujo el cilindro de patata en el agua, se cerró la olla y se dejó que aumentara la temperatura hasta que alcanzó 0,1 MPa de presión manométrica, sin o con aplicación de ultrasonidos con el protocolo 2T desde el momento en el que se cerró la olla. Las presiones que se indican en esta parte son ligeramente superiores a las que se presentarán en capítulos posteriores ya que, en este caso se hicieron con un primer modelo de olla a presión, que en su posición 2 permitía alcanzar una presión de 0,1 MPa en lugar de los 0,09 del prototipo final.

La Figura 3.57 izquierda muestra la evolución de la temperatura del agua a lo largo de los 30 minutos de calentamiento, mientras que la Figura 3.57 derecha corresponde al incremento de temperatura respecto a la inicial. La placa de inducción mantuvo aproximadamente constante la temperatura durante todo el ensayo cuando no se aplicó ni ultrasonidos ni sobrepresión. Sin embargo, a los 30 minutos, la temperatura del agua aumentó alrededor de 3 °C cuando se utilizó sobrepresión o ultrasonidos, y hasta 8 °C cuando se aplicaron los ultrasonidos a sobrepresión, respecto al control.

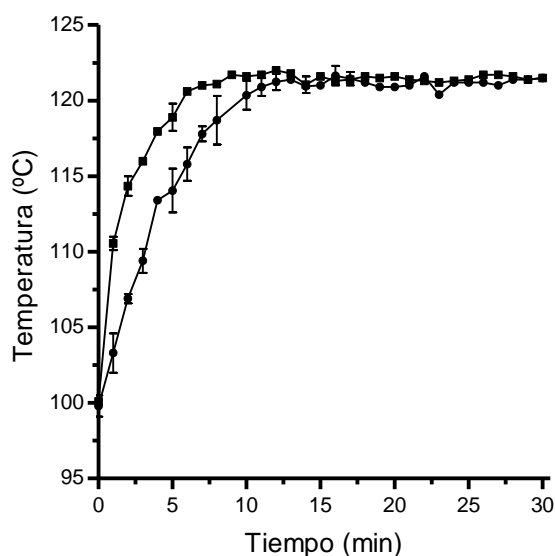


**Figura 3.57.** Evolución (izquierda) e incremento (derecha) de la temperatura del agua de calentamiento (70 °C como referencia) sin (O, ●) y con (□, ■) ultrasonidos en el protocolo 2T, sin (O, □, línea discontinua) y con (●, ■, línea continua) sobrepresión 0,1 MPa en la U-Pot IV.

Se empleó la placa de inducción con control de temperatura, la cual aplica más o menos potencia calorífica según la temperatura que un sensor de infrarrojos detecta en la superficie de la olla. La mayor temperatura del agua al aumentar la presión se debería a la menor evaporación de agua, por lo que se requeriría menos calor latente para el cambio de estado. En el caso de la aplicación de los ultrasonidos sin sobrepresión, el calor aportado por estos, según los datos mostrados en la Figura 3.50 y en la Tabla 3.7 (36,1 kJ), sería suficiente para justificar el aumento de la temperatura del agua. Finalmente, cuando se aplicaron los ultrasonidos a sobrepresión, se registró un incremento de temperatura superior (8,0 °C tras 30 min) al que le correspondería teóricamente por el aporte calórico de los ultrasonidos. Esta diferencia fue incluso mayor que la suma de los incrementos observados al aplicar individualmente la presión (3,1 °C tras 30 min.) y ultrasonidos (3,2 °C tras 30 min.). Esta mejora en la transferencia de calor aportado por la placa de inducción, se debería en parte a los efectos individuales ya descritos, sobre todo la mayor formación y condensación de vapor de agua al aplicar ultrasonidos y a una mejor convección. Además, aparentemente, los ultrasonidos y la presión actuaron de forma sinérgica en el calentamiento. En este sentido, se midieron los vatios consumidos por la placa de inducción sin y con aplicación de ultrasonidos 2T, registrándose consumos de alrededor de un 2% menores con ultrasonidos con potencias de inducción de entre el

5 (260 W) y 7 (490 W); sin embargo, a la máxima potencia (posición 9, 1400 W), no hubo diferencias.

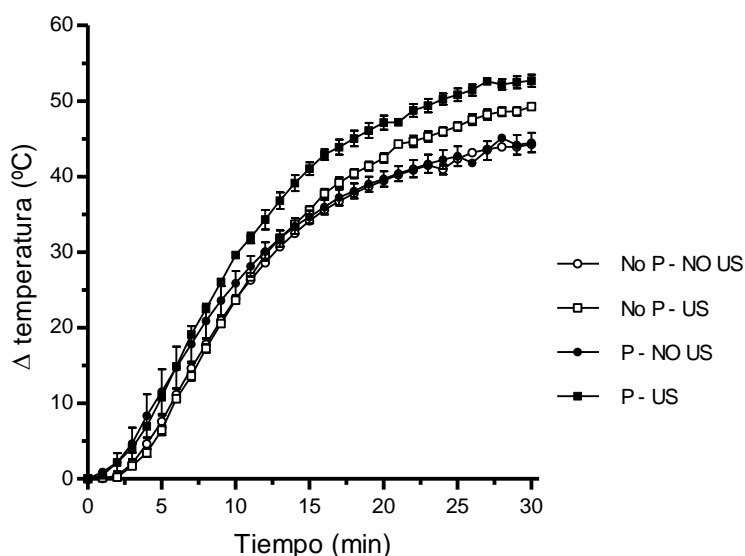
En el caso de la aplicación de los ultrasonidos a temperaturas superiores a 100 °C, la Figura 3.58 muestra las curvas de calentamiento del agua a 0,1 MPa de presión, sin y con ultrasonidos. Como se observa, la aplicación de ultrasonidos aumentaría la velocidad de calentamiento del agua frente sistema tradicional, alcanzándose incrementos de 7 a 10 °C durante los 5 primeros min de calentamiento. Así, por ejemplo, en el calentamiento tradicional, se alcanzaron 121 °C tras 12 minutos de calentamiento mientras que, al aplicar los ultrasonidos, el tiempo necesario fue de 6 minutos. Es decir, de nuevo los ultrasonidos estarían teniendo un efecto sinérgico con la presión, pues el calor que aportan estos no justifica las diferencias de temperatura observadas. Como anteriormente, una mejora en la convección del agua, pero sobre todo una mayor formación y condensación de vapor de agua explicarían esta mayor velocidad de calentamiento del agua de cocinado.



**Figura 3.58.** Evolución de la temperatura del agua de calentamiento a partir de 100 °C y 0,1 MPa de presión, sin (●) y con ultrasonidos en el protocolo 2T (■) en la U-Pot IV.

Las Figuras 3.59 y 3.60 muestran los incrementos de temperatura registrados en el interior de los cilindros de la patata correspondientes a las curvas de calentamiento del agua mostradas en las Figuras 3.57 (70 °C) y 3.58 (>100 °C). En el caso de los experimentos a 70 °C, se incluyen también las curvas de penetración de calor de los cilindros, evaluando el efecto de la presión y/o ultrasonidos. Como se observa, la aplicación de ultrasonidos durante el calentamiento permitió mayores velocidades de

calentamiento, siendo mayor esa velocidad cuando se presurizó el sistema. La mayor velocidad al aplicar ultrasonidos podría ser debida a que la temperatura del agua era superior, por lo que la penetración de calor sería mayor. Sin embargo, además de esta circunstancia, los ultrasonidos estarían mejorando la transferencia de calor. Como se observa en la Figura 3.57, el incremento de temperatura del agua al calentar con ultrasonidos y sin sobrepresión fue similar a cuando no se aplicaron en condiciones de sobrepresión, pero la temperatura en el interior del cilindro fue superior cuando se aplicaron los ultrasonidos (Fig. 3.59). Independientemente del mecanismo, para conseguir, por ejemplo, un incremento de 40 °C en el interior del cilindro de patata con un cocinado tradicional se requeriría 21 minutos; para alcanzar esa temperatura, la aplicación de ultrasonidos, a presión ambiente o con sobrepresión, permitió reducir el tiempo a 18 y 14,5 minutos, un 18 y un 34%, respectivamente. Por tanto, la utilización de ultrasonidos, sobre todo con presión, permitiría acortar los tiempos de cocinado por la mayor velocidad de de calor en el interior del alimento. Este es un aspecto que se estudiará con más detalle en los siguientes capítulos.



**Figura 3.59.** Incremento de la temperatura en el interior de cilindros de patata sumergidos en agua a 70 °C, según se muestra en la Figura 3.57, sin (○, ●) y con (□, ■) ultrasonidos en el protocolo 2T, sin (○, □) y con (●, ■) sobrepresión de 0,1 MPa en la U-Pot IV.

Con el fin de evidenciar con mayor precisión el posible efecto de los ultrasonidos en la penetración de calor, las curvas mostradas en la Figura 3.59 se describieron con la ecuación de Ball y Olson (Mafart, 1994) (Ecuación 3.11 y 3.12), modificada específicamente para el calentamiento de alimentos por Condón-Abanto *et al.* (2018):



$$\text{Log } \theta = \frac{1}{f_h} \times \text{Log } j \tag{Ecuación 3.11}$$

$$\theta = \frac{T_{cook} - T_0}{T_{cook} - T_t} \tag{Ecuación 3.12}$$

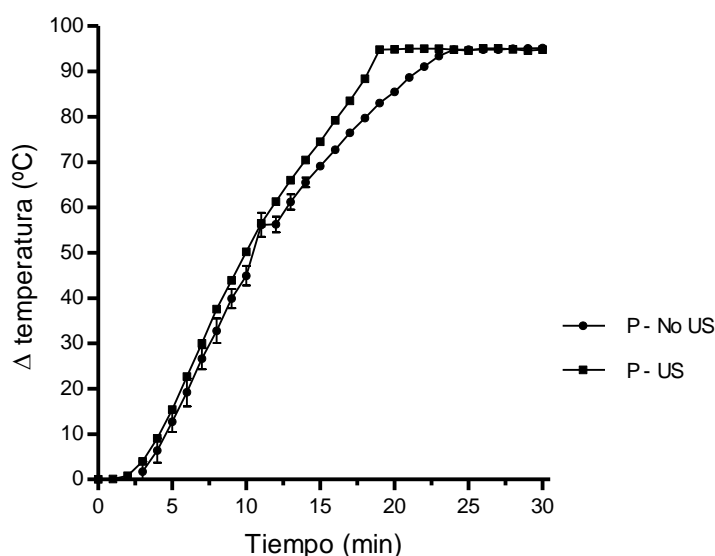
donde  $f_h$  define la tasa máxima de aumento de temperatura (adimensional),  $j$  la fase de retardo de la penetración de calor (adimensional),  $T_{cook}$  es la temperatura de cocinado (° C),  $T_0$  es la temperatura inicial de la patata (° C) y  $T_t$  es la temperatura alcanzada en el centro del cilindro a lo largo del tiempo ( $t$ ) durante el calentamiento (°C). En este caso, se ha considerado como temperatura de cocinado en cada caso, las mostradas en cada momento del mismo y que se muestran en la Figura 3.59. La Tabla 3.8 muestra los valores obtenidos tras dicho ajuste por el procedimiento de mínimos cuadrados, utilizando la macro *Solver* del paquete informático Excel. La tabla también incluye los parámetros  $R^2$  y ECM (Error Cuadrático Medio) calculados según describe Buzrul y Alpas (2004) para mostrar la bondad de los ajustes. Como se observa, los valores  $j$  fueron similares para todos los calentamientos (no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos); sin embargo, el valor  $f_h$  fue significativamente menor cuando se aplicaron los ultrasonidos bajo presión. Se puede deducir que, independientemente del aumento de temperatura, los ultrasonidos estarían aumentando la velocidad de penetración de calor en los cilindros de patata en un 26% (cuanto menor es el parámetro  $f_h$ , más rápida es la velocidad de penetración de calor).

**Tabla 3.8.** Valores para los parámetros  $f_h$  y  $j$  de la ecuación de Ball y Olson obtenidos tras el ajuste de la ecuación a las gráficas de la Figura 61. El asterisco indica diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos ( $p < 0,05$ ).

	No P – NO US	No P – US	P – No US	P – US
$f_h$	20,17 (0,06)	21,14 (0,33)	19,36 (1,76)	15,94 (0,13)*
$j$	1,072 (0,007)	1,074 (0,012)	1,057 (0,015)	1,077 (0,005)
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99
ECM	1,65	1,41	1,40	3,02

En el caso de la aplicación de los ultrasonidos a temperaturas por encima de los 100 °C, la Figura 3.60 muestra las curvas de calentamiento (expresado en incremento de

temperatura) de cilindros de patata, calentada sin y con ultrasonidos. De nuevo, se observa que, al aplicar ultrasonidos, la temperatura de cocinado (121°C) en el interior de los cilindros se alcanzó en menos tiempo que cuando estos no se utilizaron, reduciendo el tiempo de calentamiento en un 21 % (5 min).



**Figura 3.60.** Evolución de la temperatura en el interior de cilindros de patata sumergidos en agua por encima de 100 °C, según se muestra en la Figura 3.58, sin (●) y con (■) ultrasonidos en el protocolo 2T en la U-Pot IV.

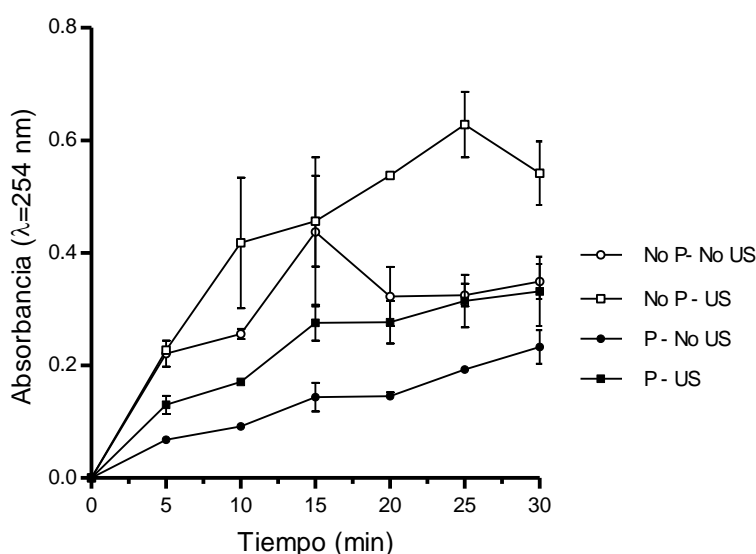
De forma análoga a cuando se cocinó por debajo de los 100 °C, la descripción de las curvas de calentamiento mediante las ecuaciones de Ball y Olson (Tabla 3.9) permitió cuantificar una mayor velocidad de calentamiento (un 22%) al obtenerse valores menores de  $f_h$  aplicando ultrasonidos.

**Tabla 3.9.** Valores para los parámetros  $f_h$  y  $j$  de la ecuación de Ball y Olson obtenidos tras el ajuste de la ecuación a las gráficas de la Figura 62. El asterisco indica diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos ( $p < 0,05$ ).

	<i>no US</i>	<i>US</i>
$f_h$	20,60 (0,63)	16,83 (0,54)*
$j$	1,103 (0,009)	1,109 (0,027)
$R^2$	0,98	0,98
$ECM$	4,82	5,09

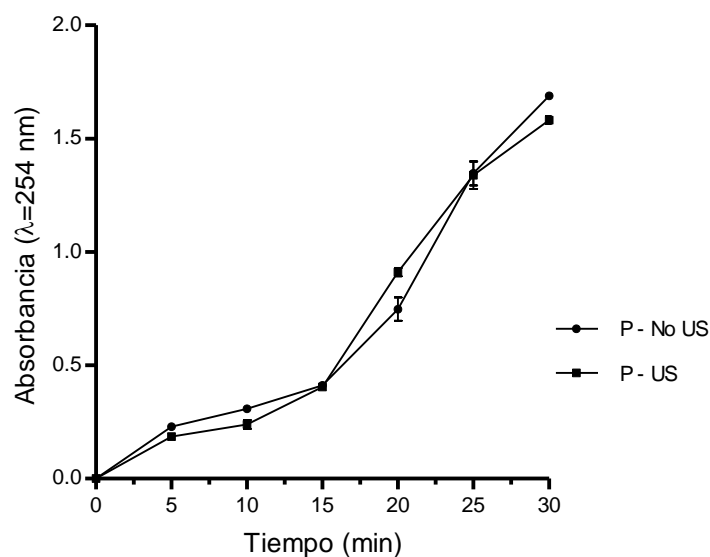
Según estos resultados, la utilización de ultrasonidos conjuntamente con presión, tanto por debajo como por encima de 100 °C, permitían incrementar la velocidad de transferencia de calor en el alimento, lo que se tradujo en mayores velocidades de calentamiento. Este es un aspecto que se evaluará con más detalle en el capítulo sobre el cocinado de garbanzos aplicando ultrasonidos a sobrepresión y temperaturas por encima de los 100 °C.

Por último, se estudió la evolución de la absorbancia a 254 nm. En general, los compuestos orgánicos aromáticos y con dobles enlaces absorben en la región del ultravioleta, entre los 200 y 350 nm, especialmente a los 254 nm. Por ello, se utiliza como medida de la presencia de sustancias orgánicas en el agua (Jaffrezic-Renault, 2010; Rodríguez Vidal, 2015). Las Figuras 3.61 y 3.62 muestran los resultados obtenidos correspondientes a los cocinados a 70 °C y por encima de 100 °C, respectivamente. A 70 °C, la aplicación de ultrasonidos permitió obtener mayores valores de absorbancia para un mismo tiempo de tratamiento, independientemente de la aplicación de presión o no. Es decir, el uso de ultrasonidos estaría mejorando la transferencia de masa. No obstante, esta mejora se vio afectada al aplicar presión. A diferencia de lo que sucedió con la temperatura del agua o de la patata, la aplicación de ultrasonidos y presión combinados no incrementó la extracción respecto a cuándo se aplicaron por separado. En este caso, el uso de presión redujo la liberación de compuestos que modifican la absorbancia del agua.



**Figura 3.61.** Evolución de la absorbancia a 254 nm del agua durante el cocinado de cilindros de patata a 70 °C, correspondientes a las Figuras 3.57 y 3.59, sin (○, ●) y con (□, ■) ultrasonidos en el protocolo 2T, sin (○,□) y con (●, ■) sobrepresión de 1 atm en la U-Pot IV.

Cuando se aplicaron los ultrasonidos a temperaturas por encima de los 100 °C, si bien estos aumentaron la velocidad de calentamiento de los cilindros de patata, no se observaron diferencias estadísticamente significativas en los valores de absorbancia. Es decir, en este caso concreto, los ultrasonidos no estarían mostrando ningún efecto. Este es un aspecto que se evaluará con más detalle en el capítulo 6.



**Figura 3.62.** Evolución de la absorbancia a 254 nm del agua durante el cocinado de cilindros de patata por encima de 100 °C y 0,1 MPa de presión, correspondientes a las Figuras 3.58 y 3.60, al aplicar (■) o no (●) ultrasonidos en el protocolo 2T con la U-Pot IV

### 3.8. Conclusiones

Se ha desarrollado un prototipo de recipiente, denominado U-Pot, que permite la aplicación de ultrasonidos durante el calentamiento con una placa de inducción doméstica. Este prototipo posibilita el estudio del potencial de los ultrasonidos en el cocinado de alimentos sin o con presión, incluso a temperaturas superiores a 100 °C. A partir de los resultados de las pruebas preliminares del prototipo se deduce que el cocinado asistido por ultrasonidos podría mejorar los fenómenos de transferencia de masa y energía. Estos aspectos serán abordados y estudiados más profundamente en los siguientes capítulos.

## 4. Cocinado de pasta asistido con ultrasonidos



#### 4.1. Introducción

La pasta es un alimento ampliamente consumido en todo el mundo debido a que posee varios atributos muy valorados por los consumidores entre los que destacan su larga vida útil, su buena calidad nutricional, su gran variedad de presentaciones, pero sobre todo su facilidad y rapidez de preparación y su bajo coste (Pagani y Marti, 2016; Pollini *et al.*, 2016). La sémola de trigo durum (*Triticum durum*), es la de elección para la elaboración de la pasta ya que proporciona una mayor calidad tras el cocinado, una mayor resistencia al sobrecocinado, un color más amarillo y, además, al poseer un menor contenido de peroxidasa y polifenoloxidasas, permite obtener un producto más brillante (Dexter y D'Edigio, 2016). La elaboración de la pasta consta de tres etapas: la hidratación y amasado de la sémola para formar una pasta, la extrusión de la pasta para darle forma y la estabilización del producto por secado (Pollini *et al.*, 2016). El secado de la pasta es una fase crítica porque tiene un gran impacto en la textura y el sabor del producto final. Si las condiciones no son adecuadas, se producen grietas en la estructura de la pasta, reduciéndose su calidad tras el cocinado (West, 2013). Por otro lado, modifica el almidón, resultando los gránulos más rígidos y menos permeables y solubles (Cubbada *et al.*, 1988; Vansteelandt y Delcour, 1998).

La estructura de la pasta cocida se describe como una matriz compacta, en la que los gránulos de almidón, componente mayoritario, quedan embebidos en una red formada por las proteínas del gluten (Bonomi *et al.*, 2012; Cunin *et al.*, 1995). Esta estructura, que depende tanto de las propiedades de la materia prima como de las condiciones de procesado, es la responsable de las cualidades sensoriales y nutricionales de la pasta. La proporción de proteína y de almidón y sus propias características van a influir en la textura, pero también, las interacciones entre la matriz proteica y los gránulos. Si la adhesión entre las fases no es adecuada, repercutirá negativamente en la firmeza de la pasta (Scalon *et al.*, 2005; Vansteelandt y Delcour, 1998).

El contenido en proteína es un factor determinante en el cocinado y en la calidad de la pasta (Cubbada, 2007). En general, cuanto mayor sea el contenido en proteína, la pasta resultará menos pegajosa, más elástica y firme, además de que presentará un mejor comportamiento al sobrecocinado (Sissons, 2016). Por eso, en los últimos años, se está llevando a cabo la selección de las variedades de trigo durum con mayor contenido en proteína y gluten más resistente (Pagani y Marti, 2016). Además de la proteína, el

contenido en amilosa del almidón también contribuye a la firmeza de la pasta (Lafiandra *et al.*, 2016).

Además de las propias características de la pasta, su cocinado posterior influye decisivamente en las características finales del producto. Durante el cocinado de la pasta, tiene lugar una competición entre la coagulación de las proteínas y la gelatinización del almidón. Si prevalece el primer fenómeno, los gránulos de almidón quedan atrapados en la red proteica, proporcionando firmeza al alimento; si, por el contrario, los gránulos de almidón comienzan a hincharse y gelatinizar antes, las proteínas coagulan en masas discretas en lugar de formar una red continua, lo que propicia una pasta más blanda y adhesiva. Por tanto, son diversos los factores que condicionan la calidad final de la pasta cocinada (Resmini y Pagani 1983). La calidad de la pasta se relaciona con características sensoriales en gran medida relacionadas con la textura, como son una firmeza elevada, una baja adhesividad y unas pérdidas por cocinado reducidas (D'Edigio y Nardi, 1996). Estas características vienen definidas por una serie de eventos que se desarrollan, de forma más o menos simultánea, durante su cocción: progresiva solvatación de los biopolímeros, polimerización de proteínas, gelatinización del almidón, interacciones entre los biopolímeros, etc. (Bonomi *et al.*, 2012). Por tanto, una tecnología, como es el caso de los ultrasonidos, que actúe mejorando la transferencia de masa o energía podría resultar de interés en el cocinado de la pasta al influir en estos fenómenos que ocurren durante su cocción.

Los ultrasonidos son ampliamente utilizados en la mejora de diversos procesos como la extracción, el marinado o la deshidratación, gracias a su capacidad para incrementar la transferencia de masa. Así mismo, los ultrasonidos pueden incrementar entre 2 y 5 veces el coeficiente de transferencia de calor en experimentos con intercambiadores de calor, debido principalmente a los fenómenos de cavitación acústica, formación de corrientes y agitación local (Legay *et al.*, 2011). Debido a esta mejora potencial de la transferencia de masa y calor, el cocinado asistido con ultrasonidos podría reducir el consumo energético en la preparación de pasta. No obstante, los ultrasonidos de alta potencia pueden inducir modificaciones en la estructura y composición del almidón que podrían resultar de interés en el cocinado de pasta.

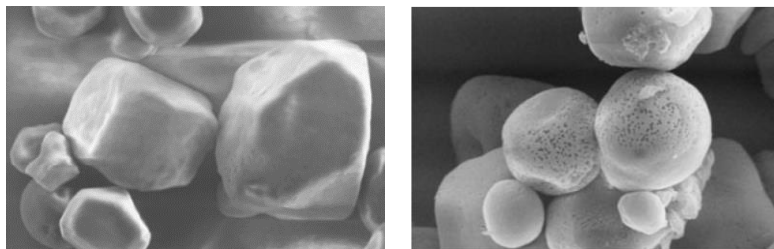
Existen varios estudios sobre el efecto de los ultrasonidos en el almidón. De hecho, los ultrasonidos se han utilizado como método de modificación del almidón, tanto en gránulos nativos en dispersión como en el almidón previamente gelatinizado. El almidón



tratado con ultrasonidos puede sufrir modificaciones estructurales y también de composición. Así, los ultrasonidos pueden producir la liberación de los residuos de proteína y lípidos integrantes de los gránulos de almidón, lo que facilitaría la acción de las enzimas y su hidrólisis (Chan *et al.*, 2010). Además, la cavitación acústica puede provocar la ruptura de las cadenas de almidón, tanto por acción de las fuerzas de cizalla como por la formación de radicales libres, lo que produciría el aumento del contenido en amilosa de almidones de maíz y patata, entre otros (Chan *et al.*, 2010; Srichuwong y Jane, 2007). El contenido en amilosa influye de forma importante en las propiedades físico-químicas y funcionales del almidón (Srichuwong y Jane, 2007). Así, por ejemplo, los almidones con bajo o nulo contenido en amilosa o almidones céreos, gelatinizan mejor y se usan como espesantes y estabilizantes en la industria alimentaria (Šárka y Dvořáček, 2017). Sin embargo, el menor contenido en amilosa se relaciona con una mayor hidrólisis enzimática y, en consecuencia, con una mayor digestibilidad y un mayor índice glucémico (Montignac, 2017). Por ello, los almidones ricos en amilosa (>50 %) se consideran un ingrediente de interés para incrementar el contenido de almidón resistente de distintos productos alimenticios (Zhong *et al.*, 2018).

Los efectos de los ultrasonidos están condicionados por múltiples factores como la frecuencia y potencia de los ultrasonidos, la temperatura de aplicación, el tiempo de tratamiento, así como naturaleza del almidón y concentración de la dispersión de almidón. Como se ha indicado, además de estos efectos estructurales, los ultrasonidos pueden provocar cambios morfológicos en los gránulos de almidón como la formación de poros, grietas y depresiones, que pueden ser observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) o de transmisión (TEM). El daño estructural que provocan los ultrasonidos generalmente se asocia con una mayor captación de agua y un aumento de la solubilidad, así como la reducción de la viscosidad, la temperatura ( $T_p$ ) y la entalpía de gelatinización. Estos efectos físico-químicos se atribuyen a una mejor penetración del agua y una mayor hidratación del almidón dañado (Sujka y Jamroz, 2013; Vansteelandt y Delcour, 1998; Zhu *et al.*, 2015). Gallant y Degrois (1972; 1974) realizaron algunos de los primeros trabajos de tratamiento de almidón con ultrasonidos. Observaron mediante SEM cómo al aplicar ultrasonidos (280 kHz, 15 W/cm<sup>2</sup>), aparecían unas depresiones o marcas de forma cónica en la superficie de los gránulos de almidón de patata. Este daño era más evidente al incrementar el tiempo de tratamiento, si bien al aumentar la concentración de almidón, era menos apreciable. Así mismo, Huang *et al.* (2007) trataron suspensiones de almidón

de maíz en agua destilada con pulsos de ultrasonidos (frecuencia no especificada, 500 W). Encontraron poros y canales en la superficie de los gránulos tratados con ultrasonidos (Fig. 4.1).



**Figura 4.1.** Micrografías SEM de gránulos de almidón de maíz nativos (a) y tratados con ultrasonidos (b) (Huang *et al.*, 2007).

Dependiendo de las condiciones experimentales, los ultrasonidos pueden provocar la ruptura de las cadenas de almidón. Sujka y Jamroz (2013) estudiaron el efecto de la aplicación de ultrasonidos (20 kHz, 170 W) durante 30 min en dispersiones de almidón de patata, maíz, trigo y arroz, en agua o etanol. En general, el tratamiento con ultrasonidos redujo el grado de polimerización del almidón, medido como absorción a 680 nm del complejo formado con yodo. El grado de despolimerización fue mayor para las dispersiones en agua que en etanol, lo que se explica por la mayor capacidad del agua para generar cavitación. Hallaron también fisuras y depresiones en la superficie de los gránulos de almidón, sobre todo en los almidones de patata y trigo en dispersión en agua.

Resultados similares fueron descritos por Zuo *et al.* (2012). Estudiaron la influencia de la potencia ultrasónica en el daño originado en el almidón. Trataron con ultrasonidos (20 kHz, 0-160 W) durante 30 min dispersiones de almidón de patata al 1%. Estos autores observaron que, a potencias ultrasónicas bajas, el porcentaje de daño apenas variaba, pero a partir de cierto umbral (80 W), aumentaba de forma significativa con la potencia. Por debajo de los 80 W, el daño superficial sólo aumentó de un 3,4 a un 10 %, sin embargo, a partir de los 80 W, la pendiente de la curva de daño frente a potencia se triplicó.

En cuanto a las propiedades funcionales, en general los almidones tratados en campo ultrasónico presentaron mayor capacidad de absorción de agua, solubilidad y mínima concentración de gelificación (LGC) mientras que disminuyó su viscosidad, en comparación con los almidones nativos. Zuo *et al.* (2009) no encontraron ruptura

---

molecular ni alteraciones morfológicas en los gránulos al tratar con ultrasonidos (0,11/0,18 W/cm<sup>2</sup>, 211 kHz) dispersiones de almidón de arroz céreo (bajo contenido en amilosa), a temperaturas de 20 a 70 °C y distintos tiempos. No obstante, la frecuencia ultrasónica utilizada fue más elevada y la potencia más baja que en otros trabajos. Cuando estos autores aplicaron ultrasonidos a temperatura próxima a la de gelatinización del almidón (63 °C) el tamaño de partícula resultó menor, debido posiblemente al aumento de la solubilidad. Además, se redujo la viscosidad de la dispersión respecto al almidón sólo tratado térmicamente. Es decir, según estos resultados la frecuencia y la potencia ultrasónicas, así como la temperatura de aplicación, condicionaron los efectos de los ultrasonidos: potencias bajas que no tendrían efecto a temperatura ambiente, serían suficientes para generar modificaciones a temperaturas más elevadas. Esto es un aspecto que puede resultar de interés a la hora de aplicar ultrasonidos a temperaturas elevadas como puede suceder en el cocinado de la pasta.

En general, el tratamiento térmico en exceso de agua del almidón, como ocurre en el cocinado, produce la gelatinización del almidón, que implica una serie de cambios que incrementan sustancialmente su digestibilidad (Lentle y Janssen, 2011). El almidón puede clasificarse en función de su digestibilidad en almidón digestible (DS), de digestión lenta (SDS) y almidón resistente (RS). El digestible es hidrolizado por las enzimas  $\alpha$ -amilasa, glucosidasa y maltasa del intestino delgado y, una vez degradado a glucosa, es absorbido, aumentando la glucemia post-prandial. Sin embargo, el almidón resistente no es hidrolizado en el intestino delgado, sino que es fermentado en el colon, por lo que es considerado fibra alimentaria y tiene efectos beneficiosos para la salud (Fuentes-Zaragoza *et al.*, 2010). El SDS requiere más tiempo para ser metabolizado que el DS, entre 5 y 7 h tras la ingesta, por eso contribuye a una menor respuesta glicémica y tiene efecto saciante (Wang *et al.*, 2016). Según estos aspectos, desde un punto de vista nutricional, lo deseable sería que tras el cocinado aumentase o al menos no se viera reducida la fracción de almidón resistente que actuaría como fibra alimentaria.

En el caso de la pasta, no se han encontrado trabajos específicos de aplicación de ultrasonidos durante su cocinado y de su posible influencia sobre el contenido en proteína y en las distintas fracciones de almidón. A partir de los estudios revisados en esta introducción, la aplicación de los ultrasonidos durante el cocinado de la pasta podría resultar de interés, tanto por una potencial mejora en la transferencia de masa y energía, resultando un proceso energéticamente más favorable, como por las modificaciones que

estos pudieran ejercer sobre los distintos componentes de la pasta, con un posible impacto nutricional. Es de esperar que el efecto de los ultrasonidos descritos sobre gránulos de almidón sea algo menor ya que, en la pasta los gránulos de almidón se encuentran embebidos en una matriz proteica, no en una dispersión como en los experimentos recogidos en la literatura, lo que limitaría la acción de los ultrasonidos. Por otro lado, el almidón se encuentra modificado, en mayor o menor grado, durante el proceso de producción y, sobre todo, durante la fase de secado a alta temperatura, pudiendo ser más resistente a los efectos de los ultrasonidos que los gránulos nativos (Zhu *et al.*, 2012). Además, al extrusionarse la pasta durante su producción, se forma una capa protectora que ralentiza la hidratación y gelatinización del almidón en el momento de la cocción (Montignac, 2017). Sin embargo, aunque los ultrasonidos no llegasen afectar directamente almidón de la pasta, podrían favorecer la coagulación de las proteínas de la matriz al mejorar la transferencia de energía y masa. También, de generarse cavitación a la temperatura de cocción, los distintos efectos físicos podrían originar erosión y formación de poros y microcanales en la superficie del alimento. De esta forma, se facilitaría la penetración del agua hacia el interior, favoreciendo la captación de agua por los gránulos de almidón y su posterior gelatinización.

La calidad final de la pasta viene definida sobre todo por las cualidades de firmeza y adhesividad, aunque el aroma y el sabor también son atributos importantes para el consumidor. Los análisis para determinar la calidad de la pasta cocinada pueden ser de tipo sensorial, instrumental o químico. El método considerado más adecuado es el sensorial con panelistas entrenados, debido a su fiabilidad y a que los análisis químicos e instrumentales solo pueden evaluar ciertas características. La firmeza puede definirse como la resistencia de la pasta cocinada al masticado o al aplastamiento manual. La adhesividad se examina visualmente, con o sin pasta de referencia, estudiando el estado de la superficie de la pasta cocida y el grado de liberación de almidón. Por último, el parámetro de pegajosidad está íntimamente relacionado con la adhesividad, pero se evalúa como el grado de adhesión entre los trozos de pasta. Algunas variables que pueden influir en el test son el tipo de agua empleado en el cocinado, el uso de sal, la proporción de agua y pasta, la temperatura y tiempo de cocinado, así como el entrenamiento de los panelistas (Sissons *et al.*, 2016). Para evaluar el tiempo óptimo de cocinado existe un método ampliamente reconocido que consiste en observar la desaparición del color blanco en la parte central de la pasta (Cubadda, 1988). Para ello, se cuecen 100 g de pasta

---

en 1 l de agua en ebullición. A partir de los 6-8 min de cocción, dependiendo del tipo de pasta, se toma una muestra cada 30 s y se aplasta entre dos piezas de plástico transparente o vidrio. Cuando la región central de color blanco ha desaparecido, puede establecerse en ese punto el tiempo óptimo de cocinado (*Optimal cooking time*: OCT) y se puede proceder al análisis.

Finalmente, desde un punto de vista energético, según un estudio realizado por Bevilacqua *et al.* (2007) en el que se evaluó el impacto ambiental del ciclo de vida de un paquete de 0,5 kg de pasta, considerando todo el proceso, desde su fabricación hasta su consumo, la etapa de preparación de la pasta por el consumidor final es el paso de mayor consumo energético. Así, teniendo en cuenta que se necesitan unos 20 min. para llevar el agua a ebullición y cocer la pasta, usando una cocina de gas de 2,5 kW y una eficiencia del 70 %, el consumo de la etapa de cocinado sería de alrededor de 3 MJ, correspondiente a más del 40 % de la energía de todo el ciclo de vida. Por eso, sería interesante el desarrollo de estrategias que permitiesen reducir este consumo energético durante el cocinado de la pasta, así como de otros recursos con el fin de hacer el proceso más eficiente (Bevilacqua *et al.*, 2007; Pagani y Marti, 2016). La aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de la pasta podría resultar de utilidad en este sentido.

En resumen, el objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto del cocinado de pasta en campo ultrasónico, haciendo un especial hincapié en la posible mejora en la transferencia de masa y energía durante el cocinado debido a la aplicación de los ultrasonidos. También, se estudiaron los posibles efectos del cocinado asistido con ultrasonidos desde un punto de vista de ahorro de tiempo y energético, así como nutricional y organoléptico. Este estudio es inédito pues hasta la fecha no existía un equipo que permita realizar el cocinado de pasta simultáneamente a la aplicación de ultrasonidos. Además, se evaluó la funcionalidad de la U-Pot III, descrita en el capítulo anterior, pero sobre todo la viabilidad de los ultrasonidos aplicados a temperaturas de ebullición.

## **4.2. Material y Métodos**

### *4.2.1. Material y metodología experimental*

#### 4.2.1.1. Material

Se empleó pasta de tipo macarrón pluma del número 5, de trigo duro 100% (Pastas Alimenticias Romero, Daroca).

#### 4.2.1.2. Cocinado de la pasta

Para el cocinado de la pasta, se siguieron las recomendaciones del fabricante: se añadieron 100 g de pasta en 1000 ml de agua en ebullición; luego, se mantuvo en ebullición durante 10 min; transcurridos los 10 min se escurrió. Se utilizó la olla U-Pot III, descrita en el capítulo anterior, sin (cocinado control) y con aplicación de ultrasonidos. Dicha olla consiste en un recipiente de 1,5 l de capacidad (Carrefour Home) que dispone de seis transductores (40 kHz/ 50 W) asociados cada uno a una fuente de alimentación Cavitek (Allendale, Reino Unido) y conectados al equipo control y al programa informático Transducers Controller.

El calentamiento se realizó con una placa de inducción Bosch de 3600 W, modelo Dominó (BSH, Alemania), en el fogón de 15 cm de diámetro.

#### 4.2.1.3. Diseño experimental

Para evaluar el efecto de los ultrasonidos en el cocinado, se escogió la pasta comercial tipo macarrón como matriz de estudio. Partiendo del método de preparación recomendado por el fabricante, anteriormente descrito, se cocinaron 100 g de macarrones en 1000 ml de agua destilada, sin y con aplicación de ultrasonidos en la olla. En ocasiones se evaluó el cocinado con ultrasonidos utilizando la misma cantidad de pasta, pero diferentes volúmenes de agua (entre 500 y 1250 ml). Los macarrones se añadieron al agua de cocción en ebullición, al mismo tiempo que se conectaba el sistema de aplicación de los ultrasonidos. Para mantener la ebullición del agua, se estableció una potencia de la placa de inducción media-alta, 7 sobre 9 posiciones posibles. La temperatura se midió con una sonda de temperatura (termopar tipo K, AMR-Almemo, Alemania) sumergida en el agua. Se tomaron muestras, tanto de los macarrones como del agua de cocción, a distintos tiempos. Para establecer el punto óptimo de cocción se midió la textura de la

---

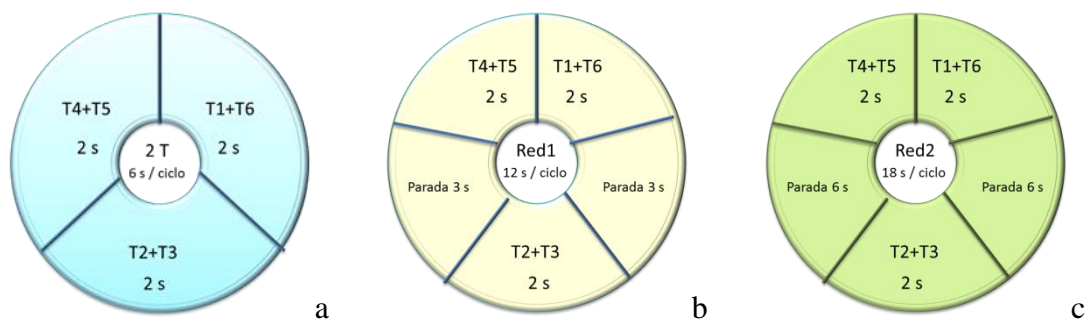
pasta. Como más adelante se indica, también se determinó el porcentaje de almidón gelatinizado mediante análisis de imagen.

Con el objetivo de evaluar la posible mejora en la transferencia de masa y energía al cocinar en presencia de ultrasonidos, se evaluó su efecto aplicando distintos protocolos de funcionamiento de los transductores. El protocolo más habitual fue el denominado 2T, en el que se aplican ultrasonidos de forma continua, activando y desactivando por parejas 2 transductores contiguos durante 2 segundos. Como se indicará más adelante, se aplicaron otros protocolos con el fin de aplicar distintas potencias ultrasónicas. Por ejemplo, se definieron potencias reducidas de aplicación de los ultrasonidos en base al protocolo 2T. Así se definieron los tratamientos (Fig. 4.2):

– Red 1: los transductores funcionaban de 2 en 2 durante 2 segundos cada pareja con paradas de 3 segundos entre el funcionamiento de cada pareja. Este protocolo se repetía inmediatamente después de que se hubiera desactivado la última pareja de transductores lo que suponía un 50% del tiempo funcionando por ciclo 2T. El consumo eléctrico en este protocolo era de unos 46 W.

– Red 2: los transductores funcionaban de 2 en 2 durante 2 segundos cada pareja con paradas de 6 segundos entre el funcionamiento de cada pareja. Este protocolo se repetía inmediatamente después de que se hubiera desactivado la última pareja de transductores lo que suponía un 33% del tiempo funcionando por ciclo 2T. El consumo eléctrico en este protocolo era de unos 35 W.

– Con el fin de incrementar la potencia ultrasónica aplicada, se evaluó también el protocolo denominado 6T en el que los 6 transductores se activaban y desactivaban a la vez con ciclos de 2 segundos de activación y 2 de parada. El consumo eléctrico en este protocolo era de unos 260 W.



**Figura 4.2.** Representación de los ciclos de trabajo de los transductores de la olla de ultrasonidos para los protocolos 2T (a), Red1 (b) y Red2 (c).

#### 4.2.2. Metodología analítica

Con el fin de evaluar el efecto del cocinado en campo ultrasónicos, se determinaron diferentes parámetros físico-químicos como la textura, color, ganancia de peso, humedad y grado de gelatinización del almidón de los macarrones y la turbidez y conductividad del agua de cocinado. Además, se evaluaron distintos parámetros nutricionales como el contenido en almidón total, resistente y digestible en los macarrones y el total en el agua de cocción.

##### 4.2.2.1. Textura

La textura de las muestras se caracterizó utilizando el texturómetro TA.XT.plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, UK), equipado con célula de carga de 30 kg y dotado de su correspondiente software Exponent 6.1.8.0 (Texture Expert, Stable Micro Systems, Godalming, UK). Se realizó un test de corte transversal para determinar el parámetro textural primario firmeza o fuerza máxima, para lo que se empleó una sonda de tipo Warner-Bratzler. La velocidad de pre-ensayo y ensayo fue de 2 mm/s y la de post-ensayo 10 mm/s, con distancia 20 mm. Se realizaron 6 réplicas por tiempo de cocinado y muestra. Cada curva de evolución de la dureza de los macarrones con el tiempo de cocinado fue realizada por duplicado.

En el estudio de la adhesividad de los macarrones, se realizó un TPA empleando una sonda P/1,5. Se colocaron 3 macarrones paralelamente de forma que cubrieran toda la superficie de la sonda y se sujetaron a la base con alambre para evitar que la sonda los levantase, tal y como recomienda el tutorial del equipo. Se analizaron tres muestras, por duplicado.



#### 4.2.2.2. Color

La medida instrumental del color se llevó a cabo con un colorímetro Minolta (Minolta Chroma Meter CR-220b, Japón) con una geometría de iluminación/detección de 45°/0°. Las coordenadas de color se calcularon con iluminante patrón D<sub>65</sub> y observador patrón CIE 31 de 2°. Se calibró el equipo antes de realizar las mediciones con blanco patrón (Y= 85,9; x= 0.3191; y= 0.3372).

Los resultados se expresaron en coordenadas CIELAB (Commission Internationale de l'Éclairage, 1986), definido por:

- Eje de claridad L\*: corresponde a la escala de grises, siendo L\*=0 el negro ideal y L\*=100 el blanco ideal.
- Plano de cromacidad: perpendicular al eje L\*, determinado por las coordenadas cartesianas a\* y b\*, indicando a\*>0 rojo, a\*<0 verde, b\*>0 amarillo y b\*<0 azul.

La diferencia de color,  $\Delta E^*_{ab}$ , (CIE, 2004) entre los macarrones control, cocinados sin US, y los macarrones cocinados en campo ultrasónico, se calculó empleando la siguiente fórmula:

$$\Delta E^*_{a,b} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

El criterio para decidir si la diferencia de color entre las muestras puede ser apreciable por el ojo humano, fue el siguiente:

- $\Delta E^*_{a,b} < 3$ : las diferencias de color entre las muestras no son apreciables por el ojo humano.
- $\Delta E^*_{a,b} > 3$ : las diferencias de color entre las muestras son apreciables por el ojo humano.

#### 4.2.2.3. Ganancia de peso de la pasta

Se pesaron los macarrones secos y cocinados en balanza analítica BL210S Analytical Balance (Sartorius, Alemania). Se halló la ganancia de peso por diferencia y se expresó como porcentaje.

#### 4.2.2.4. Humedad

El contenido de humedad de las muestras se determinó con termobalanza Kern DBS (Kern y Sohn, Alemania). Para cada tiempo estudiado se sacaron 6 macarrones, se trituraron y homogeneizaron. Se dispusieron en la termobalanza 4 g del triturado, para cada tiempo de cocinado y muestra. Se empleó el modo automático a 120 ° C. Todas las muestras se analizaron por duplicado.

Así mismo, para cada tiempo de cocción se pesaron 2 g de macarrones triturados y posteriormente llevaron a una estufa a 105 ° C durante 24 h. La humedad se calculó por diferencia de peso y se expresó en porcentaje. Las muestras se analizaron por duplicado.

#### 4.2.2.5 Turbidez del agua de cocción

Se tomaron 15 ml de agua de cocción de los macarrones a cada tiempo. Una vez a temperatura ambiente, se midió la turbidez con fotómetro medidor de turbidez Bencohek (Hanna Instruments, EEUU).

También se empleó la medida de la absorbancia a longitud de onda 254 nm, como indicativo de la liberación de materia orgánica al medio de cocción, para lo que se empleó un espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, Reino Unido) como medida de turbidez.

#### 4.2.2.6. Conductividad eléctrica del agua de cocción

La evolución de la conductividad del medio con el tiempo de cocción se estudió mediante una sonda conductímetro (Ahlborn, Alemania) conectada a un dispositivo de registro de datos Almemo (Ahlborn, Alemania).

#### 4.2.2.7. Análisis de imagen para la determinación del porcentaje de almidón gelatinizado

Esta determinación se realizó con la finalidad de relacionar los datos de dureza obtenidos con el texturómetro y el análisis sensorial con el grado de gelatinización del almidón. Se cocinaron 100 g de macarrones en 1000 ml de agua destilada sin y con aplicación de ultrasonidos funcionando en protocolo 2T, a potencia de inducción 7/9. Se tomaron muestras de macarrones a distintos tiempos (entre 6 y 12 min. de cocción). Para cada tiempo, se retiraron 5 macarrones y, una vez atemperados, se cortó una sección transversal de aproximadamente 1 mm de espesor de cada uno de ellos. Se escaneó la

superficie de las 5 secciones por cada tiempo, al menos por duplicado, con un escáner Scanjet G4010 (HP, EEUU) configurado con una resolución de 200 ppp, escala 100 % y salida en millones de colores. El escáner había sido calibrado previamente, eligiendo como referencia imágenes patrón, correspondientes a la Norma Española de colores (UNE 48-103-94, AENOR 1994). La relación entre los valores RGB de estos patrones con sus correspondientes coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se estableció mediante un modelo cuadrático simple (León *et al.*, 2006).

Una vez adquirida la imagen, se recortó la superficie del macarrón con el programa Photoshop (Adobe, EEUU). Posteriormente, se analizaron mediante el programa informático Matrox Inspector 8.0 (Matrox, Canadá). En primer lugar, se seleccionó una Región Óptima de Interés (ROI) de 40 x 40 mm. Posteriormente, se realizó una calibración o conversión de ppp (píxeles por pulgada) a mm (teniendo en cuenta la resolución de la imagen). Se convirtió al formato 8 bit Unsigned (escala de grises) y, estableciendo umbrales de segmentación del color para seleccionar las regiones de interés, se obtuvo el área total de macarrón y el área con almidón sin gelatinizar ( $\text{mm}^2$ ).

#### *4.2.3. Análisis de parámetros relacionados con el valor nutricional*

##### *4.2.3.1. Contenido de almidón total en agua de cocción*

Se analizó el almidón total liberado al agua de cocción mediante el kit enzimático K-TSHK 02/14 (Megazyme, IE). Este método fue aceptado por la AOAC (Método Oficial 996.1) y por la AACC (Método 76.13). Se basa en la hidrólisis a pH 5 del almidón por las enzimas  $\alpha$ -amiloglucosidasa termoestable y amiloglucosidasa (AMG) y la posterior determinación de D-Glucosa mediante el sistema hexoquinasa/glucosa-6-fosfato deshidrogenasa/NADP<sup>+</sup>. Se partió del método aportado por Megazyme para la preparación de las muestras con almidón soluble, D-glucosa y maltodextrina, adaptándolo a las condiciones de trabajo.

Se tomaron 8 ml de agua de cocción a cada tiempo y se filtraron con papel Whatman No.1. Se dispusieron 2 ml del filtrado anterior a un tubo de ensayo y se añadieron 8 ml de etanol (95%). Tras homogeneizar en vórtex, se incubó el tubo durante 30 min a temperatura ambiente y se centrifugó a 1800 g a 15 ° C durante 15 min. Se descartó el sobrenadante y se re suspendió el precipitado en 1 ml de agua destilada. Se sumergieron las muestras durante 1 min en un baño de agua a 100 ° C para facilitar la

disolución. Posteriormente, se ajustó el volumen a 3,9 ml con tampón acetato sódico (100 mM, pH 5). Se adicionó 0,1 ml de AMG diluida 1/50 en el tampón acetato de sodio. Se incubó durante 30 min a 50 ° C. Se tomaron 75 µl de la muestra y se añadieron 1,975 ml de agua destilada, 100 µl de tampón pH 7,6 y 100 µl de disolución de NADP+/ATP. Tras agitar e incubar durante 4 min, se realizó la lectura de la absorbancia a 340 nm ( $A_1$ ) frente a agua destilada. Se adicionaron 20 µl de la disolución de hexoquinasa/glucosa-6-fosfato deshidrogenasa y tras agitar e incubar durante 5 min se midió la absorbancia a 340 nm ( $A_2$ ). Se restó la absorbancia del blanco y se calculó la concentración de almidón (g/l) con la siguiente ecuación proporcionada por la casa comercial, previamente ajustada a las condiciones del experimento:

$$c \left( \frac{g}{L} \right) = \frac{V * Pm}{\epsilon * d * v} * \frac{162}{180} * \Delta A_{D-glucosa} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

donde V es el volumen final; Pm es el peso molecular (g/mol) de D-glucosa;  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción del NADPH a 340 nm (6300); d es el paso de luz de la cubeta (1 cm); v es el volumen de muestra inicial y 162/180: factor de corrección de D-glucosa libre a D-glucosa anhidra.

#### 4.2.3.2. Contenido de almidón resistente en la pasta

El contenido en almidón resistente se analizó mediante el kit enzimático Megazyme (K-RSTAR 05/2008). Este método está aceptado por ambas asociaciones (AOAC Método oficial 2002.02; AACC Método 32-40.01) como método de determinación del almidón resistente. El objetivo del test es simular las condiciones *in vivo* de la digestión del almidón. Para cada tiempo en las condiciones de cocinado, se tomaron 5 macarrones y se homogeneizaron. De la pasta homogeneizada, se pesó 0,5 g. Las muestras se incubaron con  $\alpha$ -amilasa pancreática y amiloglucosidasa (AMG) durante 16 horas a 37 °C. Durante ese tiempo el almidón digerible se hidroliza y solubiliza pasando a D-Glucosa por la acción combinada de las dos enzimas. La muestra se centrifugó tres veces con etanol y de esta forma se detuvo la reacción de hidrólisis. Se separó en el sobrenadante el almidón digerible (DS) y en el precipitado el almidón resistente (RS). El almidón resistente en el precipitado se trató con KOH 2 M en agitación vigorosa en frío durante 20 min. Posteriormente se adicionaron 8 ml acetato sódico 1,2 M para neutralizar el pH, y 0,1 ml de AMG (3300 U/ml) para hidrolizar el almidón resistente a D-glucosa. Las muestras se incubaron durante 30 min a 50 ° C, con agitación

intermitente. Se centrifugaron a 1500 g durante 10 min y se tomaron alícuotas de 0,1 ml por duplicado de los sobrenadantes. Se hicieron reaccionar con el reactivo GOPOD (reactivo con glucosa oxidasa/peroxidasa) en un baño a 50 °C durante 20 min, produciéndose una reacción colorimétrica (viraje a rosa). La determinación cuantitativa de RS se llevó a cabo con un espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, RU) a una longitud de onda de 510 nm en una cubeta de 1 cm de paso del haz de luz. Para determinar la concentración de almidón resistente, se tomó como referencia la absorbancia a la misma longitud de onda de una concentración conocida de D-glucosa libre.

Así mismo, se determinó el almidón digerible a partir de los sobrenadantes obtenidos de la centrifugación con etanol. Se ajustó el pH a 4,5 y se hidrolizó con la AMG durante 20 min a 50 °C, a continuación, se añadió el reactivo GOPOD y se dejó reaccionar de nuevo durante 20 min a 50 °C. Posteriormente, se determinó la concentración de DS a partir de la absorbancia medida a 510 nm utilizando la misma referencia que para el almidón resistente. El almidón total se obtiene por la suma de las fracciones DS y RS. Los resultados se expresaron en porcentaje de almidón sobre peso seco.

#### *4.2.4. Tratamiento estadístico de los resultados*

Se realizó el análisis estadístico de los datos empleando el programa GraphPad Prism 5.0 (GraphPad Software, EEUU) y con la herramienta Essential Regression de Excel. Se compararon las medias de los parámetros de interés mediante test t-Student y ANOVA. Las diferencias se consideraron significativas para  $p \leq 0,05$  y se calculó el intervalo de confianza (CI) del 95 % para dichas diferencias en el caso de la textura y desviación estándar de la media (SEM), en el resto de parámetros. Se describieron matemáticamente con el programa GraphPad Prism.5 (GraphPad Software, EEUU) las curvas de textura para lo que se llevó a cabo una regresión no lineal partiendo del modelo de caída exponencial (Ecuación 4.3). Dicha ecuación es empleada para modelizar diversos procesos químicos y biológicos, en los que para un valor X, la velocidad con la que ocurre un fenómeno es proporcional a la cantidad o grado de respuesta (Y) en ese momento, como ocurre en la desintegración radiactiva o el metabolismo de sustancias por el hígado

$$y = (y_0 - \text{Plateau}) * \exp(-k * x) + \text{Plateau} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

donde  $y_0$  es el valor de  $y$  (dureza) cuando  $x$  (tiempo) es cero, *Plateau* es el valor de  $y$  cuando el tiempo tiende a infinito y  $k$  es la constante de velocidad y tiene las mismas unidades que  $X$ . A partir de este parámetro  $k$  se puede calcular la *Vida media* que se define como  $\ln(2)/K$ . En el caso de la textura, la *Vida media* es el tiempo que tarda la dureza en reducirse a la mitad de su valor inicial y se suele utilizar para caracterizar este tipo de curvas asintóticas.

Se evaluó la bondad del ajuste de la ecuación 4.3 a los datos experimentales mediante dos índices: el coeficiente de determinación,  $R^2$  ( $0,0 \leq R^2 \leq 1,0$ ) y el ECM con el programa Prism (GraphPad Software, EE.UU.).

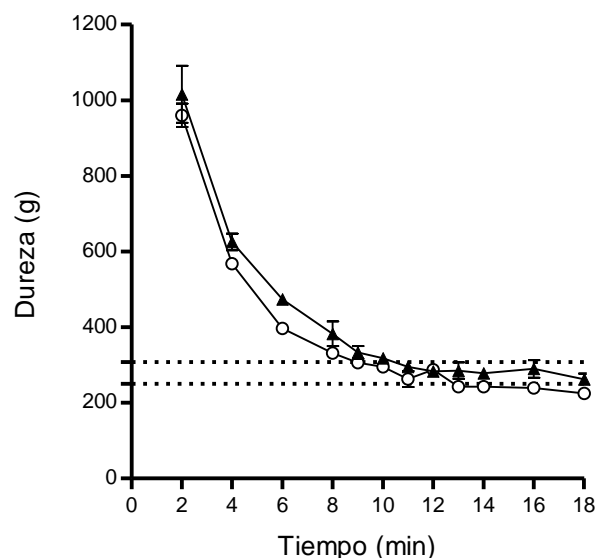
### 4.3. Resultados y discusión

En este capítulo, se ha evaluado por primera vez el potencial de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de pasta en agua a temperatura de ebullición. Con el fin de caracterizar el proceso, en una primera parte se ha evaluado el efecto de los ultrasonidos durante el cocinado de macarrones tomando como referencia la dureza de los mismos, así como el efecto en la transferencia de masa y energía que se está produciendo en el cocinado. Además, para completar el estudio se ha investigado los posibles efectos que podría tener el nuevo proceso desde un punto de vista nutricional y sensorial. Finalmente, y con el fin de aproximar los resultados a una posible aplicación real, se ha optimizado el tratamiento de ultrasonidos con el fin de reducir costes energéticos del proceso.

#### 4.3.1. Evaluación del cocinado de pasta en campo ultrasónico

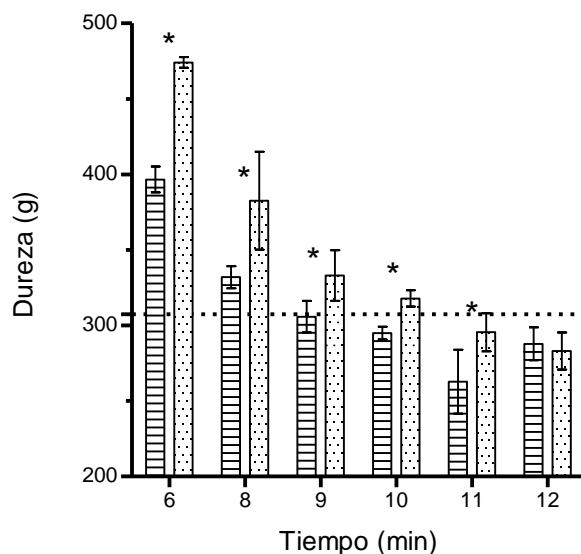
En una primera parte de la investigación, el estudio del efecto de los ultrasonidos en el cocinado de los macarrones se basó en la modificación de la dureza de los mismos (evaluación indirecta de la posible mejora en procesos de transferencia de masa y energía) a lo largo del tiempo, así como de la conductividad eléctrica y turbidez del agua de cocinado (evaluación indirecta de la posible mejora en procesos de transferencia de masa). La Figura 4.3 muestra la evolución de la dureza de los macarrones a lo largo del tiempo de cocción aplicando o no ultrasonidos. Como se observa, al aplicar ultrasonidos, la curva de dureza de los macarrones mostró una caída más rápida respecto al control siendo esta diferencia más marcada en los primeros min tras la introducción de pasta en

el agua hirviendo. Pasados 12 min, la textura varió menos y los valores de dureza obtenidos en el cocinado sin y con ultrasonidos fueron similares, llegando la curva de dureza prácticamente a una asíntota. En la gráfica, se han incluido con líneas de puntos los límites de dureza entre los que se considera la textura aceptable para su consumo: alrededor de 300 g que corresponde a la dureza de los macarrones tras 10 min de cocción recomendados por el fabricante; y 250 g, límite inferior de dureza que se consideró sensorialmente aceptable, por debajo de la cual, la pasta estaría sobrecocinada (demasiado blanda). Aproximadamente a los 8 min de cocinado bajo campo ultrasónico se conseguía una textura similar a la medida a los 10 min de cocinado tradicional. Por otro lado, a partir de los 13 min al utilizar ultrasonidos y de los 18 min sin aplicarlos, se consideró que la textura de la pasta era excesivamente blanda.



**Figura 4.3.** Evolución de la dureza de los macarrones con el tiempo de cocinado sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos (○) utilizando la U-Pot III funcionando en protocolo 2T.

Con el fin de estudiar con más detalle los resultados y las diferencias en dureza del cocinado de los macarrones sin y con ultrasonidos, se llevó a cabo un test t-Student, a cada uno de los tiempos investigados dentro del intervalo de dureza que se consideraba aceptable de 250 a 300 g (Fig. 4.3). Como se muestra, para los tiempos de cocción 6, 8, 9, 10 y 11 min, la diferencia entre las medidas de la dureza de los macarrones control y los cocinados con ultrasonidos fue estadísticamente significativa, siendo siempre más blandos cuando se cocinaron con ultrasonidos.



**Figura 4.4.** Dureza de los macarrones a distintos tiempos de cocinado aplicando (rayas) o no (puntos) ultrasonidos. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas entre control y tratamiento para un mismo tiempo de cocinado ( $p < 0,05$ ). La línea discontinua corresponde con la dureza de 307 g que se consideró como la más aceptable.

Para comparar las curvas de dureza y cuantificar con mayor precisión el efecto de los ultrasonidos en el cocinado de la pasta, las curvas de textura se describieron con la ecuación 4.3. Se fijó como dureza inicial ( $y_0$ ) un valor de 1950,3 g, valor medio de todos los  $y_0$  de los experimentos realizados, obtenidos de la modelización sin la restricción de este parámetro (datos no mostrados). La Tabla 4.1 recoge los valores obtenidos para los parámetros de la Ecuación 4.3 en cada caso, así como los valores  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes, el parámetro *vida media* que, como se ha descrito, en este caso indica el tiempo necesario para reducir en un 50 % la diferencia entre el valor de dureza inicial ( $y_0$ ) y la dureza a tiempo infinito (*plateau*). Como se observa, tanto los valores estimados de la constante  $k$  de velocidad, como de *vida media* indican que el descenso de la dureza fue más rápido al aplicar ultrasonidos que con el cocinado tradicional. Por otro lado, la dureza mínima que se alcanzaría al aplicar ultrasonidos sería menor que en un cocinado tradicional, 245,3 frente a 271,3 g, respectivamente. A partir de estas ecuaciones, fue posible calcular el tiempo de cocción necesario para conseguir una determinada dureza. Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de cocinado óptimo (OCT) recomendado por el fabricante para esta variedad de pasta es de 10 min que, sustituyendo en la ecuación, correspondió a una dureza en el control de 307,3 g. Tomando esta dureza ideal como referencia, el cocinado en campo ultrasónico permitió alcanzar la dureza de



307,3 g a los 8,0 min. Es decir, el cocinado asistido por ultrasonidos en protocolo 2T (25 W/l) permitió reducir en un 20 % el tiempo de cocinado. Por tanto, los resultados obtenidos en el cocinado de pasta indicarían que los ultrasonidos tuvieron efecto aplicados a temperaturas de ebullición del agua.

**Tabla 4.1.** Parámetros de la Ecuación 4.3 utilizada para describir la variación de la dureza de la pasta con el tiempo para los cocinados control y con ultrasonidos en protocolo 2T.

<i>Parámetros</i>	$Y_0$ (g)	Plateau (g)	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Vida media (min)	$R^2$	ECM
<i>Muestra</i>						
<i>Control</i>	1950,3	271,3 $\pm$ 8,4	0,384 $\pm$ 0,012	1,804	0,974	1097,5
<i>Ultrasonidos</i>	1950,3	245,3 $\pm$ 5,9	0,417 $\pm$ 0,009	1,664	0,985	572,6

Debido a que la fase final de preparación doméstica de la pasta es la de mayor gasto energético de todo el ciclo de vida del producto (Bevilacqua *et al.*, 2007), se estudió si esa disminución del 20% del tiempo de cocinado podría suponer también una disminución en el consumo energético al aplicar ultrasonidos. Para medir los consumos energéticos, se empleó un vatímetro realizándose una lectura continua durante 60 segundos y calculando la media de los valores registrados. En la Tabla 4.2, se recogen los datos de consumo (W) del cocinado control a potencia de placa 7/9 y el cocinado 2T en campo ultrasónico, también con una potencia de calentamiento de la placa de inducción de 7/9. Se consideraron los consumos y tiempos de cocinado desde que se añadieron los macarrones al agua en ebullición. Teniendo en cuenta el tiempo necesario en cada caso para lograr la dureza ideal teórica (307,3 g), se calcularon los kJ totales consumidos. Se concluyó que, aunque el cocinado en campo ultrasónico 2T permitió reducir un 20 % el tiempo necesario para lograr la dureza de referencia, el consumo energético se incrementó respecto al control en un 10,3 % debido al consumo asociado a la aplicación de los ultrasonidos.

**Tabla 4.2.** Consumos medios (W) de la olla de ultrasonidos y la placa de inducción durante el cocinado de macarrones sin (control) y con aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T. Se incluye el tiempo de cocinado óptimo (min), el consumo total del proceso (kJ) y el porcentaje de consumo.

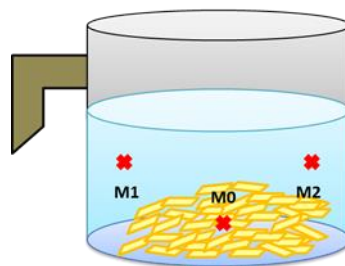
<i>Condiciones</i>	<i>Consumo olla (W)</i>	<i>Consumo inducción (W)</i>	<i>OCT (min)</i>	<i>KJ consumidos</i>	<i>% Consumo</i>
<i>Control</i>	-	485,8	10	291,5	100
<i>Ultrasonidos</i>	196,5	473,2	8,0	321,5	110,3

Según estos resultados, los ultrasonidos produjeron una mejora de la transferencia de energía; sin embargo, sería interesante tratar de averiguar el mecanismo responsable de esa mejora. Por otro lado, el mayor coste energético del proceso podría limitar la implementación de la tecnología en el cocinado doméstico. Es por ello que fue necesario determinar si los ultrasonidos podrían aportar ventajas adicionales a la reducción del tiempo de cocinado, como una mejora en la transferencia de masa de compuestos que pueden tener algún beneficio sobre la salud o una mejora sensorial del producto. En consecuencia, se amplió esta investigación en varios aspectos: determinar el mecanismo de acción responsable de la reducción en el tiempo óptimo de cocinado; evaluar posibles incrementos de la transferencia de masa; y estudiar otros protocolos de aplicación de los ultrasonidos basados en el 2T, de manera que se mantengan las ventajas observadas, sin que ello suponga un mayor consumo eléctrico.

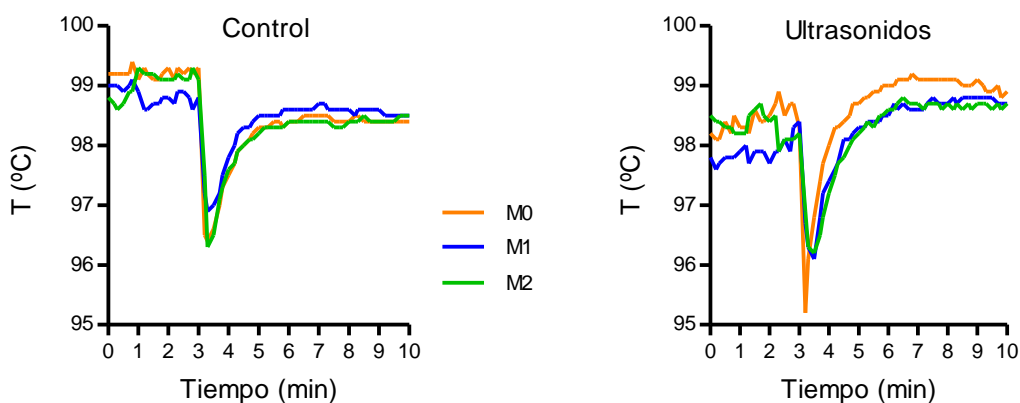
#### *4.3.2. Efectos de los ultrasonidos en la transferencia de energía en el cocinado de pasta*

Según el estudio inicial anteriormente presentado, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de pasta permitió reducir en un 20% el tiempo de cocinado. Es de destacar que esta reducción se produce a temperaturas de ebullición del agua, condiciones poco favorables para la cavitación acústica ya que, como se mencionó en la Introducción, ésta se reduce al incrementar la temperatura (Ordóñez *et al.*, 1987; Suslick, 1988). Por otro lado, a temperatura de ebullición, la turbulencia y la agitación generadas por las ondas ultrasónicas acústica al propagarse en el medio podrían contribuir al efecto observado. Independientemente del fenómeno de origen, la mayor velocidad de cocinado de la pasta al cocinar en campo ultrasónico, podría deberse a una mejora de la convección

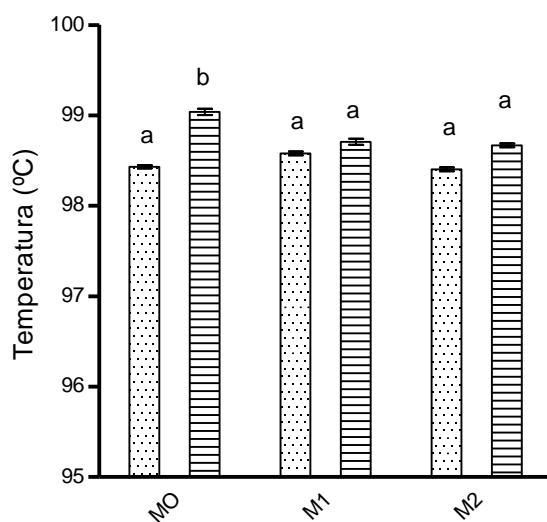
en el agua de cocción o de la conducción en los macarrones. En relación al efecto en la transferencia de calor por convección, a temperatura de ebullición las corrientes de convección son bastante intensas; no obstante, hay que considerar que, al adicionar los macarrones, el movimiento del agua se redujo sobre todo entre la masa de macarrones. Para evidenciar posibles gradientes de temperatura en el volumen del agua y entre los macarrones, se registró la temperatura en distintos puntos (M0, M1 y M2) durante el cocinado de los macarrones sin y con ultrasonidos (Fig. 4.5). Una sonda se colocó en el interior de la masa de los macarrones a 1 cm del fondo de la olla (M0), y las otras dos en el volumen de agua a 2 cm de la superficie y 2 cm de la pared de la olla. La Figura 4.6 muestra la evolución de la temperatura en los tres puntos de registro indicados. Como se observa, la adición de macarrones produjo un descenso de la temperatura, recuperándose esta ligeramente más rápido (unos 2 min con ultrasonidos y 3 min sin ellos) y de forma más uniforme al aplicar ultrasonidos. Estas diferencias en la recuperación de la temperatura del agua podrían influir en parte en la reducción del tiempo de cocinado total de la pasta con los ultrasonidos, aunque por sí solo no justificaría el efecto total observado. Por otro lado, no se apreciaron diferencias estadísticamente significativas en cada punto una vez recuperada la temperatura (Fig. 4.7), tan solo en la base de la olla se midió alrededor de 0,5 °C de diferencia cuando se aplicaron ultrasonidos. Es difícil determinar si esa diferencia de temperatura podría justificar en parte el menor tiempo de cocinado en campo ultrasónico. En principio, según estos resultados, la aplicación de ultrasonidos no mejoró la convección del agua a las temperaturas investigadas durante la cocción de la pasta, no pudiendo explicar así la disminución del tiempo de cocinado óptimo.



**Figura 4.5.** Representación de la colocación de las sondas de temperatura en la olla de ultrasonidos durante el cocinado de pasta.



**Figura 4.6.** Evolución de la temperatura del agua medida en distintos puntos durante el cocinado de macarrones aplicando o no ultrasonidos. M0: en el centro del recipiente, a 1 cm del fondo; M1: a 2 cm de la pared izquierda y 2 cm de la superficie; M2: en posición diametralmente opuesta a M1, a 2 cm de la pared y 2 cm de la superficie.

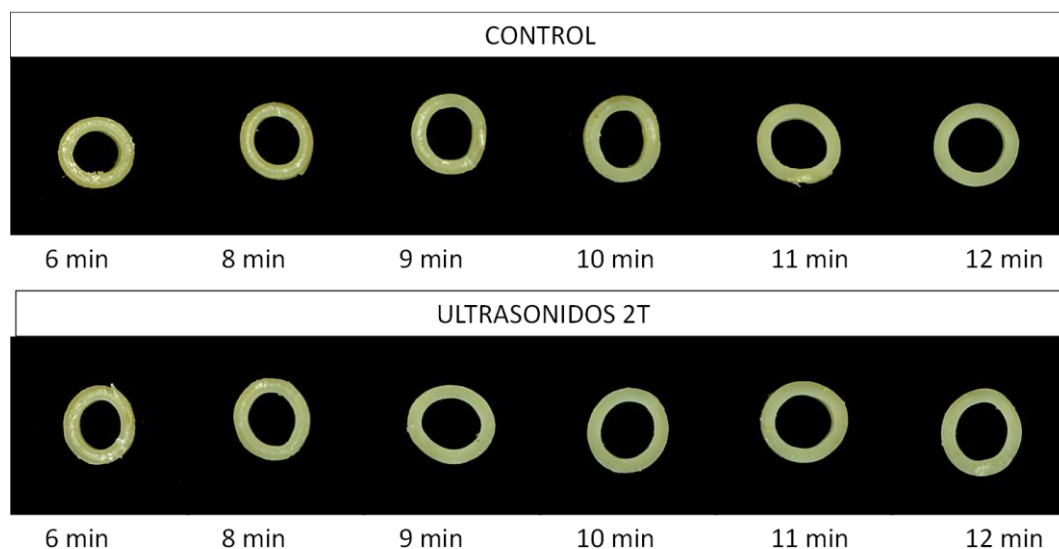


**Figura 4.7.** Temperaturas medidas durante el cocinado de macarrones aplicando (rayas) o no (puntos) ultrasonidos en las distintas posiciones donde se registró la temperatura. M0: en el centro del recipiente, a 1 cm del fondo; M1: a 2 cm de la pared izquierda y 2 cm de la superficie; M2: en posición diametralmente opuesta a M1, a 2 cm de la pared y 2 cm de la superficie. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Con el fin de estudiar el posible efecto de los ultrasonidos en la mejora de la conducción del calor en los macarrones, ésta se evaluó indirectamente determinando el grado de gelatinización del almidón de los macarrones a lo largo del tiempo. Una mayor

velocidad en la transformación del almidón indicaría que el calor penetró más rápidamente en el interior del producto, reduciendo el tiempo de cocinado.

La determinación del porcentaje de almidón gelatinizado se llevó a cabo mediante análisis digital de imagen de las secciones transversales de los macarrones cocinados a distintos tiempos sin y con ultrasonidos. La Figura 4.8 muestra las imágenes de dichas secciones y la Figura 8 el porcentaje del área sin gelatinizar de las secciones de macarrones mostrados en la figura anterior. Como se aprecia en las imágenes, la cantidad de almidón sin gelatinizar (color blanco) fue disminuyendo con el tiempo de cocinado, si bien dicha gelatinización fue más rápida cuando se aplicaron ultrasonidos. Así, hasta el minuto 11 se hallaron zonas sin gelatinizar en los macarrones cocinados de forma tradicional, mientras que en los que se aplicaron ultrasonidos, en el minuto 9 el área se encontró completamente gelatinizada.

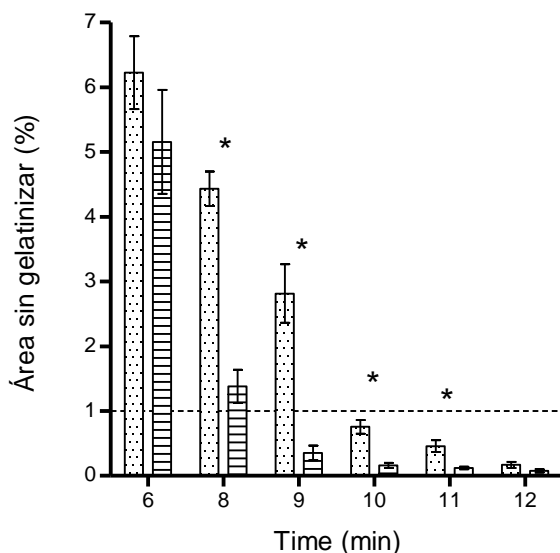


**Figura 4.8.** Secciones transversales de macarrones cocinados a distintos tiempos sin (control) y con aplicación de ultrasonidos 2T.

La cuantificación del porcentaje de almidón no gelatinizado (Fig. 4.9) confirmó las observaciones anteriores. Dicho porcentaje fue disminuyendo con el tiempo de cocinado alcanzándose un valor de 1,4 % a los 8 min al aplicar ultrasonidos, valor conseguido aproximadamente a los 10 min en el cocinado tradicional. Estos resultados parecen indicar que los ultrasonidos estarían aumentar la velocidad de penetración de calor en los macarrones, acortando los tiempos de gelatinización. Es decir, los

ultrasonidos estarían mejorando la conducción del calor, incluso a estas temperaturas tan elevadas.

Estos resultados concordaron con los obtenidos sobre el tiempo de cocinado de la pasta asistida o no por ultrasonidos. Como referencia, se considera que se ha alcanzado OCT o tiempo de cocinado óptimo cuando la gelatinización es del aproximadamente del 100%, cuando ha desaparecido el color blanco al aplastar la pasta (Cubadda, 1988). Sin embargo, teniendo en cuenta el análisis instrumental de la dureza (Fig 4.3 y 4.4) y las pruebas sensoriales, para este tipo de pasta sería el punto ideal de consumo cuando se alcanza más de un 99% de gelatinización. Esto ocurriría a los 10 min con el cocinado tradicional y a los 8-9 min si se aplican ultrasonidos, tiempos que coinciden con los ya indicados en base a la dureza medida con el texturómetro como por el análisis sensorial.



**Figura 4.9.** Porcentaje del área sin gelatinizar de las secciones transversales de macarrones cocinados sin (puntos) y con aplicación de ultrasonidos (rayas). Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas para un mismo tiempo de cocinado ( $p < 0,05$ ).

En resumen, la aplicación de ultrasonidos para el cocinado de pasta a temperaturas de ebullición permitió reducir el tiempo de preparación aproximadamente 2 min. Dicha reducción del tiempo de cocinado óptimo, podría estar motivada por una mejora en la transferencia de calor por convección que permite recuperar la temperatura del agua de cocinado más rápida y uniformemente, pero sobre todo por una mejora en la conducción del calor dentro del macarrón. A esta temperatura, la mejora en la conducción sería debida

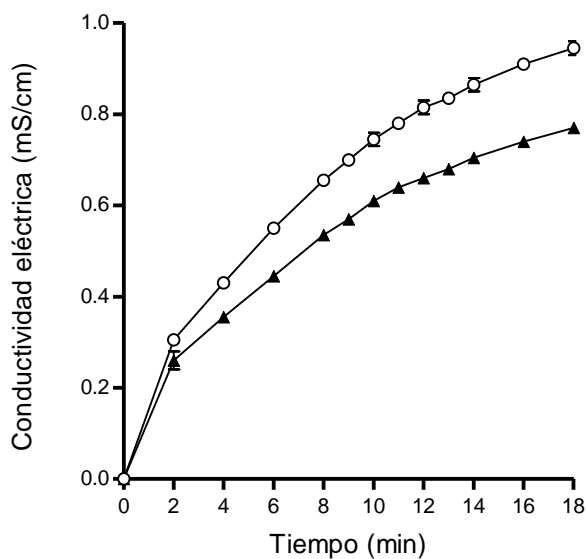
principalmente a la vibración acústica más que a la cavitación producida por los ultrasonidos.

Por otro lado, otra explicación al fenómeno descrito sería una posible mejora de la captación de agua por la pasta, que mejoraría la hidratación del almidón. Las dos hipótesis son compatibles pudiéndose por tanto darse tanto una mejora en la transferencia de calor como en la transferencia de agua. Además, los ultrasonidos, son capaces de generar, poros, grietas y depresiones en los gránulos de almidón y estas alteraciones estructurales pueden dar lugar a una mayor penetración del agua y mayor hidratación del almidón dañado (Sujka y Jamroz, 2013; Vansteelandt y Delcour, 1998; Zhu *et al.*, 2015), favoreciendo así la gelatinización. Con el fin de dar respuesta a esta cuestión, se evaluó el efecto del cocinado con ultrasonidos en la transferencia de masa.

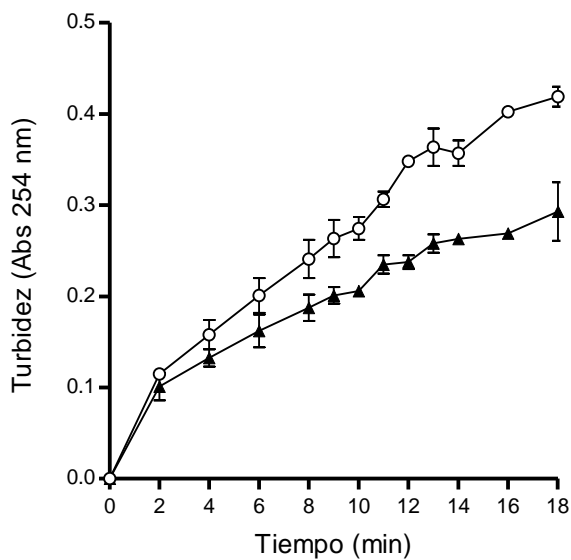
#### *4.3.3. Efectos de los ultrasonidos en la transferencia de masa en el cocinado de la pasta*

Se investigó la posible mejora en la transferencia de masa del cocinado en campo ultrasónico, por un lado, determinando la conductividad eléctrica y la turbidez del agua de cocción y, por otro lado, la ganancia en peso y la humedad de los macarrones. Tanto la conductividad eléctrica (Fig. 4.10) como la turbidez (Fig. 4.11) del agua de cocción, aumentaron a lo largo del tiempo de cocinado al aplicar ultrasonidos. Por ejemplo, a los 10 min, la conductividad eléctrica del agua fue de 0,61 y de 0,72 mS/cm al cocinar la pasta sin y con ultrasonidos, respectivamente. Es decir, la utilización de ultrasonidos incrementó en un 17% la cantidad de electrolitos liberados al agua de cocción para un mismo tiempo de cocinado. Por otro lado, la conductividad eléctrica del agua de 0,61 mS/cm se consiguió a los 7 min cuando el cocinado fue asistido por ultrasonidos, unos 3 min antes que con el cocinado tradicional. En el caso de la turbidez, a los 10 min de cocinado en campo ultrasónico se alcanzó un valor de este parámetro un 31% más elevado que respecto cocinado tradicional, permitiendo alcanzar el mismo nivel de turbidez con tan solo 6 min en lugar de los a los 10 min. Estos resultados indican que el cocinado en campo ultrasónico produjo una mejora de la transferencia de masa del producto al agua, incluso a temperaturas de ebullición. Cabe mencionar que, según la revisión bibliográfica realizada en esta investigación, no se han hallado trabajos que describan dicho efecto de los ultrasonidos en estas condiciones de temperatura. Sería necesario profundizar en el

estudio para determinar qué compuestos son liberados durante el cocinado en campo ultrasónico y así poder evaluar sus posibles efectos beneficiosos.



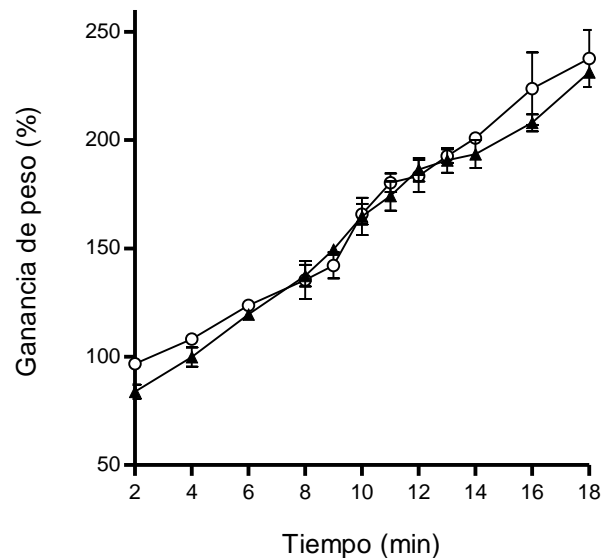
**Figura 4.10.** Evolución de la conductividad eléctrica del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (▲) y con (○) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T.



**Figura 4.11.** Evolución de la turbidez (medida como absorbancia a  $\lambda = 254$  nm) del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (▲) y con (○) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T.



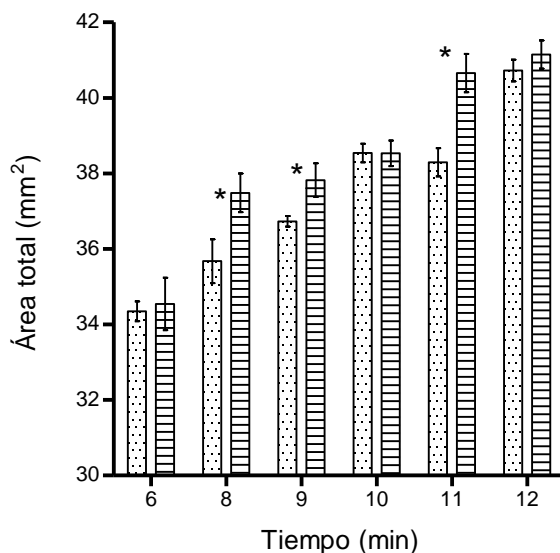
En cuanto a la ganancia de peso respecto al macarrón seco, no se observaron diferencias significativas, entre los macarrones cocinados de modo convencional o aplicando ultrasonidos (Fig. 4.12). Únicamente, al inicio (2 y 4 min) y al final del tiempo de cocinado evaluado (16 min), se observó una mayor ganancia de peso de la pasta con el cocinado en campo ultrasónico.



**Figura 4.12.** Evolución de la ganancia de peso (%) de los macarrones cocinados sin (▲) y con (○) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T.

La ganancia en peso de los macarrones se comparó con la evolución del grosor de los cortes transversales, obtenida en el estudio de gelatinización por análisis de imagen. Se determinó el área total de secciones de macarrones cocinados a distintos tiempos sin y con ultrasonidos (Fig. 4.13). Como puede observarse, el área total de las secciones de los macarrones fue aumentando con el tiempo de cocinado y, en general, fueron superiores para los macarrones cocinados con ultrasonidos. A los 9 min, se obtuvo con el cocinado en campo ultrasónico un área un 4 % mayor que para la pasta cocinada tradicionalmente ( $p < 0,05$ ), que alcanzó un grosor similar a los 10 min de cocción. Estos resultados confirmarían de nuevo que la aplicación de ultrasonidos permitió alcanzar las características del producto cocinado de forma tradicional en menos tiempo. La mejora en la transferencia de masa se vio reflejada en el incremento de la liberación de electrolitos y materia orgánica al agua. No obstante, los resultados de ganancia de peso y humedad no evidenciaron una mayor captación de agua por la pasta. Podría ocurrir un aumento de la difusión del agua o una distribución distinta de la del cocinado tradicional,

que provocaría una gelatinización más rápida del almidón. Otra posibilidad es que el tratamiento con ultrasonidos alterara morfológicamente los gránulos de almidón, aún rodeados por la matriz proteica de la pasta. Como se mencionó anteriormente, existen diversos estudios en los que se detectó la presencia de poros, canales y grietas en la superficie de gránulos de distintos tipos almidón sonicados (Degrois *et al.*, 1974; Gallant *et al.*, 1972; Huang *et al.*, 2007; Sujka y Jamroz, 2013; Zuo *et al.*, 2012). El daño estructural causado por los ultrasonidos podría ayudar a que, en presencia de la misma cantidad de agua en la pasta, ésta sea captada por los gránulos de almidón con más facilidad que en el cocinado control. En este sentido, Sujka y Jamroz (2013) detectaron que el tratamiento con ultrasonidos (20 kHz, 170 W) aumentaba en un 13 % la absorción de agua y en un 15% la capacidad de hinchamiento de gránulos de almidón de trigo. Otros autores, estudiaron su efecto en las propiedades funcionales y hallaron mediante calorimetría diferencial de barrido un descenso de la temperatura de inicio de gelatinización ( $T_0$ ), de la temperatura de gelatinización ( $T_p$ ) y de la entalpía de gelatinización ( $\Delta H$ ) en almidones de maíz y arroz (Jambrak *et al.*, 2010; Luo *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2013). Este cambio en las propiedades térmicas del almidón podría deberse a al daño físico. En definitiva, el cocinado asistido con ultrasonidos provocaría alteraciones estructurales que facilitarían la gelatinización, reduciendo el tiempo de cocinado óptimo.



**Figura 4.13.** Área total de las secciones de los macarrones cocinados sin (puntos) y con (rayas) aplicación de ultrasonidos 2T. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre control y tratamiento para un mismo tiempo de cocinado.

---

En resumen, según los resultados obtenidos, los ultrasonidos aplicados a temperaturas de ebullición favorecieron la liberación de compuestos al agua de cocción, facilitaron la gelatinización del almidón, posiblemente debido a alguna modificación estructural, y produjeron un ablandamiento más rápido de la pasta durante su cocinado. Sería de interés determinar cuáles son los solutos liberados y cómo puedan afectar a la composición nutricional del producto.

#### *4.3.4. Efectos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado en la calidad nutricional de la pasta*

Como se ha expuesto, a partir de los resultados mostrados de conductividad eléctrica y turbidez, pudo concluirse que la aplicación de ultrasonidos a temperaturas de cocción, favoreció la transferencia de masa, principalmente asociada a la salida de solutos desde la pasta al medio. Debido a la composición de la pasta, uno de los compuestos que podría estar implicado en esta transferencia de masa sería el almidón y las proteínas. En la mayoría de los experimentos, independientemente de las condiciones, los ultrasonidos aumentaron en mayor medida la turbidez que la conductividad del agua en comparación con el cocinado control. La longitud de onda que se utilizó para medir la turbidez, es una medida de enlaces conjugados del C y de los compuestos orgánicos aromáticos. Por tanto, el incremento de la absorbancia al aplicar ultrasonidos podría deberse en parte a una mayor liberación de proteína. Esto no sería deseable, ya que la matriz de gluten que rodea los gránulos de almidón en las pastas alimenticias, dificulta la acción de las amilasas digestivas y ralentiza la liberación y absorción de glucosa (Montignac, 2017). Por esta razón, además del almidón digestible y resistente presente en los macarrones, se determinó la cantidad de almidón liberado al agua de cocción. Esto permitió evaluar el impacto del cocinado asistido con ultrasonidos en la calidad nutricional de la pasta.

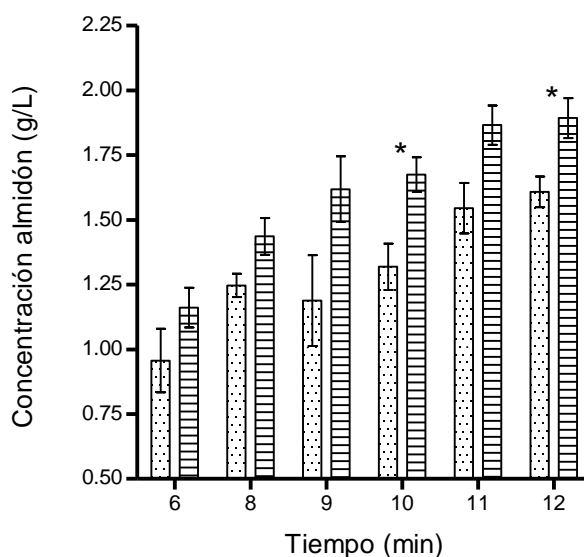
Dependiendo de las condiciones experimentales utilizadas, el tratamiento con ultrasonidos puede causar la despolimerización y ruptura molecular de las cadenas de almidón (Iida *et al.*, 2008; Sujka y Jamroz, 2013; Zheng *et al.*, 2013; Zhu, 2015). Además, podrían liberarse componentes minoritarios de los gránulos, proteínas y lípidos, facilitando la hidrólisis enzimática (Chan *et al.*, 2010). Estos cambios moleculares no serían convenientes en la pasta en el caso suponer un aumento de la digestibilidad del almidón, ya que elevaría su índice glucémico. El índice glucémico (IG) es una medida de la rapidez con la que un alimento puede elevar el nivel de glucosa en la sangre. En cuanto

a su composición, la pasta contiene en general un 70-75 % de hidratos de carbono complejos, fundamentalmente almidón y alrededor de un 12 % de proteína, presentando un índice glucémico clasificado como medio (50) (UNED, 2017). El almidón resistente es la fracción del almidón que no puede ser degradado a glucosa por las enzimas en el intestino delgado, sino que es fermentado en el colon. El almidón puede no ser hidrolizable por varias razones: por resultar físicamente inaccesible a las enzimas, por su propia estructura molecular, por haber sufrido retrogradación o haber sido químicamente modificado. Por ello, es considerado en general como fibra alimentaria y presenta diversos beneficios para la salud, sobre todo por la reducción de la respuesta glucémica e insulinémica asociada al alimento y a su actividad probiótica (Fuentes-Zaragoza *et al.*, 2010). En definitiva, sería interesante que, de ocurrir modificaciones moleculares en el almidón por los ultrasonidos, estas no implicasen un aumento del contenido en almidón digestible o una reducción del resistente.

En cuanto a otros efectos de los ultrasonidos en las propiedades físico-químicas del almidón, Herceg *et al.* (2010), determinaron la textura de geles de almidón de maíz y encontraron que cuando las suspensiones habían sido tratadas previamente con ultrasonidos, exhibían mayor firmeza, adhesividad y cohesividad que los no tratados. Dedujeron que en el almidón tratado con ultrasonidos las cadenas de amilosa y amilopectina se rompieron y reorganizaron de forma distinta dando lugar a una estructura más estable tras la retrogradación. Los autores concluyeron que el tratamiento con ultrasonidos antes de la gelatinización sería capaz de influir en la retrogradación, aumentando la estabilidad de los geles posteriormente formados. Es posible que se deba a una mayor reorganización de las cadenas de almidón. Esto ocurre al trabajar con dispersiones, en el caso de la pasta el almidón no se encuentra en disolución sino rodeado de la matriz de gluten y se está pre tratado. Aun así, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado podría afectar a la extensión de dicha reorganización y aumentar así el contenido de almidón resistente.

Con el fin de dar respuesta a estos planteamientos, se evaluó la cantidad de almidón digestible y almidón resistente en la pasta cocinada, así como la cantidad de almidón liberado al agua de cocción. La Figura 4.14 muestra la evolución de la concentración de almidón total en el agua de cocción de los macarrones preparados tradicionalmente y con ultrasonidos en el intervalo de 6 a 12 min, en torno al tiempo de cocinado óptimo. Como se puede observar, la concentración de almidón fue aumentando

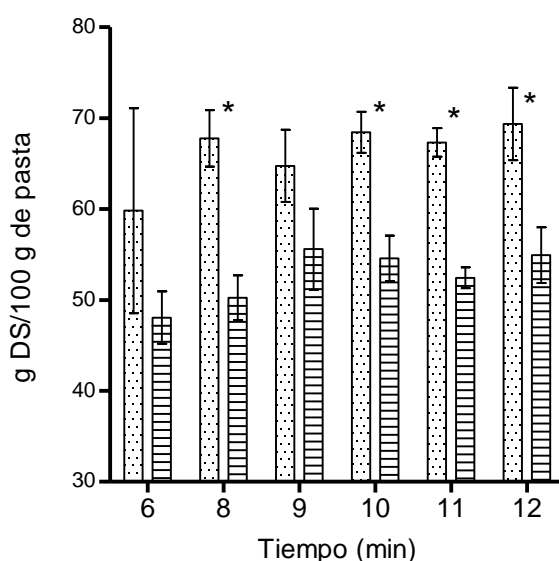
con el tiempo de modo similar a como sucedía con la conductividad eléctrica y la turbidez. La cantidad de almidón liberada al medio fue mayor, entre un 21 y un 36%, en el caso del cocinado asistido con ultrasonidos, en el intervalo de tiempo de estudio. Esto podría suponer una mejora nutricional, ya que se obtendría pasta con un menor contenido en almidón y cabría esperar con un menor índice glucémico (IG).



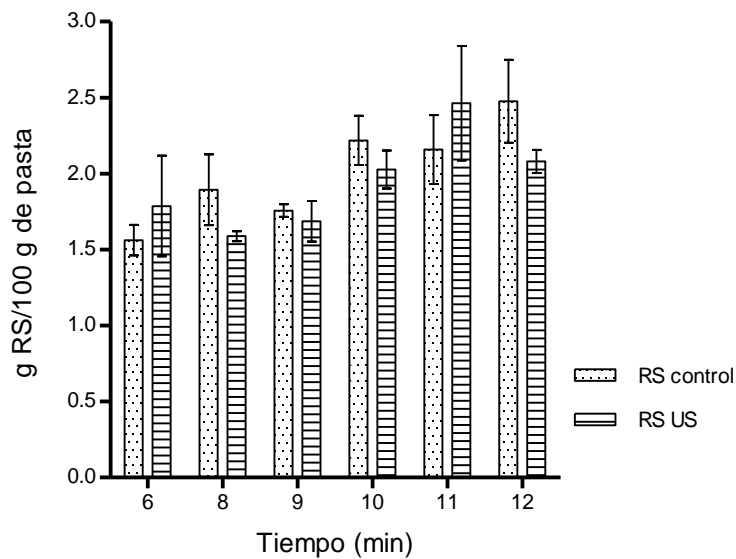
**Figura 4.14.** Concentración de almidón en el agua de cocción de macarrones cocinados sin (puntos) y con (rayas) aplicación de ultrasonidos. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre control y tratamiento para un mismo tiempo de cocinado.

Tras comprobar que la aplicación de ultrasonidos favorecía la transferencia de masa y, concretamente, la liberación de almidón, se estudió si la cocción en campo ultrasónico podía afectar a la calidad nutricional de la pasta, concretamente a su digestibilidad. Como se ha indicado, sería de interés nutricional que se extrajese más almidón, reduciéndose la fracción digestible, pero manteniendo el contenido de almidón resistente en los macarrones. Para ello, se determinó tanto el almidón resistente (RS) como el digestible (DS) en los macarrones cocinados sin y con aplicación de ultrasonidos, en torno al tiempo de cocinado óptimo. El contenido de DS en la pasta (Fig. 4.15) fue mayor con el cocinado control que con el cocinado con ultrasonidos. Esta diferencia fue estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) para los tiempos de cocción 8, 10, 11 y 12 min. Estos resultados indicarían que el cocinado asistido con ultrasonidos favoreció la liberación de almidón digestible al agua. Concretamente, los 8 min de cocción, tiempo de

cocción óptimo para el cocinado con ultrasonidos, el contenido de DS de los macarrones fue un 26% menor que el de los macarrones cocinados tradicionalmente. Respecto al contenido de RS (Fig. 4.16), en ambos casos, el cocinado produjo un incremento en este tipo de almidón, que fue significativo para el control a partir de 10 min de cocción respecto a los 6 min. No obstante, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre el contenido en RS de los macarrones cocinados sin y con campo ultrasónico. En definitiva, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de la pasta redujo la cantidad de almidón digestible en los macarrones, sin apenas afectar al resistente respecto a un cocinado tradicional.



**Figura 4.15.** Contenido de almidón digestible en los macarrones cocinados sin (puntos) y con (rayas) aplicación de ultrasonidos. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre control y tratamiento para un mismo tiempo de cocinado.



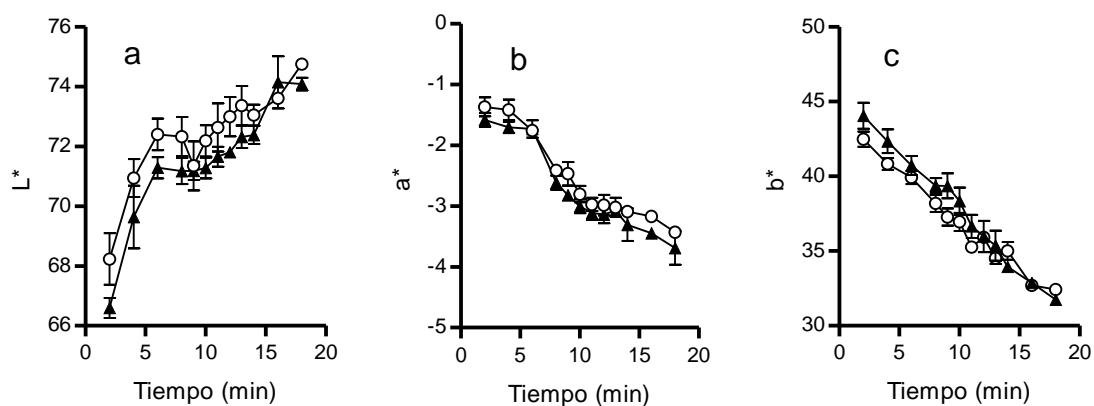
**Figura 4.16.** Contenido de almidón resistente en los macarrones cocinados sin (puntos) y con (rayas) aplicación de ultrasonidos.

En resumen, el cocinado de pasta en campo ultrasónico permitió reducir el tiempo de cocinado óptimo aproximadamente en un 20 %, evidenciado por una gelatinización del almidón más rápida. Estos efectos parecen ser debidos principalmente a una mejora en la conducción del calor a través de la matriz alimentaria. Si bien, es posible que los ultrasonidos fueran capaces de modificar el almidón y la matriz proteica facilitando la hidratación y el cocinado. Además, se produjo una mayor liberación de almidón digestible, reduciendo su contenido en los macarrones, lo que podría implicar un menor índice glucémico del alimento.

#### *4.3.5. Efectos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado en la calidad sensorial de la pasta*

Además del sabor, el color de la pasta es un atributo importante para valorar su calidad sensorial. Así, el color de la pasta común, blanco con matiz amarillo o dorado, es característico, y valorado por los consumidores. Durante el cocinado, se produce una disminución del tono amarillo, al parecer debido a la liberación y degradación térmica de los pigmentos (Giuberti *et al.*, 2015; Petitot *et al.*, 2010). En este sentido, se consideró de interés evaluar el efecto de los ultrasonidos, ya que podrían aumentar dicha disminución en el contenido de pigmentos, aspecto que no sería deseable. Con tal fin, se midieron las coordenadas de color de los macarrones durante el cocinado tradicional y el cocinado en

campo ultrasónico (Fig. 4.17). Como se observa, el cocinado, independientemente del sistema, aumentó la luminosidad ( $L^*$ ) y disminuyó el valor de  $a^*$  y  $b^*$  en ambos procesos. Es decir, los macarrones cocinados resultaron más claros, con mayor tonalidad verdosa y menos amarillentos que los macarrones secos. En cuanto al efecto de los ultrasonidos, los macarrones mostraron valores de las coordenadas de color superiores a los macarrones control. En el tiempo de cocinado óptimo (Tabla 4.3), 10 min para el cocinado control y 8 min para el cocinado asistido por ultrasonidos, no se hallaron diferencias significativas en las coordenadas  $L^*$  y  $a^*$ , pero sí para la coordenada  $b^*$ . Según estos resultados, el cocinado en campo ultrasónico mantendría mejor el color amarillo en el producto final indicando que se perderían menos pigmentos, posiblemente debido a un menor tiempo de exposición de la pasta al agua de cocción a 100 °C. De acuerdo al cálculo de  $\Delta E^*_{ab}$  mediante la Ecuación 4.1, esta diferencia de color podría ser perceptible por el ojo humano ( $\Delta E^*_{ab} > 3$ ).



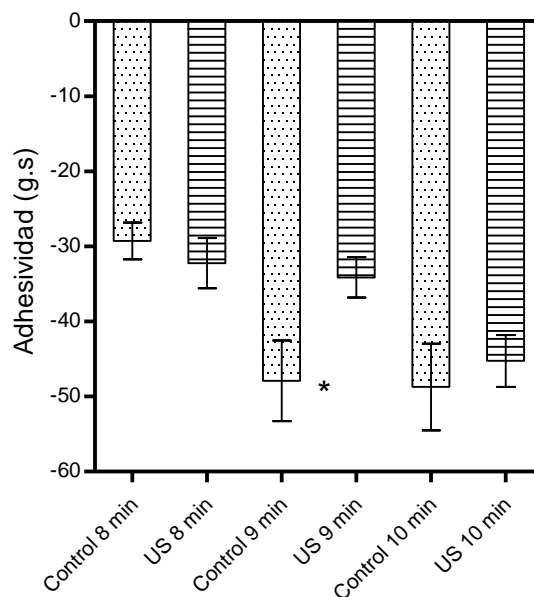
**Figura 4.17.** Variación de las coordenadas  $L^*$  (A),  $a^*$  (B) y  $b^*$  (C) con el tiempo de cocinado para macarrones cocinados sin (▲) y con (○) aplicación de ultrasonidos .



**Tabla 4.3.** Coordenadas de color CIELAB para el tiempo de cocinado óptimo (OCT) y diferencia de color ( $\Delta E^*ab$ ) para macarrones cocinados sin (control) y con aplicación de ultrasonidos (US).

Coordenadas a OCT (10 min)			Coordenadas a OCT (8 min)			$\Delta E^*ab$
$L^*$ control	$a^*$ control	$b^*$ control	$L^*$ US	$a^*$ US	$b^*$ US	
$71,28 \pm 0,61$	$-3,00 \pm 0,20$	$36,95 \pm 1,04$	$72,33 \pm 0,12$	$-2,41 \pm 0,11$	$39,37 \pm 0,86$	$3,24 \pm 1,76$

Como se mencionó en la Introducción de este capítulo, durante el cocinado, parte del almidón es liberado de la matriz de la pasta, quedando en superficie y favoreciendo que el producto se adhiera entre sí (D'Edigio *et al.*, 1976; Bonomi *et al.*, 2012). Además de la dureza o firmeza (*al dente*), la adhesividad es uno de los principales atributos que determinan la calidad sensorial de la pasta. Es deseable que el producto quede poco adhesivo y suelto. La aplicación de ultrasonidos podría ayudar a reducir la adhesividad de la pasta liberando al agua de cocción el almidón que se acumula en la superficie de la pasta durante el cocinado. Según los resultados anteriores, el cocinado asistido con ultrasonidos incrementó la transferencia de almidón al agua de cocción entre un 27 y un 33 % en el intervalo entorno al OCT. Por estos motivos, se evaluó con más detalle el impacto de la aplicación de ultrasonidos en la adhesividad de la pasta. Como se observa en la Figura 4.18, a los 9 min y 10 min de cocinado, los macarrones cocinados de modo tradicional resultaron más adhesivos, aunque solo lo fueron significativamente a los 9 min. Si se realiza la comparación a tiempo de cocinado óptimo, el ahorro de 2 min de tiempo de cocción con ultrasonidos implicó que la pasta obtenida fuera un 51 % menos adhesiva.



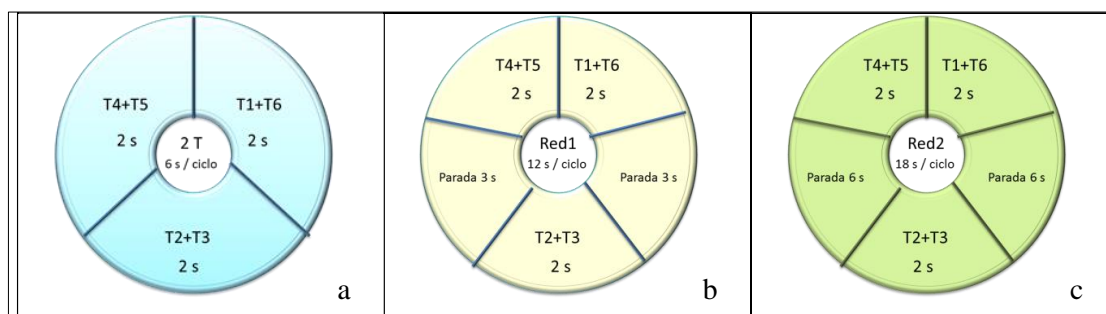
**Figura 4.18.** Adhesividad de los macarrones cocinados sin (puntos) y con (rayas) aplicación de ultrasonidos tras 8, 9 y 10 min. de cocinado. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre control y tratamiento para un mismo tiempo de cocinado.

#### 4.3.6. Optimización del cocinado de pasta con ultrasonidos

Como ya se ha comentado, la etapa de preparación de la pasta por el consumidor final es de todo el ciclo de vida, la que representa el mayor consumo energético (Bevilacqua et al., 2007). Por eso, en esta parte de la investigación, se estudió si los beneficios hallados en el cocinado de pasta podrían conseguirse con menores intensidades de campo ultrasónico. Esta optimización se centró en el tiempo de cocinado óptimo, basado en la medida de la firmeza de la pasta a lo largo del cocinado sin y con ultrasonidos. El objetivo principal de este apartado fue, por tanto, determinar si el cocinado con ultrasonidos permitiría obtener pasta de similares características organolépticas, pero con un menor consumo energético que la cocción tradicional. Este objetivo se abordó desde tres posibles vías: la disminución de la potencia ultrasónica, la optimización de la exposición de los macarrones al campo ultrasónico y la proporción agua/alimento.

4.3.6.1. Reducción del consumo energético asociado al funcionamiento de la olla de ultrasonidos

Como se ha mostrado en los apartados anteriores, la aplicación de ultrasonidos permitió reducir un 20 % el tiempo necesario para lograr la firmeza ideal; sin embargo, el consumo energético se incrementó respecto al control en un 10,3 %. El equipo desarrollado para la olla de ultrasonidos, no permite variar parámetros de los ultrasonidos como la amplitud como ocurre con otros equipos comerciales. Por esta razón, para reducir la intensidad del campo aplicado y por tanto el consumo de energía, las estrategias posibles eran, o bien reducir el número de transductores en funcionamiento o bien introducir secuencias de parada, en lugar de trabajar en modo continuo. Se decidió seleccionar dos nuevos protocolos a partir del utilizado 2T (Fig. 4.19). El protocolo denominado *Red1*, consistió en el funcionamiento de los transductores por parejas durante 2 segundos, pero con 2 paradas de 3 segundos por ciclo, lo que supondría una reducción teórica aproximada del 50 % del tiempo de funcionamiento de los transductores por ciclo respecto al protocolo 2T (Tabla 4.4). En el otro protocolo seleccionado, *Red2*, los transductores se activaban por parejas durante 2 segundos, en este caso introduciendo 2 paradas de 6 segundos por ciclo, reduciendo así alrededor del 33 % del tiempo de funcionamiento de los transductores. Estos protocolos serían similares al modo “degas” del que disponen la mayoría de baños de ultrasonidos comerciales.

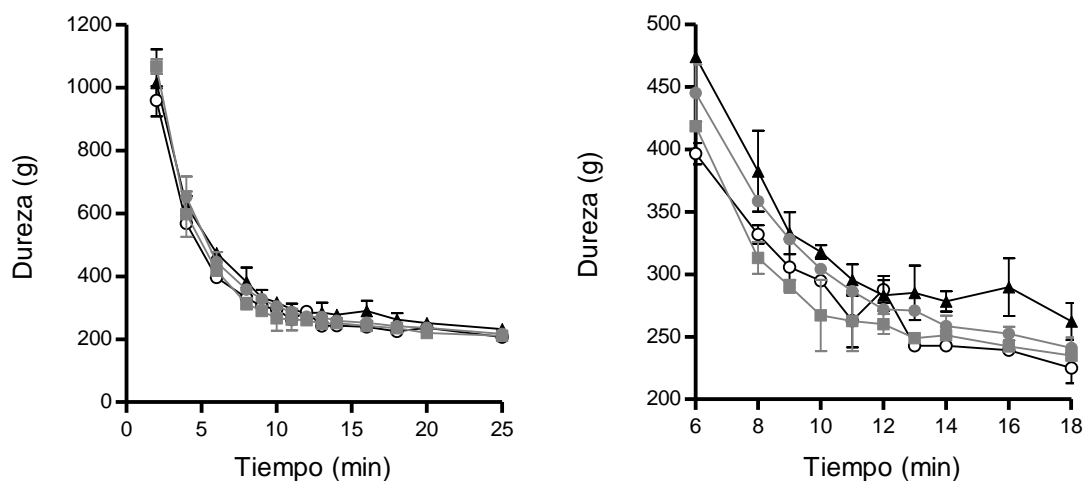


**Figura 4.19.** Secuencia de activación de los transductores para los protocolos 2T (a), Red1 (b) y Red2 (c).

**Tabla 4.4.** Duración del ciclo de funcionamiento y reducciones teóricas para los protocolos de ultrasonidos Red1 y Red2, respecto a 2T.

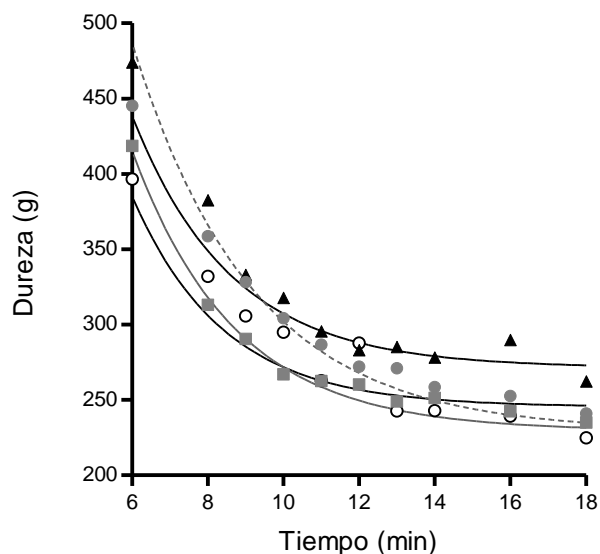
<i>Protocolo US</i>	<i>Duración del ciclo (s)</i>	<i>Funcionamiento (s)</i>	<i>Reducción teórica (%)</i>
<i>2T</i>	6	6	
<i>Red1</i>	12	6	50
<i>Red2</i>	18	6	33

Aplicando estos protocolos, se cocinaron los macarrones como en los experimentos anteriores, 100 g de macarrones añadidos en ebullición en 1000 ml de agua destilada, cocinados sin y con aplicación de ultrasonidos en posición 7/9 de la placa de inducción. Se tomaron muestras a distintos tiempos, tanto de la pasta como del agua de cocción y se midieron los mismos parámetros que en apartados anteriores. En la Figura 4.20, se muestran las curvas de evolución de la textura con el tiempo de cocinado control y con ultrasonidos en protocolo 2T, Red1 y Red2. Para observar con mayor claridad las diferencias, únicamente se han representado los datos obtenidos entre los 6 y 18 min. Como se observa, la dureza de los macarrones preparados en base al protocolo en Red1 presentó unos valores muy similares a los obtenidos con la aplicación de los ultrasonidos en 2T, mientras que Red2 se aproximó más a la dureza obtenida con el cocinado tradicional.



**Figura 4.20.** Evolución de la dureza de los macarrones con el tiempo de cocinado sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos con los protocolos 2T (○), Red1 (■) y Red2 (●).

Para analizar los resultados más exhaustivamente, las curvas de textura de la Figura 4.20 se describieron con el modelo de caída exponencial utilizando la Ecuación 4.3 (Fig. 4.21). De nuevo, se han representado los resultados correspondientes a tiempos de cocinado entre 6 y 18 min. Como se observa, la Ecuación 4.3 describió adecuadamente los datos experimentales. La Tabla 4.5 presenta los valores de los parámetros de la ecuación tras el correspondiente ajuste a las gráficas. Para poder comparar los resultados, se consideró fijó el valor de dureza inicial  $y_0$  a 1950,3 g, que correspondía al valor medio obtenido de a tiempo cero tras un primer ajuste de la ecuación a las curvas control, 2T, Red1 y Red2 sin aplicar restricciones. Como se observa, la utilización de ultrasonidos en los protocolos Red1 y Red2 permitió obtener una menor dureza final (un 15% menos duros) de los macarrones (*plateau*). Sin embargo, esta dureza se alcanzaría más rápido (valor K) con el protocolo 2T. No se observaron diferencias estadísticamente significativas en la constante de velocidad del proceso para el caso del cocinado control y Red1. Red2 presentó la menor constante de velocidad y la mayor vida media de los cuatro casos comparados. Salvo por el menor valor del *plateau* obtenido con los protocolos Red1 y Red2 de ultrasonidos, los resultados del ajuste no parecen mostrar diferencias importantes en los resultados.



**Figura 4.21.** Curvas de dureza de los macarrones descritas con el modelo de caída exponencial para los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos con los protocolos 2T (○), Red1 (■) y Red2 (●).

**Tabla 4.5.** Parámetros de la Ecuación 4.3 tras su ajuste a las curvas de textura de la Figura 4.20. Se incluyen los parámetros  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Muestra	$Y_0$ (g)	Plateau (g)	$K$ ( $min^{-1}$ )	Vida media (min)	$R^2$	ECM
Control	1950,3	271,3 ± 8,4 <sup>a</sup>	0,384 ± 0,012 <sup>a</sup>	1,804	0,974	1097,5
US 2T	1950,3	245,3 ± 5,9 <sup>b</sup>	0,417 ± 0,009 <sup>b</sup>	1,664	0,985	572,6
US Red1	1950,3	229,5 ± 5,5 <sup>c</sup>	0,371 ± 0,007 <sup>a</sup>	1,870	0,991	451,0
US Red2	1950,3	229,0 ± 10,4 <sup>c</sup>	0,316 ± 0,010 <sup>c</sup>	2,193	0,980	1372,1

Empleando las ecuaciones obtenidas del ajuste, se halló la firmeza para cada tiempo de cocinado y se compararon los datos de los dos nuevos protocolos con los del control (Tabla 4.6). En el caso de las diferencias entre las durezas de la pasta control y Red1, resultaron significativas de los 8 a los 11 min ( $p < 0,05$ ). En el caso de las diferencias entre el control y Red2, las diferencias fueron menores y no significativas para todos los

tiempos estudiados. En ambos casos, las diferencias de dureza de los tratamientos con el control fueron mayores cuanto menor fue tiempo de cocinado.

**Tabla 4.6.** Diferencias entre los valores de dureza obtenidos para los protocolos control, US Red1 y US Red2 a distintos tiempos de cocinado. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas entre los resultados ( $p < 0,05$ ).

<i>Tiempo</i>	<i>6 min</i>	<i>8 min</i>	<i>9 min</i>	<i>10 min</i>	<i>11 min</i>	<i>12 min</i>
<i>Control-Red1</i>	55,65	69,45 (*)	42,82 (*)	37,56 (*)	32,89 (*)	24,99
<i>Control-Red2</i>	28,89	24,02	4,839	13,71	8,918	11,07

Finalmente, las ecuaciones obtenidas permitieron calcular el tiempo necesario para lograr la dureza de referencia de 307 g (10 min de cocinado control) siendo de 8,0 min para 2T, 8,4 min para Red1 y 9,8 min para Red2. Es decir, el tiempo de cocinado óptimo para Red1 resultó similar al del protocolo 2T.

Una vez evidenciada la posibilidad de reducir el tiempo de cocinado con el protocolo Red1, se determinó el consumo eléctrico para cada uno de los protocolos de cocinado aplicados. Para realizar los cálculos de consumo, se registraron todas las medidas de potencia eléctrica consumida medidas con un vatímetro durante 1 min y se tomó la media de todos los valores obtenidos. La Tabla 4.7 muestra el consumo de la placa de inducción y la de la olla de ultrasonidos, el tiempo de cocinado óptimo en cada caso y el consumo total asociado a cada proceso. Como puede observarse, Red1 permitió reducir el tiempo de cocinado óptimo en un 16 % respecto al proceso tradicional, de 10 a 8,4 min, valor similar a la reducción lograda con 2T, que fue del 20 %. Además, la aplicación de ultrasonidos en protocolo Red1 consiguió disminuir un 10,2 % la energía necesaria para alcanzar la dureza óptima respecto al control. En cuanto al protocolo Red2, tan solo logró una mejora en el tiempo de cocinado de 0,2 min según la ecuación obtenida tras el ajuste de los datos, consumiendo aproximadamente un 3 % más de energía que en cocinado control. Por lo tanto, se puede concluir que la aplicación de ultrasonidos con el protocolo Red1 permitió alcanzar la dureza que se consideró de referencia (307,3 g) en menor tiempo y con un consumo energético más reducido frente al cocinado tradicional.

**Tabla 4.7.** Consumos de la placa de inducción y olla de ultrasonidos durante el cocinado de macarrones en los distintos protocolos investigados. Se incluye el tiempo de cocinado en cada caso, los porcentajes de consumo y la reducción tomando como referencia el proceso control sin aplicación de ultrasonidos.

<i>Condiciones</i>	<i>Consumo olla (W)</i>	<i>Consumo inducción (W)</i>	<i>t (min) cocinado</i>	<i>KJ consumidos</i>	<i>% consumo</i>	<i>% Reducción</i>
<i>Control</i>	-	485,8	10	291,5	100	
<i>US 2T</i>	196,5	473,2	8,0	321,5	110,3	<b>10,3</b>
<i>US Red1</i>	46,2	473,2	8,4	261,8	89,8	<b>-10,2</b>
<i>US Red2</i>	35,3	473,2	9,8	299,0	102,6	<b>2,6</b>

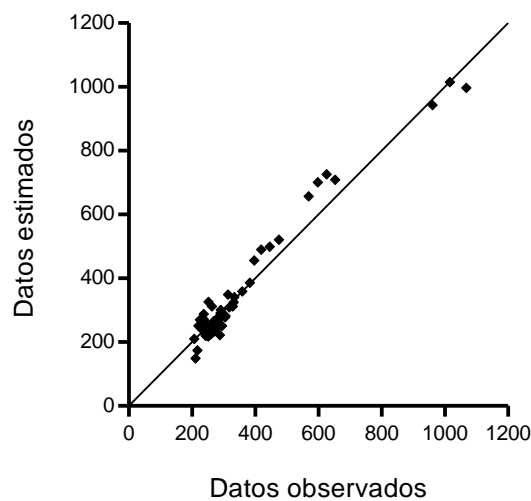
A partir de los datos de consumo y las curvas de textura de los distintos protocolos investigados mostrados en la Figura 4.20, se llevó a cabo una regresión múltiple con el objetivo de estimar la dureza de los macarrones en función del tiempo de cocinado y la potencia total aplicada (de la placa de inducción y de los ultrasonidos). La Tabla 4.8 muestra los parámetros de la ecuación polinómica que describe dicha relación, así como el intervalo de confianza para el 95% de los coeficientes de cada uno de los parámetros de la ecuación y la importancia de cada uno de los parámetros de la misma. Es preciso señalar que dicha ecuación sólo es válida en las condiciones investigadas, para una potencia de inducción de 7/9 (485 W), y con los volúmenes de agua (1000 ml) y pesos de producto (100 g) estudiados. La Figura 4.22 muestra la relación entre los valores reales y los estimados con la ecuación, mostrando que no hay valores sobre o subestimados. La relación entre los valores observados y los estimados con la ecuación obtuvo unos valores de  $R^2$ ,  $R^2$ -ajustado y ECM de 0,946, 0,941 y 54,60, respectivamente. Estos resultados indican que la ecuación describe adecuadamente los datos experimentales.



**Tabla 4.8.** Parámetros de la ecuación polinómica que describe la relación entre la dureza de los macarrones con el consumo eléctrico y el tiempo de cocinado en campo ultrasónico. Se incluyen el valor P y el error estándar de cada coeficiente.

$$D = b_0 + b_1 * t^2 + b_2 * t * E + b_3 * E^2 + b_4 * t^3 + b_5 * t * E^2$$

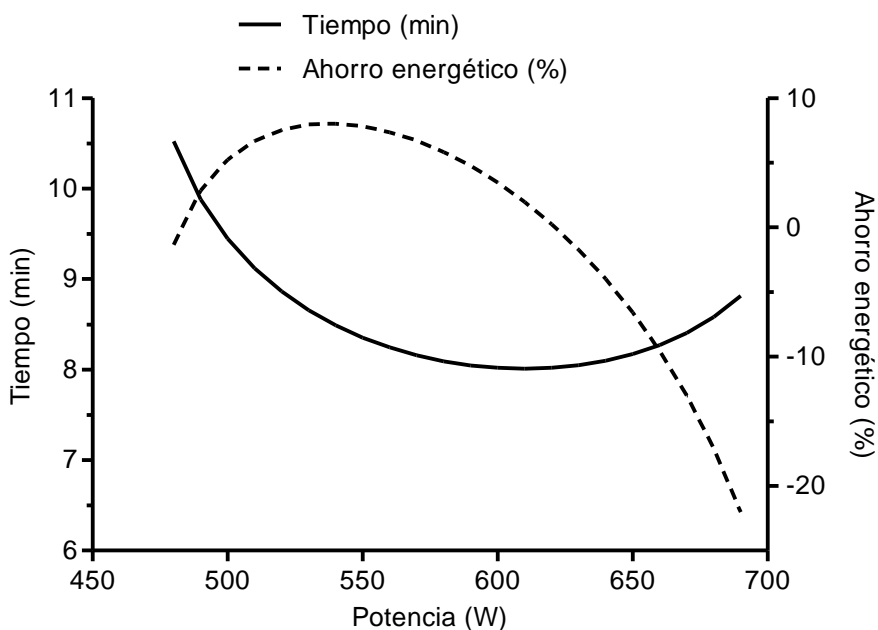
	Coefficiente	Valor P	Error estándar
b0	1485,9	1,8558E-26	70,75
b1	13,74	1,15452E-17	1,056
b2	-0,786	1,03746E-22	0,04555
b3	-0,000358	0,06527	0,000190
b4	-0,273	3,26149E-14	0,02605
b5	0,000689	2,54621E-20	4,55052E-05



**Figura 4.22.** Relación entre los valores reales y estimados según la ecuación desarrollada que se muestra en la Tabla 4.8. La línea corresponde a la recta de equivalencia.

A partir de la ecuación de dureza, se construyó la Figura 4.23. La gráfica de línea continua, representa las condiciones de tiempo de cocinado y potencia total suministrada (placa de inducción más equipo de ultrasonidos) para conseguir macarrones cocinados con la dureza de referencia de 307 g. La gráfica de línea discontinua, muestra el porcentaje de energía ahorrado asociado a cada proceso, considerando como 100 % de consumo el correspondiente al cocinado control de 10 min a potencia 7/9 (291 kJ). Un valor negativo

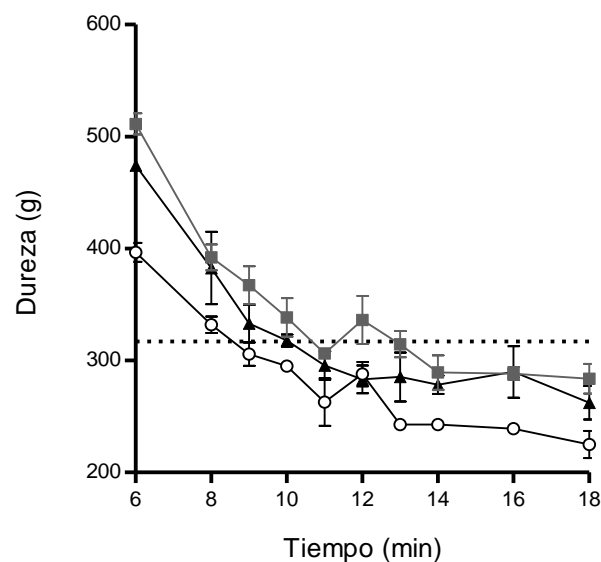
indica que para la aplicación de ultrasonidos en esas condiciones el consumo es mayor con respecto al control y, si es positivo, es más rentable el nuevo proceso asistido por ultrasonidos. De esta forma, si se quisiera minimizar el tiempo de cocinado de la pasta, 8 min, sería preciso aplicar ultrasonidos de forma que la potencia total del proceso fuera 610 W, correspondiendo 476 W al calentamiento por inducción. Si por el contrario el objetivo fuera el máximo ahorro energético, alrededor del 8%, se podría conseguir con 540 W y 8,5 min, parámetros similares a los obtenidos con el protocolo Red1. Este valor es algo inferior al observado con Red1 (10%) en un 2% debido a la precisión de la ecuación desarrollada. Tratamientos desde los 490 hasta 620 W permitirían conseguir un ahorro energético superior al cocinado tradicional en placa de inducción (potencia 7/9 – 476 W) y entre 490 y 700 W en el tiempo de cocinado (menos de 10 min) a temperaturas de ebullición. En cualquier caso, sería interesante estudiar el efecto de distintas potencias y tiempos con el fin de validar la ecuación desarrollada y predecir otras posibles combinaciones.



**Figura 4.23.** Relación entre los consumos energéticos (línea discontinua) y los tiempos (línea continua) de cocinado con inducción (potencia 7/9 – 476 W) asistido con ultrasonidos para conseguir una dureza de los macarrones de 307 g (dureza conseguida con cocinado en inducción tras 10 min en ebullición).

Con el fin de dar mayor robustez a la ecuación obtenida, además de las condiciones ya testadas al aplicar ultrasonidos (2T, Red1 y Red2), se aplicó un nuevo protocolo a mayor potencia en este caso utilizando los 6 transductores al mismo tiempo. Dependiendo

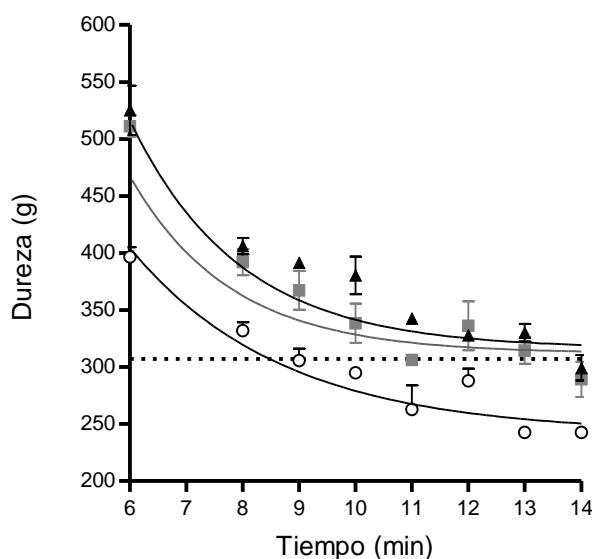
del tipo de proceso, podría resultar interesante aplicar mayor potencia ultrasónica, es decir, aumentar el número de transductores funcionando a la vez. Para ello, se consideró conveniente introducir lapsos de parada para no incrementar excesivamente el consumo energético. En cada ciclo, los seis transductores funcionan durante 2 s y después hay una parada de 2 s, resultando una potencia ultrasónica de 239 W, frente a los 196 W de media del 2T. Con objeto de estudiar la influencia del protocolo de trabajo de los transductores en el efecto de los ultrasonidos durante el cocinado de pasta, se realizó el experimento descrito anteriormente aplicando los ultrasonidos en 6T. En la Figura 4.24, se representa la curva de evolución de la dureza de macarrones control, 2T y 6T en el rango próximo al tiempo de cocinado óptimo.



**Figura 4.24.** Evolución de la dureza de los macarrones con el tiempo de cocinado sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T (○) y 6T (■).

Como se observa, la aplicación del protocolo 6T redujo la dureza de la pasta con respecto al control, pero fue inferior esa reducción a la del protocolo 2T. Hay que destacar que los valores de dureza iniciales obtenidos para este estudio fueron mayores que los del estudio anterior, probablemente debido a la utilización de un distinto lote de macarrones. Por ello, el valor de dureza ideal tomando como referencia la dureza a los 10 min de los macarrones control, también resultó superior. De nuevo, por medio la ecuación obtenida del ajuste al modelo de caída exponencial se calculó que para obtener una pasta con textura similar a la de referencia, el tiempo de cocinado sería de 8,5 min con el protocolo

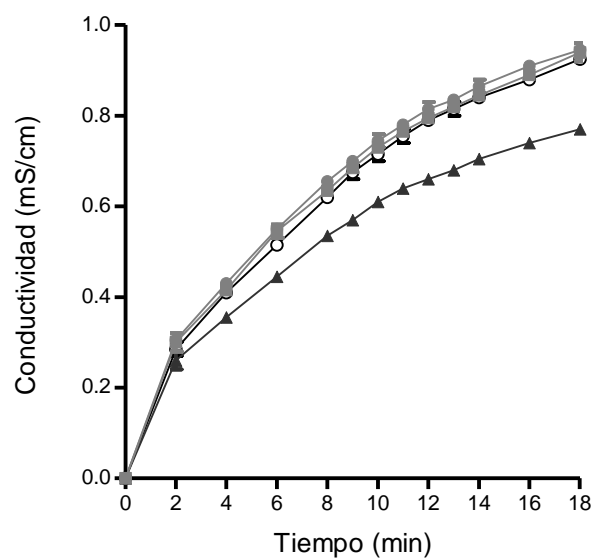
6T. Teniendo en cuenta la potencia energética total aplicada (715 W), la ecuación desarrollada estaría estimando unos 9 min de cocinado bajo campo ultrasónico, tiempo dentro del rango observado experimentalmente. Este resultado indicaría que la ecuación desarrollada, siempre que se trabaje con una potencia de inducción de 7/9 (473-476W), con los volúmenes de agua y peso de producto, permitiría predecir los tiempos de cocinado, así como el posible ahorro energético.



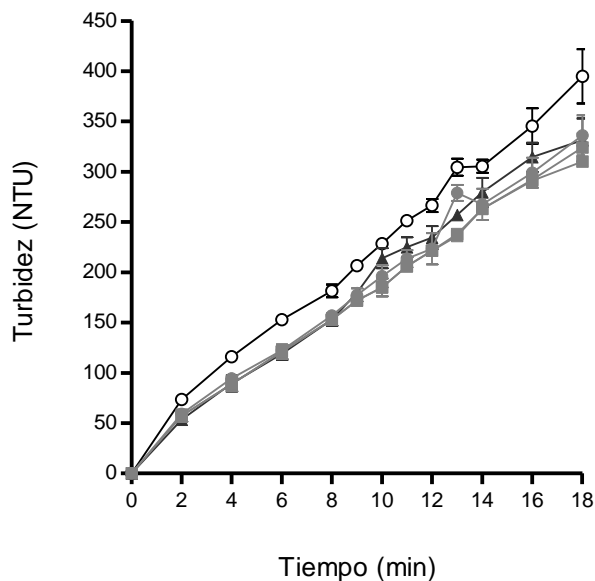
**Figura 4.25.** Curvas de dureza de los macarrones descritas con el modelo de caída exponencial para los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos 2T (○) y 6T (■).

Si bien la optimización mostrada permitiría definir un nuevo protocolo de cocinado con un menor tiempo y consumo (Red1), también se consideró interesante evaluar la posible mejora de transferencia de masa aplicando los anteriores protocolos, Red1 y Red2. Para ello y al igual que en el apartado anterior, se estudió la variación de la conductividad eléctrica y de la turbidez del agua de cocción y la ganancia en peso y humedad de los macarrones. En la Figura 4.26, se muestra cómo la aplicación de ultrasonidos, tanto con el protocolo original 2T como con las modificaciones Red1 o Red2, aumentó la conductividad del agua de cocción de manera significativa. Según estos resultados, el cocinado asistido con ultrasonidos favorecería la liberación de solutos de los macarrones al agua, independientemente de si se aplicaban continuamente o intermitentemente. Por el contrario, la turbidez no se vio afectada, incrementándose en

Red1 y Red2 con el tiempo de cocción, de manera similar al control, observándose únicamente diferencias significativas con el cocinado en modo 2T. Estos resultados indican que hay un movimiento selectivo de solutos al aplicar ultrasonidos. En este caso, la potencia ultrasónica aplicada en cualquiera de los protocolos sería suficiente para la liberación de electrolitos, requiriéndose mayor potencia ultrasónica para sólidos solubles que modificasen la turbidez, como en el protocolo 2T. Sería de interés determinar el tipo de solutos liberados ya que permitiría determinar posibles beneficios adicionales, por ejemplo, la disminución del índice glucémico, a los ya descritos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de pasta.

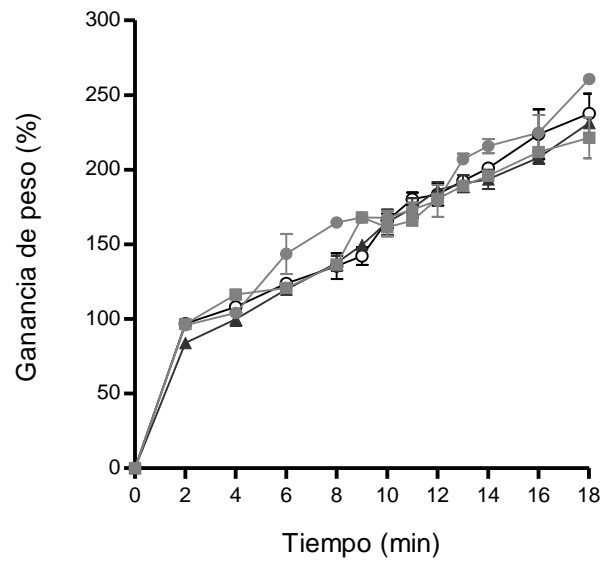


**Figura 4.26.** Evolución de la conductividad eléctrica del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos 2T (○), Red1 (■) y Red2 (●).

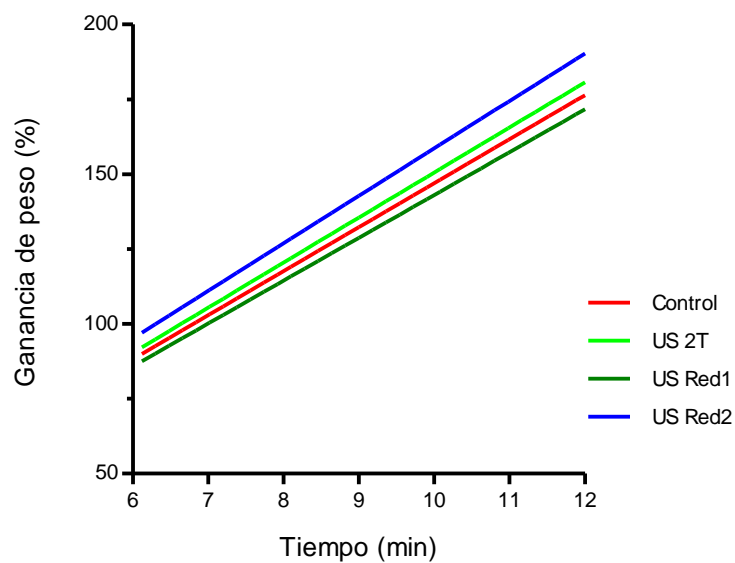


**Figura 4.27.** Evolución de la turbidez del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos 2T (○), Red1 (■) y Red2 (●).

Finalmente, respecto al grado de hidratación de la pasta, medida como ganancia de peso, la aplicación de ultrasonidos en ninguno de los tres protocolos, 2T, Red1 y Red2, logró un incremento significativo del peso en comparación con el cocinado control (Fig. 4.28). No obstante, realizando la regresión lineal de las gráficas de ganancia de peso en un intervalo de tiempo de cocinado más reducido (zona lineal), se observó un mayor grado de hidratación de los macarrones cocinados con el protocolo Red2 (Fig. 4.29). Estos resultados indicarían que la introducción de lapsos de parada en el ciclo y consecuentemente la aplicación de ultrasonidos de forma intermitente, podría favorecer que la pasta capte agua, mientras que la liberación de solutos de la pasta al agua parece intensificarse con una aplicación continua de ultrasonidos. Este es un aspecto que podría resultar de interés investigar ya que dependiendo del protocolo de ultrasonidos aplicados se podría conseguir uno u otro efecto en el producto final cocinado.



**Figura 4.28.** Evolución de la ganancia de peso de los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos 2T (○), Red1 (■) y Red2 (●).



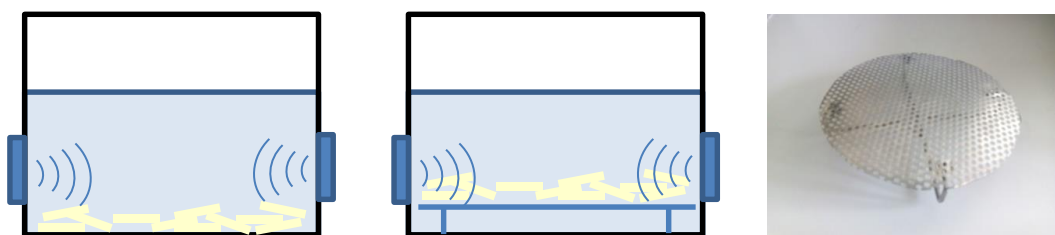
**Figura 4.29.** Regresión lineal de los datos de 6 a 12 min sobre la ganancia de peso de los macarrones aplicando o no distintos protocolos de ultrasonidos durante el cocinado mostrados en la Figura 4.28.

En resumen, se ha desarrollado una ecuación que permite determinar las condiciones óptimas de potencia eléctrica total, teniendo en cuenta la placa de inducción y los ultrasonidos, que permiten la máxima reducción del tiempo y de la energía consumida para el cocinado de macarrones. Además, dependiendo de la intensidad

ultrasonica aplicada, se podrían conseguir efectos adicionales que variarían entre la liberación selectiva de electrolitos o sólidos solubles, hasta la mayor o menor captación de agua durante su cocinado.

#### 4.3.6.2. Optimización de la exposición de la pasta a los ultrasonidos

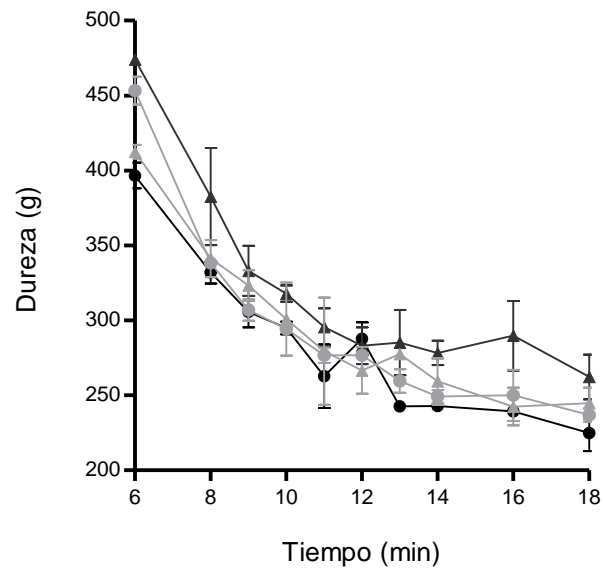
Tal y como se explicó en el Capítulo 3 de descripción del diseño de la olla, los transductores fueron colocados a 2,5 cm de la base para distanciarlos de la placa de inducción, así como para salvar la curvatura inferior del recipiente. Por esta razón, una vez optimizado el cocinado con ultrasonidos en las condiciones establecidas de trabajo, se planteó la posibilidad de exponer más directamente el alimento a la fuente de los ultrasonidos y estudiar si esa configuración permitiría aumentar las ventajas observadas. Para ello, se construyó una base de acero inoxidable perforado de 2,5 cm de altura, mostrada en la Figura 4.30, que se colocó en el fondo de la olla y sobre la cual se dispondría el alimento. De esta forma, el alimento quedaría en la misma altura que los transductores, es decir sometidos a una acción más directa de los ultrasonidos.



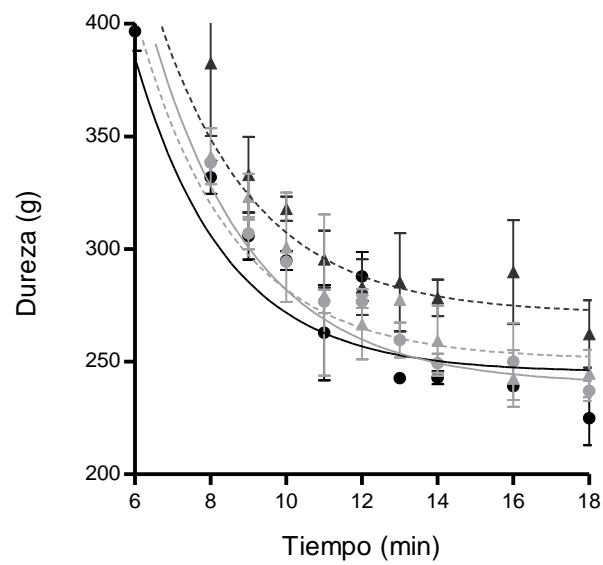
**Figura 4.30.** Esquema de la colocación y detalle del soporte utilizado para evaluar una posible optimización de la exposición del alimento a los ultrasonidos durante su cocinado.

La Figura 4.31 representa las gráficas de evolución de la textura con el tiempo de cocinado del control y el tratamiento 2T, sin y con utilización de soporte. Con el fin de observar con más detalle los resultados, se muestran los datos de textura en el intervalo de 6 a 18 min de cocinado. La Figura 4.32 muestra las curvas teóricas obtenidas tras el ajuste de los datos de la Figura 4.31 con la Ecuación 4.3. La Tabla 4.9 muestra los parámetros de la Ecuación 4.3 calculados para los distintos cocinados evaluados sin y con soporte, así como el tiempo necesario para conseguir una dureza de referencia de 307,3 g para cada uno de los protocolos de cocinado de los macarrones.





**Figura 4.31.** Evolución de la dureza de los macarrones con el tiempo de cocinado sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T (●) sin (negro) o con utilización de soporte (gris).



**Figura 4.32.** Curvas de dureza de los macarrones ajustadas con el modelo de caída exponencial para los macarrones cocinados sin (▲) y con aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T (●) sin (negro) o con utilización de soporte (gris).

**Tabla 4.9.** Parámetros de la Ecuación 2 tras su ajuste a las curvas de textura de la Figura 4.32. Se incluyen los parámetros  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

<i>Muestra</i>	$Y_0$ (g)	<i>Plateau</i> (g)	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	<i>Vida media</i> (min)	$R^2$	<i>ECM</i>
<i>Control</i>	1950,3	271,3 ± 8,4 <sup>a</sup>	0,384 ± 0,012 <sup>ac</sup>	1,804	0,974	1097,5
<i>Control soporte</i>	1950,3	253,9 ± 10,2 <sup>ab</sup>	0,402 ± 0,015 <sup>ab</sup>	1,724	0,960	1677,6
<i>US 2T</i>	1950,3	245,3 ± 5,9 <sup>b</sup>	0,417 ± 0,009 <sup>b</sup>	1,664	0,985	572,6
<i>US 2T soporte</i>	1950,3	239,8 ± 8,0 <sup>b</sup>	0,371 ± 0,010 <sup>c</sup>	1,871	0,978	973,6

Como se observa en las gráficas, la aplicación de ultrasonidos en presencia del soporte, apenas supuso variación respecto al cocinado control utilizando el soporte, aunque sí respecto al control original. La utilización de soporte permitiría alcanzar una dureza final inferior aplicando o no ultrasonidos (Tabla 4.9). En cuanto al cocinado control, el empleo del soporte aparentemente tuvo un efecto positivo, incrementando la velocidad de descenso de la dureza, como se deduce de los valores de  $k$  y de vida media y logrando la dureza de referencia de 307 g a los 8,7 min. Por el contrario, la utilización del soporte con ultrasonidos, disminuyó el valor de  $k$ , de 0,417 a 0,371 y aumentó la vida media de 1,664 a 1,871. Más concretamente, incrementó el tiempo de cocinado asistido con ultrasonidos de 8 min en 2T a 8,6 en 2T soporte (Tabla 4.10) para alcanzar una dureza de referencia. La incorporación de un soporte, además de reducir el tiempo de cocinado tradicional, podría implicar también un ahorro energético como se muestra en la Tabla 4.10. En el caso del cocinado control con soporte, se redujo en un 14 % tanto el tiempo de cocinado como el consumo energético respecto al control. Sin embargo, la aplicación de ultrasonidos en modo 2T con soporte, alcanzó una reducción del tiempo similar, 13 %, pero incrementó el consumo casi en un 20 %. Como se ha mostrado en el apartado anterior, la aplicación del protocolo Red1 permitiría también reducir el coste energético del proceso, pero no tanto como si no se aplican ultrasonidos y se utiliza un soporte en la base de la olla donde se cocinen los alimentos.

**Tabla 4.10.** Consumos de la olla de ultrasonidos y la placa de inducción durante el cocinado de macarrones en los distintos protocolos investigados. Se incluye el tiempo de cocinado óptimo, el consumo total del

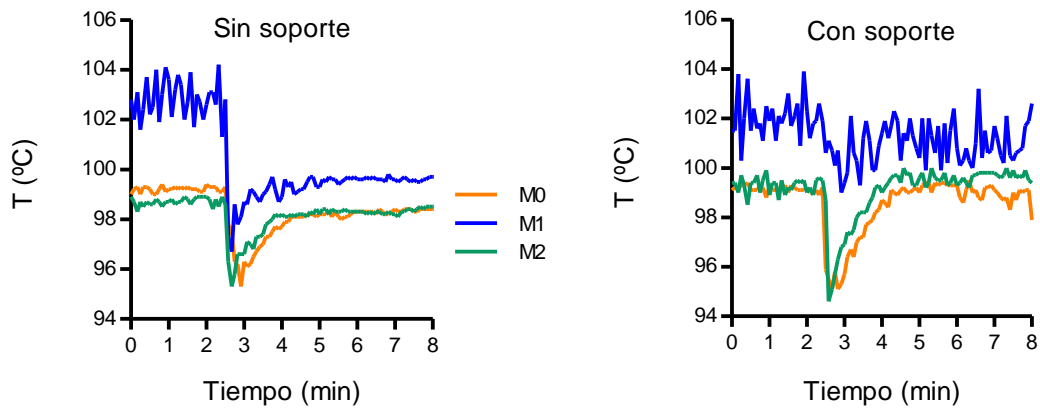
proceso, el porcentaje de consumo y de reducción energética tomando como referencia el del proceso control.

<i>Condiciones</i>	<i>Consumo olla (W)</i>	<i>Consumo inducción (W)</i>	<i>OCT (min)</i>	<i>KJ consumidos</i>	<i>% consumo</i>	<i>% reducción</i>
<i>Control</i>	-	485,8	10	291,5	100	-
<i>US 2T</i>	196,5	473,2	8,0	321,5	110,3	<b>10,3</b>
<i>Control soporte</i>	-	485,8	8,6	250,7	86,0	<b>-14,0</b>
<i>US 2T soporte</i>	196,5	473,2	8,7	349,6	119,9	<b>19,9</b>

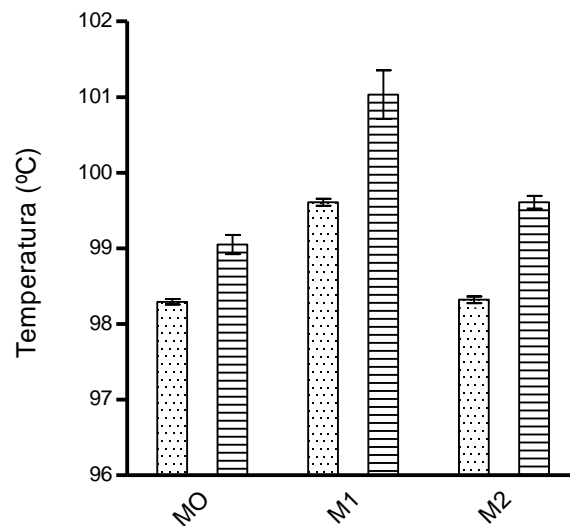
En resumen, la utilización de un soporte de acero inoxidable en la base de la olla permitió reducir tanto el tiempo de cocinado, suponiendo además un ahorro energético del proceso de cocinado. Para investigar cuál fue el posible motivo de la mayor velocidad de cocinado al introducir el soporte, se registró la temperatura en distintos puntos de la olla: Se colocaron tres sondas de temperatura a 1,5 cm de la superficie del agua de cocción (M0), sobre el fondo del recipiente (M1) y sobre el soporte metálico (M2), y durante la cocción de los macarrones sin y con soporte. En la Figura 4.33 se recogen las temperaturas medidas en los diferentes puntos, siendo siempre superior la medida en la base de la olla. Por otro lado, se produjo una caída de la temperatura del agua en todos los puntos, correspondiente al momento en el que se agregaron los macarrones en el agua de cocción. A partir de ese momento se recuperó la temperatura del agua alcanzándose valores superiores en todos los puntos cuando se utilizó soporte. Puede apreciarse de forma más clara las diferencias en temperatura en los distintos puntos de medida en la Figura 4.34. Como se observa, la temperatura en todos los puntos fue al menos 1 °C superior al utilizar el soporte. Considerando estos resultados, se puede deducir que la disminución del tiempo de cocinado pudo ser debida a un aumento de la temperatura en todos los puntos de medida. La explicación que pareció más adecuada es que el calor generado en la base de la olla por la inducción, se transmitió a través del soporte, haciendo que la zona de calentamiento de la base fuese mayor al existir el soporte.

Los resultados mostrados en este apartado indicarían que el efecto de los ultrasonidos no estaría influenciado por la localización del producto a tratar dentro de las

condiciones investigadas. Por el contrario, la utilización de un soporte que eleve el producto sobre la fuente de calor dentro del agua de cocinado favorecería el tratamiento, permitiendo acortar los tiempos de cocinado de los macarrones. Sin embargo, el mecanismo de acción sería debido a una mayor temperatura alcanzada al utilizar el soporte a diferencia de cuando se aplicaron los ultrasonidos que fue principalmente por una mejora en la conducción del calor a través del alimento.



**Figura 4.33.** Evolución de la temperatura del agua medida en distintos puntos durante el cocinado control de macarrones, empleando o no soporte. M0: en el centro del recipiente, a 1,5 cm de la superficie; M1: en el centro, sobre el fondo del recipiente; M2: en el centro, sobre el soporte.

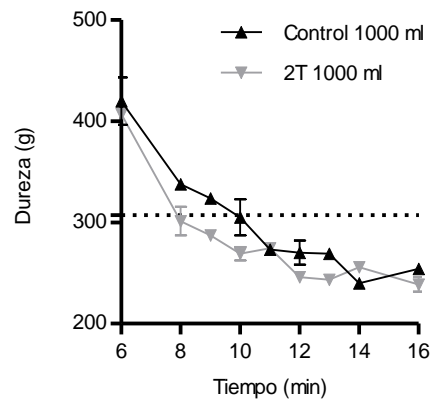
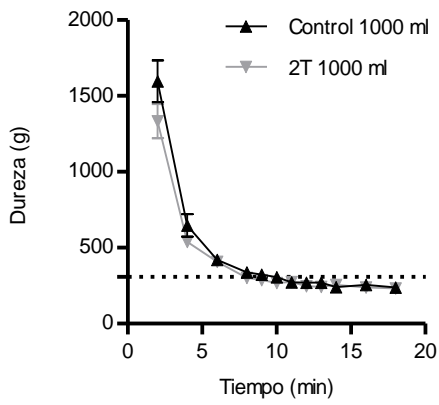
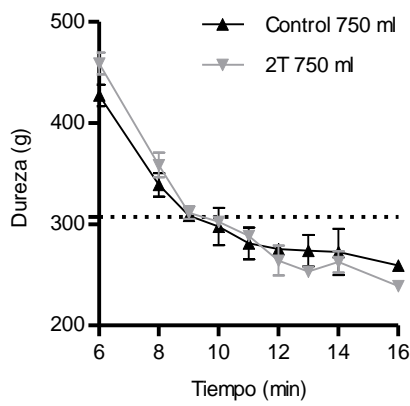
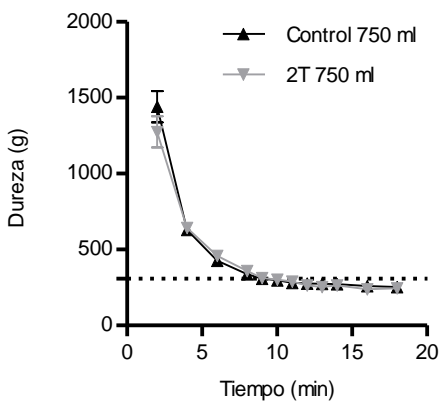
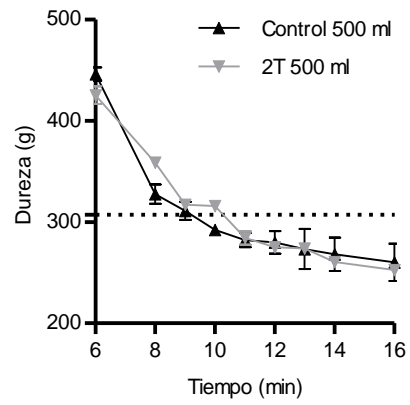
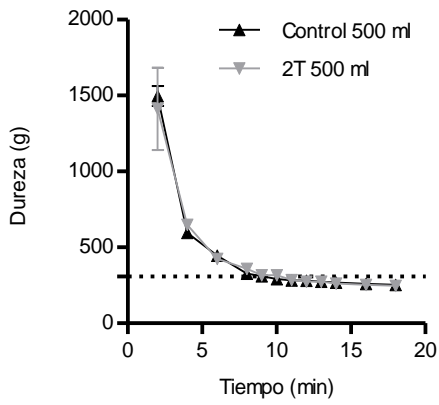


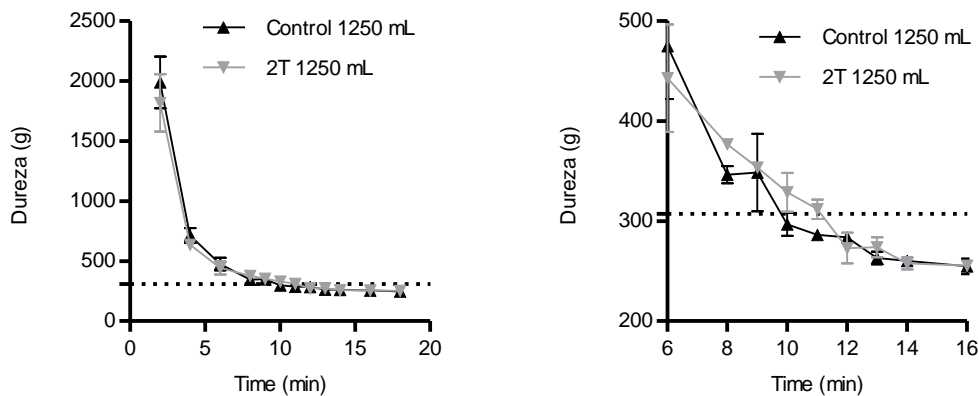
**Figura 4.34.** Temperaturas medidas durante el cocinado control de macarrones, empleando (rayas) o no (puntos) soporte en las distintas posiciones donde se registró la temperatura. M0: en el centro del recipiente, a 1,5 cm de la superficie; M1: en el centro, sobre el fondo del recipiente; M2: en el centro, sobre el soporte.

#### 4.3.6.3. Modificación de la proporción agua/pasta para la optimización del cocinado con ultrasonidos

Como ya se mencionó en la Introducción de esta Tesis Doctoral, los efectos del campo ultrasónico vienen determinados por diversos factores tanto acústicos como geométricos y operacionales. El volumen del medio en el que se propagan los ultrasonidos es uno de los factores que definen la intensidad y la distribución del campo ultrasónico. Los parámetros acústicos densidad de potencia ( $W/l$ ) e intensidad de potencia ( $W/cm^2$ ), adquieren valores inversamente proporcionales al volumen del medio de propagación, en nuestro caso, el agua de cocción. Por otro lado, la relación agua-alimento durante el cocinado puede condicionar las características de calidad del producto final (Sissons *et al.*, 2016). En este caso, además, la posibilidad de cocinar con menor cantidad de agua sería de interés, reduciendo el coste energético ya que habría que calentar hasta ebullición menos cantidad de agua (Bevilacqua *et al.*, 2007).

Con el fin de evaluar este punto y determinar la densidad de potencia ultrasónica necesaria para observar efectos de los ultrasonidos en el cocinado de la pasta, se cocinaron 100 g de pasta en distintas cantidades de agua destilada, 500, 750, 1000 y 1250 ml, sin y con aplicación de ultrasonidos funcionando en protocolo 2T. La Figura 4.35 presenta las curvas de dureza de los macarrones frente al tiempo de cocinado con los distintos volúmenes de agua. Utilizando volúmenes inferiores a los 1000 ml, no se detectó diferencia significativa entre el control y el tratamiento 2T en la variación de la textura. Con un volumen superior de 1250 ml, tan sólo puede apreciarse un ligero efecto en los primeros min de cocción (datos no mostrados), disminuyendo la dureza 2T respecto al control. La variación del volumen del medio y en consecuencia de la intensidad del campo ultrasónico por encima y por debajo de los 1000 ml pareció afectar negativamente al efecto anteriormente observado de mejora de la transferencia de energía.





**Figura 4.35.** Evolución de la dureza de los macarrones cocinados sin (▲) y con (▼) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T empleando volúmenes de agua de 500 ml, 750 ml, 1000 ml y 1250 ml.

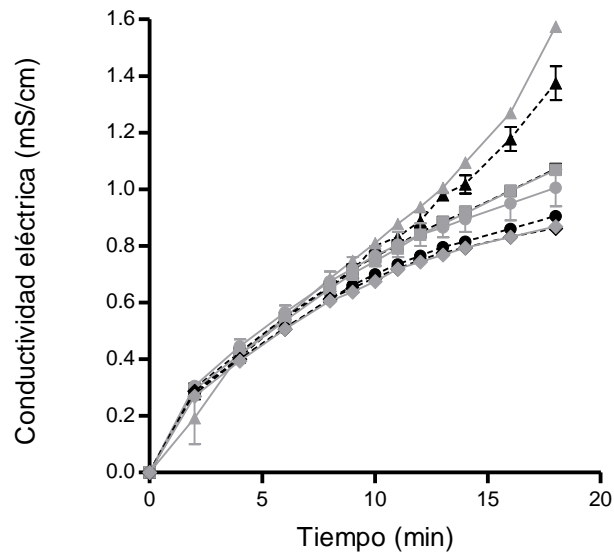
Para profundizar en el análisis, se describieron matemáticamente las curvas de textura con la Ecuación 4.3 anteriormente descrita. Para este grupo de experimentos, se fijó el valor de dureza inicial en 4392,3 g, que se obtuvo realizando la media de los valores de  $y_0$  hallados en el ajuste sin restricciones. La Tabla 4.11 muestra los valores de los parámetros de la ecuación para cada cocinado, así como los índices  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Como se observa, los valores de *plateau* fueron menores a todos los volúmenes cuando no se aplicaron ultrasonidos, salvo al volumen de 1000 ml. En el caso de la constante de velocidad (parámetro  $k$ ), siempre fue mayor al aplicar ultrasonidos, siendo los tratamientos en 750 y 1000 ml los que mostraron mayores velocidades. Aplicando herramientas de regresión polinómica entre el volumen de agua y el parámetro  $k$  (datos no mostrados), un volumen de 900 ml sería el que permitiría la mayor velocidad de ablandamiento. Finalmente, la vida media mostró los menores valores con los volúmenes más bajos habiendo poca diferencia entre aplicar ultrasonidos o no, salvo con 750 y especialmente 1000 ml donde los valores fueron los más bajos. Estos resultados indican que la utilización de un volumen de 1000 ml de agua fue el que permitió aplicar la densidad de potencia óptima (25W/l) para favorecer la transferencia de calor y reducir el tiempo de cocinado. El aumento de la densidad de potencia ultrasónica, reduciendo el volumen de agua (aproximadamente 50 W/l y 33 W/l), no implicó un incremento de los efectos sino la pérdida de la ventaja lograda en reducción de tiempo y energía de experimentos previos. Tampoco una menor densidad ultrasónica (aproximadamente 20 W/l con 1200 ml) permitió mejorar los resultados.

**Tabla 4.11.** Parámetros de la Ecuación 4.3 tras su ajuste a las curvas de textura de la Figura 4.35. Se incluyen los parámetros  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

<i>Condiciones</i>	$Y_0$ (g)	<i>Plateau</i> (g)	$K$ (min <sup>-1</sup> )	<i>Vida media</i> (min)	$R^2$	<i>ECM</i>
<i>Control 500 ml</i>	4392,3	278,5 ± 8,2 <sup>a</sup>	0,610 ± 0,009 <sup>a</sup>	1,14	0,990	1128,5
<i>2T 500 ml</i>	4392,3	286,6 ± 20,6 <sup>a</sup>	0,631 ± 0,025 <sup>a</sup>	1,10	0,933	7168,1
<i>Control 750 ml</i>	4392,3	282,4 ± 9,4 <sup>a</sup>	0,625 ± 0,011 <sup>a</sup>	1,11	0,986	1490,6
<i>2T 750 ml</i>	4392,3	290,7 ± 14,4 <sup>a</sup>	0,681 ± 0,020 <sup>b</sup>	1,02	0,956	3633,4
<i>Control 1000 ml</i>	4392,3	272,3 ± 15,8 <sup>a</sup>	0,574 ± 0,015 <sup>a</sup>	1,21	0,980	2579,3
<i>2T 1000 ml</i>	4392,3	262,3 ± 10,1 <sup>a</sup>	0,669 ± 0,014 <sup>b</sup>	0,83	0,981	1751,3
<i>Control 1250 ml</i>	4392,3	251,3 ± 24,1 <sup>a</sup>	0,472 ± 0,018 <sup>a</sup>	1,33	0,963	8374,8
<i>2T 1250 ml</i>	4392,3	272,1 ± 23,0 <sup>a</sup>	0,521 ± 0,020 <sup>b</sup>	1,33	0,955	8151,4

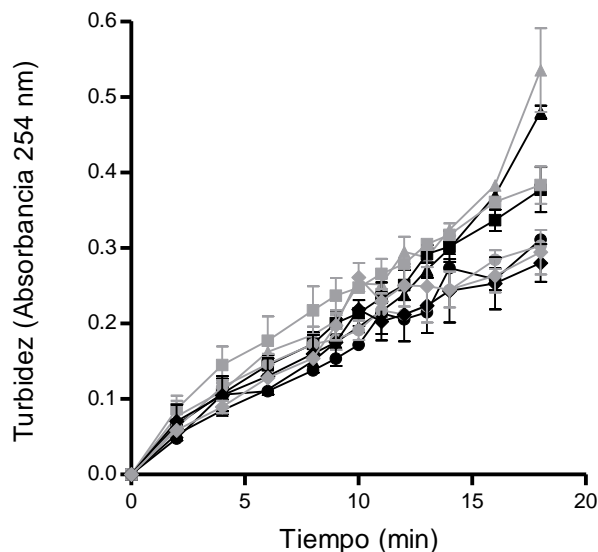
Finalmente, se estudió la influencia de la densidad del campo ultrasónico en la transferencia de masa, determinando la conductividad eléctrica y la turbidez del agua de cocinado de los macarrones. Los datos presentados a continuación fueron corregidos en cuanto al volumen para poder realizar la comparativa. Aunque no se observó efecto en la textura y en el tiempo de cocinado óptimo, al incrementar la densidad del campo ultrasónico aumentó la liberación de electrolitos (Fig. 4.36). En cuanto a la aplicación de ultrasonidos, no resultó significativa ( $p > 0,05$ ), pero para los volúmenes de 500 y 1000 ml, la conductividad eléctrica fue mayor respecto a los respectivos controles. Estos resultados fueron algo diferentes a los ya mostrados probablemente debido a que se trataban de lotes diferentes de macarrones.





**Figura 35.** Evolución de la conductividad eléctrica del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (negro) y con (gris) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T empleando volúmenes de agua de 500 ml (▲), 750 ml (■), 1000 ml (●) y 1250 ml (◆).

En el caso de la turbidez, medida como absorbancia a longitud de onda 254 nm, fue superior, aunque no de forma estadísticamente significativa, en el cocinado asistido con ultrasonidos respecto al cocinado tradicional, para todos los volúmenes de estudio. Como en el caso de la conductividad eléctrica, cuanto menor fue el volumen de agua y, por tanto, mayor fue la densidad ultrasónica, más sólidos solubles se liberaron al agua de cocción.



**Figura 36.** Evolución de la turbidez del agua de cocción de los macarrones cocinados sin (negro) y con (gris) aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T empleando volúmenes de agua de 500 ml (▲), 750 ml (■), 1000 ml (●) y 1250 ml (◆).

Estos resultados indicarían que habría una relación óptima entre la cantidad de pasta y el volumen de agua para conseguir los mayores beneficios observados cuando se cocinaba bajo campo ultrasónico. Las escasas diferencias observadas en estas últimas pruebas, así como la mayor dureza inicial estimada indicarían que el lote utilizado para el estudio era diferente a los anteriormente utilizados a lo largo de este capítulo.

#### 4.4. Conclusiones

Como conclusión de este capítulo se puede destacar que el cocinado asistido con ultrasonidos en el prototipo desarrollado U-Pot III, permitió reducir el tiempo de cocinado óptimo (OCT) respecto al cocinado tradicional en un 20 %, aplicando los ultrasonidos en protocolo 2T, con una proporción de 100 g de pasta en 1000 ml de agua y una densidad ultrasónica de 25 W/l. Esta disminución en el tiempo de cocinado estaría causada principalmente por una mejora en la conducción del calor a través de la matriz alimentaria causada por la aplicación de los ultrasonidos, lo que favoreció la gelatinización del almidón, probablemente también debido a modificaciones en la estructura de los gránulos.

Además, la pasta cocinada en campo ultrasónico presentó un menor contenido en almidón digestible que la pasta cocinada tradicionalmente, con un contenido en almidón

resistente similar. Y aunque no afectó a la captación de agua en la pasta, el cocinado asistido con ultrasonidos mejoró la transferencia de masa, evidenciado por una mayor liberación de solutos al medio de cocción, concretamente de almidón.

La aplicación de una densidad ultrasónica menor con el protocolo Red1 (46 W) también permitió conseguir una reducción del OCT similar al protocolo 2T (196 W) y además con un consumo energético un 10% menor que para el proceso tradicional. Con esta potencia ultrasónica e incluso inferior (35 W con Red2) se produjo una salida selectiva de electrolitos, pero no de otros solutos que modificasen la turbidez.

Finalmente, el cocinado asistido con ultrasonidos no afectó negativamente a otros atributos sensoriales, sino que, al reducir el tiempo de cocinado ayudó a preservar el color amarillo claro característico de la pasta. Es más, los efectos físicos de la cavitación permitieron liberar el almidón de la superficie, obteniéndose un producto menos adhesivo.



## 5. Infusión asistida con ultrasonidos para la preparación de té verde








---

## 5.1.Introducción

El té, después del agua, es la bebida más consumida del mundo, con 4,9 millones de toneladas consumidas en 2014 (FAO, 2017; Yi *et al.*, 2015). Se elabora mediante la infusión de las hojas y brotes de la planta *Camelia sinensis*, procedente de Asia. Debido a su sabor, su efecto estimulante y sus múltiples beneficios para la salud (Aree y Jongrungruangchok, 2016; Sereshti *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011), ha sido una bebida muy popular desde la antigüedad. Se cree que comenzó a prepararse en China alrededor de 2700 A.C (FAO, 2015; UK Tea y Infusions Association, 2017). Los países con mayor producción de té son China, India y Kenia. En general, el té negro es preferido en India, Europa y Norteamérica y representa casi el 80 % del consumo mundial, mientras que el té verde, que apenas supone el 20 % de la producción, es más consumido en Asia y el norte de África (El-Sahawi *et al.*, 2012). No obstante, se prevé un crecimiento del 8,2 % de la producción de té verde mundial para 2023, respecto a los datos de 2013 (FAO, 2015).

Según el grado de fermentación, el té se clasifica en tres categorías principales: té negro, totalmente fermentado, oolong (rojo), parcialmente fermentado y té verde, no fermentado (Guo *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2011). El té blanco, originario de china, se produce también evitando la oxidación y fermentación, pero en este caso se recolecta cuando las yemas no se han abierto aún y se deja secar lentamente al sol (Damiani *et al.*, 2011). Durante el proceso de producción, los tés oolong y negros son sometidos a fermentación, durante la cual enzimas presentes en el té (polifenol oxidasa, peptidasa, alcohol deshidrogenasa, etc) transforman algunos constituyentes, como polifenoles, aminoácidos, proteínas y ácidos grasos, dando lugar a sustancias responsables del color y el aroma de los tés fermentados. En el té verde, simplemente las hojas se someten a calor húmedo (proceso japonés) o seco (proceso chino) para la inactivación enzimática (Khan y Abourashed, 2010).

TYPE	TEA/CUP	TEMP	TIME	INFORMATION	
	WHITE	1 tbs	175° F	1 1/2 to 3 min	Boil water then let cool to temperature
	GREEN	1 tsp	145-185° F	1 1/2 to 3 min	Boil water then let cool use thermometer
	OOLONG	1 tsp	185-195° F	2 - 3 min	Rinsing leaves first with hot water allows the leaves to open
	BLACK	1 tsp	212° F	2 - 4 min	Darjeeling First Flush can be a few degrees lower
	PU'ERH	1 tsp	212° F	30 sec - 1 min	This tea can be infused 4-6 times-infuses quickly-brew to taste or brew longer. You can always add water after if it is too strong

**Figura 5.1.** Recomendaciones para la preparación de distintos tipos de té (Tealchemistry.com).

El método de preparación varía según el tipo de té (Fig 5.1), siendo recomendadas temperaturas de entre 60° y 85 °C para el té verde. También, según el país, así en China, las hojas se sumergen en agua caliente a 70-80 °C para el té verde, 80-90 °C para el té oolong y 100 °C para el té negro, durante 20-40 s, y las mismas hojas pueden volver a poner en infusión varias veces. En Reino Unido, Irlanda y Canadá, el té negro es normalmente preparado con agua hirviendo y consumido con leche y azúcar. En Estados Unidos es muy popular el té helado. En algunos países asiáticos el té se prepara mediante remojo durante varias horas de las hojas en agua fría, a temperaturas de 4° a 25° (Venditti *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2007).

La composición del té es compleja y depende de múltiples factores como la estación y el clima, la variedad de la planta o el momento de recolección de las hojas (Bansal *et al.*, 2013). En general, el té posee una alta concentración en compuestos fenólicos (5-27 %), siendo mayor en el té verde que en los té fermentados. Las hojas jóvenes frescas pueden contener hasta un 40 % de polifenoles, principalmente catequinas. Otros constituyentes del té (4-16 %) son flavonoles (quercetina, quercitrina, rutina), antocianinas, aminoácidos, saponinas triterpénicas (teasaponinas), esteroles, vitaminas, minerales, proteínas, azúcares, pigmentos (clorofilas y carotenoides) y cientos de compuestos aromáticos (teaflavina, tearrubigina, geraniol, etc.) (Harbowy, 1997; Khan y Abourashed, 2010; Perva-Uzunalić *et al.*, 2006).



**Tabla 5.1.** Composición de una infusión de té elaborada de forma convencional, 1 bolsa de té en una taza de agua (0,35% sólidos solubles) (Harbowy, 1997).

	Green tea	Black tea
Catechins	30%	9%
Theaflavins		4%
Simple polyphenols	2%	3%
Flavonols	2%	1%
Other polyphenols	6%	23%
Theanine	3%	3%
Aminoacids	3%	3%
Peptides/Protein	6%	6%
Organic acids	2%	2%
Sugars	7%	7%
Other carbohydrates	4%	4%
Lipids	3%	3%
Caffeine	3%	3%
Other methylxanthines	<1%	<1%
Potassium	5%	5%
Other minerals/ash	5%	5%
Aroma	Trace	Trace

Los **polifenoles** constituyen uno de los grupos de compuestos naturales más ampliamente distribuido en el reino vegetal. Se conocen alrededor de 8000 compuestos fenólicos (Tsao, 2010) y su clasificación es por tanto compleja (Fig. 5.2). Se consideran tres grandes grupos principales: los ácidos fenólicos o fenoles libres, como el ácido gálico y el ácido cafeico; los flavonoides, el grupo más abundante y variado cuya estructura base posee al menos dos anillos aromáticos, con al menos un grupo hidroxilo por anillo y un tercer grupo de compuestos no flavonoides, como el resveratrol y la curcumina, entre otros (Fig. 5.2). Los polifenoles son potentes antioxidantes que, junto con vitaminas y enzimas, actúan frente al estrés oxidativo. El mecanismo de acción de los polifenoles es diverso: inhibiendo la formación de radicales libres, desactivándolos, actuando como agentes quelantes de metales y regenerando vitaminas (Tsao, 2010). En las últimas décadas, los polifenoles han tomado mucha relevancia tanto en la industria como en los propios consumidores debido a sus efectos sobre la salud, particularmente en la prevención de enfermedades degenerativas, cardiovasculares y cáncer (da Silva Pinto, 2013; Kuriyama *et al.*, 2006). El té representa una de las fuentes de polifenoles más importantes de la dieta.

Los polifenoles presentes en el té verde son tanto simples como compuestos, siendo la mayoría flavonoides, entre los que destacan los flavonoles y flavan-3-oles. Entre los flavonoles presentes en té verde se encuentran la quercetina, miricitina y el kaempferol (Reto, 2007). Los flavan-3-oles o **catequinas** son los flavonoides más abundantes en

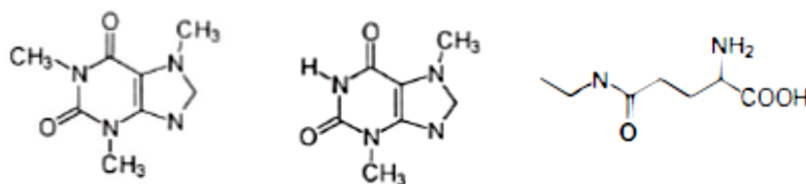
hojas frescas, té verde y té blanco. Las catequinas no poseen doble enlace entre los carbonos C2 y C3 ni grupo carboxilo en C4, pero tienen un hidroxilo en C3. Debido a esta particularidad, la molécula presenta dos centros quirales (C2 y C3), presentando cuatro posibles diastereoisómeros. Los isómeros más frecuentes en las plantas son (+)-catequina (cis) y (-)-epicatequina (trans) (Tsao, 2010).

El té verde contiene cinco catequinas mayoritarias: (+)-catequina (C), (-)-epicatequina (EC), (-)-epicatequina 3-galato (ECG), (-)-epigallocatequina (EGC) y (-)-epigallocatequina galato (EGCG). Estos compuestos son solubles en agua y contribuyen al amargor y astringencia del té verde. Concretamente, el más abundante suele ser EGCG y el menos abundante, C, aunque las concentraciones detectadas son variables debido a los distintos métodos empleados para preparar las infusiones en los estudios (Bronner y Beecher, 1998; Reto *et al.*, 2007).

Zhang *et al.* (2013), investigaron mediante HPLC-DPPH la capacidad antioxidante de varios tipos de té blanco, verde y oolong e identificaron los compuestos con mayor actividad. Los té verdes resultaron los más concentrados en antioxidantes (3975–4871  $\mu\text{M}$ ), seguidos de los té blancos (3164–3781  $\mu\text{M}$ ) y los de menor concentración, los oolong (3057–3655  $\mu\text{M}$ ). En cuanto a los compuestos individuales, las sustancias antioxidantes más potentes fueron, en el siguiente orden: EGCG > dímero de procianidina > 1,2,6-trigalloglucosa > EGC > ácido 3-galoquínio > ECG > GCG > ácido gálico > GC > EC. La mayor capacidad antioxidante frente a DPPH de EGCG y EGC es atribuible a la presencia de más sustituciones con grupos hidroxilo en el anillo B. Guo *et al.* (2017), evaluaron la capacidad de neutralización de los ROS peróxido de hidrógeno, anión superóxido e hidroxilo, de distintos tipos de té comerciales. En general, los té verdes fueron más efectivos que los oolong, probablemente por su menor concentración de varios compuestos como el ácido gálico debido a la fermentación. Respecto a la capacidad antioxidante de cada compuesto de forma individual frente a cada uno de los tres oxidantes se observó que, en el té verde, los polifenoles con mayor poder antioxidante resultaron ser EGCG, ECG y el ácido galoquínico, mientras que en oolong fueron EGCG y EGC. En definitiva, la presencia del grupo galoilo unido al anillo C y orto- trihidroxilo en el anillo B, intensifican la capacidad antioxidante, de forma que las catequinas galato son más potentes (Guo *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013).



La concentración en **cafeína** (Fig. 5.3) en el té se sitúa entre 1 y 5 % en peso del extracto seco (Harbowy, 1998; Martín *et al.*, 2000). La cafeína es considerada un componente importante del té debido a sus propiedades estimulantes. La cantidad de cafeína que se extrae durante la elaboración doméstica del té, depende fundamentalmente del tipo de té y el tiempo de reposo. Para una infusión preparada de forma común, 2 g de té en 170 ml de agua, la concentración de cafeína varía entre 20-70 mg, frente a los 40-155 mg que contiene un café elaborado de igual forma (Harbowy, 1998). Por tanto, el té presenta una cantidad de cafeína considerable. Otras metilxantinas presentes son teobromina y teofilina, aunque en menor concentración que la cafeína.



**Figura 5.3.** Estructura de la cafeína, teobromina y de la teanina del té.

Los compuestos nitrogenados suponen aproximadamente el 15 % en peso del extracto sólido del té, incluyendo, a parte de la cafeína, aminoácidos (6%), péptidos y proteínas (6%). Liang *et al.* (1990), determinaron la presencia de 18 aminoácidos en el té verde. La concentración en aminoácidos libres decrece con el grado de fermentación del té. Entre ellos, la teanina es el aminoácido mayoritario (3% del extracto sólido) y que ha sido únicamente encontrado en el té (Harbowy, 1997). La **teanina** (Fig. 5.3) es descrita como un antagonista de la cafeína, asociada a efectos relajantes, neuroprotectores y de control de la presión sanguínea (da Silva Pinto, 2013).

Los principales pigmentos de las hojas de té son clorofilas y carotenoides. Las clorofilas se oxidan durante la fermentación del té a feofitinas y feofórbidos, lo que confiere a los té oolong y negros su color característico marrón-tostado. Los carotenoides son importantes en el desarrollo del aroma en estos té. Por el contrario, en el té verde se valora una baja astringencia y alta concentración de clorofilas (Harbowy, 1997).

La planta del té es rica en potasio y contiene cantidades significativas de calcio, sodio y magnesio. En infusión, los iones Na y K se encuentran en una proporción 1/2-1/3, por lo que el té puede contribuir a reducir la presión sanguínea. La bebida de té es también fuente de flúor. En infusión de té verde puede hallarse entre 0,8-2 mg/l de flúor, frente a

---

la media del contenido de la mayoría de alimentos ( $< 0,05$  mg/l). Por esta razón se atribuye al té verde el efecto beneficioso en la prevención de la caries (Reto *et al.*, 2007).

En el **té verde**, el sabor tiene cuatro constituyentes principales descritos normalmente en el análisis sensorial: amargor, astringencia, umami (*brothy taste*) y dulzor (Yin *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2018). El umami se debe principalmente a la presencia de aminoácidos (Nakagawa, 1970), mayoritariamente a L-glutamato y teanina. Las catequinas, sobre todo la epigallocatequina 3-galato, son los compuestos que más contribuyen la astringencia (Hayashi *et al.*, 2013; Nakagawa, 1975), definida como la sensación de sequedad y aspereza en boca característica tras la ingesta de bebidas con polifenoles de origen vegetal. Se debe a la formación de complejos entre los taninos y las proteínas ricas en prolina de la mucosa y la saliva. El amargor se atribuye fundamentalmente a la cafeína y a las catequinas, mientras que el dulzor es debido a la presencia de azúcares simples como sacarosa, glucosa y fructosa y a algunos aminoácidos como la teanina (Scharbert y Hofmann, 2005). Por lo tanto, los principales compuestos involucrados en el sabor del té verde pueden considerarse la EGCG, la cafeína, el aminoácido teanina y la sacarosa.

El consumo de té, especialmente té verde, se asocia a varios **beneficios para la salud**, como la reducción de los niveles de colesterol, prevención de la oxidación del colesterol LDL y el menor riesgo de enfermedades cardiovasculares y cáncer (Pastore y Fratellone, 2006). Estos efectos se deben principalmente a las catequinas y xantinas (Sereshti *et al.*, 2013). En té verde, la EGCG representa entre el 50-80 % de las catequinas, lo que supone un contenido de 200-300 mg por cada taza de infusión. Los efectos preventivos frente al cáncer de la EGCG se basan en estudios epidemiológicos, en cultivos celulares, animales y estudios clínicos. Los polifenoles de té verde, sobre todo la EGCG, son antioxidantes con capacidad de inhibir la proliferación celular y la inflamación (Singh *et al.*, 2011). Se ha demostrado sus efectos beneficiosos en otras enfermedades como la diabetes, Parkinson, Alzheimer, enfermedades cardiovasculares y en la obesidad (da Silva Pinto, 2013; Singh *et al.*, 2011). También existen numerosos trabajos acerca de la actividad antivírica, antibacteriana y antifúngica de los polifenoles y de la EGCG (Bansal, *et al.*, 2013).

La **extracción** es esencial para la preparación de la bebida del té. Para incrementar la solubilidad de los componentes y la velocidad de transferencia de masa, la infusión se

suele llevar a cabo con calor, tanto a escala industrial como doméstica. Algunos de los componentes del té son volátiles o termolábiles, lo que influye en el color, aroma y sabor de la bebida. En este sentido, Castiglioni *et al.* (2015) evaluaron sensorialmente infusiones de té verde preparadas a temperatura ambiente y a 90 °C, en tiempos óptimos de extracción. En general, los tés preparados en frío, fueron mejor valorados en los atributos aromáticos estudiados (floral, herbal y cítrico, entre otros). La extracción a alta temperatura puede aumentar el rendimiento de las catequinas debido a una mayor permeabilidad de las paredes celulares de las hojas. Pero también puede suponer su degradación y epimerización. Algunos autores han señalado que a temperaturas superiores a 80 °C, se produce la epimerización de las catequinas de epiestructuradas a no-epiestructuradas (Vuong *et al.*, 2011). Además, la exposición a alta temperatura aumenta la extracción de proteínas y pectinas, principales sustancias implicadas en la formación de la crema del té (depósito) y de la pérdida de calidad sensorial. La extracción en frío es capaz de mejorar las características sensoriales y nutricionales del té (Zhang *et al.*, 1998), sin embargo, requiere largos tiempos de preparación y se obtienen bajos rendimientos de extracción. Por eso, para la obtención de compuestos de té en la industria se suelen emplear disolventes como metanol, etanol o acetona. Por otro lado, en la preparación del té por parte del consumidor, los fabricantes recomiendan la adición de una bolsa (alrededor de 2 g de té) a 200 ml de agua en ebullición y un tiempo de reposo de unos 3 min. En estas condiciones, Vuong *et al.* (2012) solo lograron extraer el 64 % de las catequinas, 69 % de la cafeína y 75 % de la teanina de bolsas de té comercial, comparado con un proceso optimizado. Este bajo rendimiento en la extracción a escala doméstica, podría explicar por qué según el estudio realizado se recomienda el consumo de de 2 a 10 tazas de té al día para poder obtener efectos beneficiosos en la salud (El-Shahawy *et al.*, 2012; Kuriyama *et al.*, 2006; Sano *et al.*, 2004; Yi *et al.*, 2009).

Por estas razones, sería de interés mejorar la extracción de los componentes del té sobre todo cuando la extracción se hace a temperaturas menores que las habituales (Xia *et al.*, 2006). La extracción asistida con microondas (MAE) de compuestos de té ha sido estudiada en varios trabajos. Pan *et al.* (2003), investigaron la extracción de polifenoles y cafeína de té verde y optimizaron un proceso con microondas (700 W). Las hojas de té eran sometidas a un remojo previo de 90 min en etanol (50 % v/v) con agitación, posteriormente se calentaban hasta 85-90 °C con un microondas y después se aplicaban a

intervalos de 3 s, cada 10 s, hasta 4 min. Este procedimiento obtuvo alto rendimiento y selectividad en la extracción y se comparó con otros métodos de extracción (Tabla 5.2).

**Tabla 5.2.** Condiciones y rendimientos de extracción de polifenoles y cafeína de té verde del proceso MAE comparado con otros métodos de extracción: a temperatura ambiente, asistida con ultrasonidos y con reflujo (Pan *et al.*, 2003)

Comparison of the results of the extraction with MAE and conventional extraction methods

Extraction method	Extraction time	The extraction, w/w	
		Polyphenols	Caffeine
Extraction at room temperature	20 h	28	3.6
Ultrasonic extraction	90 min	28	3.6
Heat reflux extraction	45 min	28	3.6
MAE (after pre-leaching for 90 min at room temperature)	4 min	30	4

Solvent: ethanol/water (1:1 v/v) 100 ml; whole green tea leaves: 5 g; liquid/solid ratio: 20:1 ml g<sup>-1</sup>; room temperature: 20 °C; Ultrasonic extraction: 20–40 °C; Heat reflux extraction at boiling point about 85 °C.

Aunque el método se consideró más eficiente que el resto, lo cierto es que a los 4 min de aplicación de microondas hay que añadir el tiempo previo de agitación, 90 min. En consecuencia, es posible que el rendimiento energético del proceso total sea desfavorable. También hay que tener en cuenta que, mientras la extracción con microondas se realizó a 85-90 °C, la extracción con ultrasonidos se realizó a temperatura ambiente.

En un estudio más aproximado a la preparación doméstica del té para su consumo, Vuong *et al.* (2012), investigaron el efecto de la extracción MAE en frío y en caliente. El proceso en frío, irradiando con microondas (500 W) 200 ml de agua a temperatura ambiente con una bolsa de té verde durante 120 s, logró la extracción del 45 % de las catequinas y el 50 % de la cafeína, rendimientos inferiores al proceso convencional, 62 y 64 % respectivamente. Las condiciones óptimas, consistieron en la infusión de la bolsa de té en agua hirviendo durante 30 s, seguido de 1 min de microondas. La extracción de catequinas se incrementó en un 34 % y la de cafeína en un 14 % respecto al proceso tradicional. No obstante, es posible que el tratamiento de 1 min con microondas de provoque que el agua hierva de forma violenta y la ruptura de las bolsas de té, a no ser que se lleve a cabo de manera intermitente para evitar sobrecalentamiento. Lo ideal sería un método en un único paso, que permita la obtención del té a menor temperatura y/o tiempo de preparación, con un rendimiento superior en la extracción de compuestos de interés respecto a la infusión normal.

Como se trató en el apartado de introducción, existen diversos estudios acerca de la utilización de ultrasonidos para mejorar la extracción de distintos compuestos como

polisacáridos, saponinas de ginseng, compuestos bioactivos, aceites esenciales, etc. Las ventajas que presenta frente a otros procesos de extracción a escala industrial son la reducción del tiempo de procesado, la disminución del consumo de disolventes y la reducción de la temperatura.

Lee *et al.* (2013) optimizaron el tiempo, la temperatura y la concentración de etanol, en la extracción de compuestos del té aplicando ultrasonidos para lograr el máximo rendimiento en antioxidantes, minimizando el contenido en cafeína del extracto. Las condiciones óptimas predichas por el modelo que obtuvieron fueron 19,7 % de etanol, 26,4 min de extracción a 24 °C y resultaron muy próximas a los valores experimentales. Comparándolas con las condiciones óptimas de una extracción convencional con agitación, los ultrasonidos lograron reducir la concentración de etanol en un 72 % y el tiempo de extracción en un 78 %. Además, el contenido en cafeína del extracto resultó un 30 % menor. Sin embargo, la actividad antioxidante del extracto fue similar para ambos procesos.

En aplicación en infusión de té, Xia *et al.* (2006), investigaron los efectos de la extracción asistida con ultrasonidos (40 kHz, 250 W) a 60 °C durante 40 min en las propiedades químicas y sensoriales del té, comparándolas con las de una preparación tradicional (85 °C, 15 min). Aunque no redujeron el tiempo de infusión, hallaron una mayor concentración de polifenoles (2,9 %), aminoácidos (7,7 %) y cafeína (6,1 %) en los té elaborados con ultrasonidos y una menor concentración de proteínas (16,1 %) y pectina (19,5 %). Además, comparado con la extracción tradicional, el proceso asistido con ultrasonidos incrementó en un 4,5 % la concentración de compuestos aromáticos totales y en un 5,6 % la extracción de compuestos precursores de los aromas florales. Esto indica que la elaboración en campo ultrasónico mejoraría el sabor y el aroma del té. En el análisis sensorial, el té preparado con ultrasonidos se evaluó con un sabor más fresco, mientras que el té tradicional se calificó como más astringente.

El objetivo principal de este estudio fue evaluar la aplicación de ultrasonidos en la elaboración de té a escala doméstica, ya que podría ayudar a preparar infusiones a menor temperatura y reduciendo el tiempo de reposo, lo que contribuiría a obtener una bebida con mayor concentración de antioxidantes y mejor calidad sensorial.



---

## 5.2. Material y métodos

### 5.2.1. Materiales

El té verde (Auchan, Francia), comercializado en bolsas de 1,8 g, fue adquirido en un supermercado local.

Los patrones, epicatequina galato (ECG), epigallocatequina galato (EGCG) y epigallocatequina (EGC) (Sigma-Aldrich, EE.UU.), se disolvieron en metanol y fueron conservados a -20 °C hasta su utilización.

### 5.2.2. Elaboración del té

Para preparar las infusiones, se empleó el equipo de ultrasonidos y recipiente U-Pot III. La extracción se realizó en 1200 ml de agua destilada o MilliQ, dependiendo del análisis posterior. El agua se calentó mediante una placa de inducción con *cooking sensor* PIB675L34E (BOSCH, Alemania) hasta alcanzar la temperatura de interés (60, 80 y 90 °C). Después, se sumergió una bolsa de té durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 s y 20 min manteniendo la temperatura, sin y con aplicación de ultrasonidos en protocolo 2T o 6T. Una vez finalizado el tiempo de infusión, se retiró la bolsa, se escurrió y se obtuvo el producto final.

### 5.2.3. Determinaciones espectrofotométricas

Se determinó el contenido en polifenoles, taninos y antocianos totales de las infusiones de té verde elaboradas sin y con aplicación de ultrasonidos mediante espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, RU), utilizando cubetas de plástico 10 mm de paso óptico. Las curvas de extracción de estos compuestos fueron descritas matemáticamente. Para ello, se utilizó la siguiente ecuación matemática empleada habitualmente para describir la extracción de diversos compuestos intracelulares de interés (López *et al*, 2009; Vorobiev y Lebovka, 2006):

$$Y_t = Y_{m\acute{a}x} (1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde  $Y_t$  es la extracción a tiempo  $t$  (min),  $Y_{m\acute{a}x}$  es la concentración en el equilibrio a tiempo infinito y  $k$  es un parámetro relacionado con la velocidad de extracción. Se realizó el ajuste por el método de mínimos cuadrados con el programa GraphPad PRISM® (GraphPad Software, EE.UU.).

#### 5.2.3.1. Compuestos fenólicos totales

Se empleó el índice de polifenoles totales (IPT), basado en la lectura de la absorbancia a 280 nm de las infusiones de té, diluidas 10 veces en agua destilada. Este es un método rápido de evaluación de la extracción fenólica, usado habitualmente en mosto y vino (Luengo, 2015; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). El valor IPT se obtiene multiplicando la absorbancia ( $A_{280}$ ) por el factor de dilución (f):

$$IPT = A_{280} \times f \quad \text{Ecuación 5.2}$$

#### 5.2.3.2. Taninos totales

Para la determinación de los taninos totales, en dos tubos de ensayo se adicionaron 2 ml de la infusión de té, 1 ml de agua destilada y 6 ml de ácido clorhídrico 12 N. Uno de los tubos se protegió de la luz y se mantuvo en un baño en ebullición durante 30 min, mientras que el otro se dejó a temperatura ambiente. Pasados los 30 min, se añadió a cada tubo 1 ml de etanol, se agitaron y se realizó la lectura de absorbancia a 550 nm, frente al blanco de agua destilada. La concentración de taninos totales se halló mediante la ecuación:

$$T = (A_1 - A_2) \times 19,3 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

donde T corresponde a la concentración de taninos totales y A1 y A2 son los valores de absorbancia de la muestra mantenida en ebullición y de la muestra a temperatura ambiente respectivamente. El factor 19,33, es el coeficiente de extinción molar de una disolución estándar de procianidinas oligoméricas, lo que permite expresar el resultado en g/l.

#### 5.2.3.3. Antocianos totales

Se midió la absorbancia de las muestras de té verde a 520 nm y el contenido en antocianos totales se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$An = A_{520} \times 22,76 \times f \quad \text{Ecuación 5.4}$$

donde An es la concentración de antocianos en mg/l, expresados como malvidina-3-glucósido por l de disolución; A520 es la absorbancia de las muestras a 520 nm y f el factor de dilución.

#### 5.2.4. Conductividad eléctrica

La conductividad de las muestras ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) se midió con conductímetro portátil PC 5 (XS Instruments, Italia).

#### 5.2.5. Turbidez

Se empleó la lectura de absorbancia a longitud de onda 254 nm como medida de turbidez.

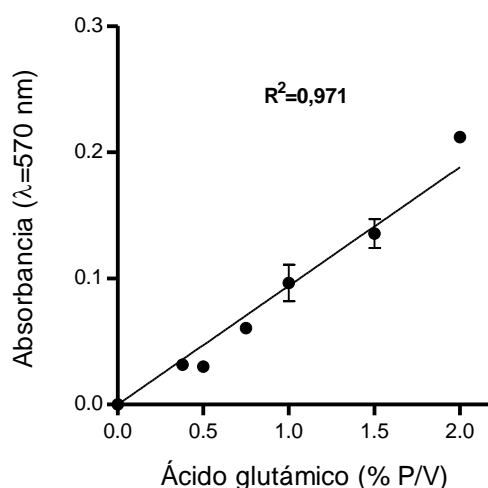
#### 5.2.6. Concentración de proteína

Se midió la concentración de proteína total mediante espectrofotometría. La mayor parte de las proteínas poseen un pico de absorción a 280 nm, debido a la presencia de aminoácidos aromáticos. Las proteínas poseen coeficientes de extinción molar que puede variar según su composición entre 0,4-1,5. Como aproximación se puede considerar que una unidad de absorbancia se corresponde con una concentración de 1 mg/ml de proteína.

Además, se determinó el contenido en aminoácidos mediante el método de la ninhidrina (Lee y Takahashi, 1966; Xu *et al.*, 2018). Es una de las reacciones más sensibles para identificar aminoácidos en general, ya que es capaz de detectar concentraciones del orden de ppm. La ninhidrina es un potente oxidante que actúa descarboxilando y desaminando los aminoácidos. La ninhidrina reducida reacciona con la ninhidrina no reducida y el amoníaco liberado, formando un compuesto de color violeta, con un pico máximo de absorción a 570 nm (Garrido Pertierra *et al.*, 2006). 1 ml de té se hizo reaccionar con 0,5 ml de ninhidrina al 0,2 % en etanol absoluto y se mantuvo en baño de agua en ebullición durante 5 min, tras lo cual se midió la absorbancia de las muestras a 570 nm. Para llevar a cabo la cuantificación, se realizó la curva patrón con ácido glutámico (Fig. 5.3), por su analogía con la 5-N-etil-glutamina o teanina, a distintas concentraciones 0,38, 0,5, 0,75, 1, 1,5 y 2 %, por duplicado. Se llevó a cabo un ajuste por regresión lineal de los datos, hallando la Ecuación 5.5:

$$[Aa] = 0,097 * A_{570nm} \quad \text{Ecuación 5.5}$$

donde [Aa] es la concentración de aminoácidos en porcentaje (P/V) y  $A_{570nm}$  es la lectura de la absorbancia a 570 nm.



**Figura 5.3.** Curva patrón con ácido glutámico.

### 5.2.7. Determinación de catequinas por HPLC

La identificación de las principales catequinas del té verde se realizó con un equipo de cromatografía líquida de alta eficacia Varian ProStar (Varian, EE.UU.) compuesto de una bomba ternaria de impulsión 240, un inyector automático 410 y un detector de fotodiodos 335 y controlado por el programa informático Star Chromatography Workstation v.6.4 (Varian, EEUU). Se empleó una columna Luna® C18 (Phenomenex, EE. UU.) de 250 x 4,6 mm, con tamaño de poro 100 Å y 5 µm de tamaño de partícula y una precolumna de iguales características de 50 x 4,6 mm (Phenomenex, EE. UU.). La temperatura de la columna se mantuvo a 25 °C durante los experimentos. Se siguió el método utilizado por Bronner y Beecher (1998), con algunas modificaciones. En la fase móvil, con flujo 0,7 ml/min, se utilizó el gradiente de elución mostrado en la Tabla 5.3, siendo A, tampón acetato (1 mM de ácido acético, 1mM de acetato sódico, pH 4,5) y B, acetonitrilo al 100 %.

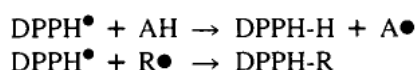
**Tabla 5.3.** Composición de la fase móvil en el análisis de catequinas del té por HPLC.

Tiempo (min)	% A	% B
0	88	12
18	79	21
40	35	65

Previamente al análisis, las muestras de té fueron filtradas utilizando filtros de jeringa estériles de acetato de celulosa de 0,2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro (VWR, EEUU). El volumen de inyección fue de 15  $\mu\text{l}$  y cada muestra se inyectó al menos por duplicado. Los compuestos se identificaron de acuerdo al tiempo de retención de sus correspondientes estándares comerciales. La cuantificación de las catequinas (mg/ml) se realizó mediante la integración de los picos de absorbancia de los cromatogramas a 210 nm, tomando como referencia la absorción de los patrones a las concentraciones habituales en té verde (Bronner y Beecher, 1998).

#### 5.2.8. Medida de la capacidad antioxidante

Se analizó la capacidad antioxidante del té verde elaborado con aplicación de ultrasonidos respecto a té control. Para ello, se empleó el método del DPPH, desarrollado por Blois (1958), adoptando las modificaciones realizadas por Brand-Williams *et al.* (1995) y Zielinski *et al.* (2016). El compuesto o extracto a analizar se hace reaccionar con el radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH), en un disolvente como metanol. El DPPH es considerado un radical estable, ya que posee un electrón libre deslocalizado, lo que le confiere un color violeta intenso (Kendare y Signh, 2011).



**Figura 5.4.** Reacción del radical DPPH con un antioxidante (AH) (Brand-Williams *et al.*, 1995).

La reducción del DPPH, siguiendo la reacción de la Figura 5.4, se mide de acuerdo a la pérdida del color violeta y la consecuente disminución de la absorbancia a 517 nm. A 1 ml de té verde se añadió 1 ml de DPPH 0,15 mM en metanol. Se agitaron y se dejaron las muestras en oscuridad, midiendo la absorbancia, en espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, RU), cada 30 min hasta obtener una lectura estable. El porcentaje de actividad antioxidante (%AA), se calculó mediante la siguiente ecuación (Aree y Jongrungruangchok, 2016; Shuyuan *et al.*, 2017):

$$\%AA = \frac{(A_{\text{DPPH}} - A_m)}{A_{\text{DPPH}}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5.6}$$

donde  $A_{DPPH}$  es la absorbancia de la disolución de DPPH y  $A_m$  la absorbancia de la muestra.

### 5.2.9. Tratamiento estadístico de los resultados

Se realizó análisis estadísticos de varianzas (One-way Anova) con los valores de las variables cuantitativas obtenidas y pruebas de Tukey para conocer las diferencias entre valores con un nivel de significancia de  $\alpha = 0,05$ , empleando el programa GraphPad Prism® 5 para Windows (GraphPad Prism Software 2007).

Con este mismo programa también se hicieron los ajustes de las curvas de extracción de los distintos compuestos al modelo de Fick. Para evaluar la bondad de los ajustes, se utilizaron el coeficiente de determinación,  $R^2$  y error cuadrático medio (ECM) calculado a partir de la suma de los cuadrados residuales (*residual sum-of-squares*, RSS), con la Ecuación 5.6:

$$ECM = \frac{1}{n} RSS = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Ecuación 5.7}$$

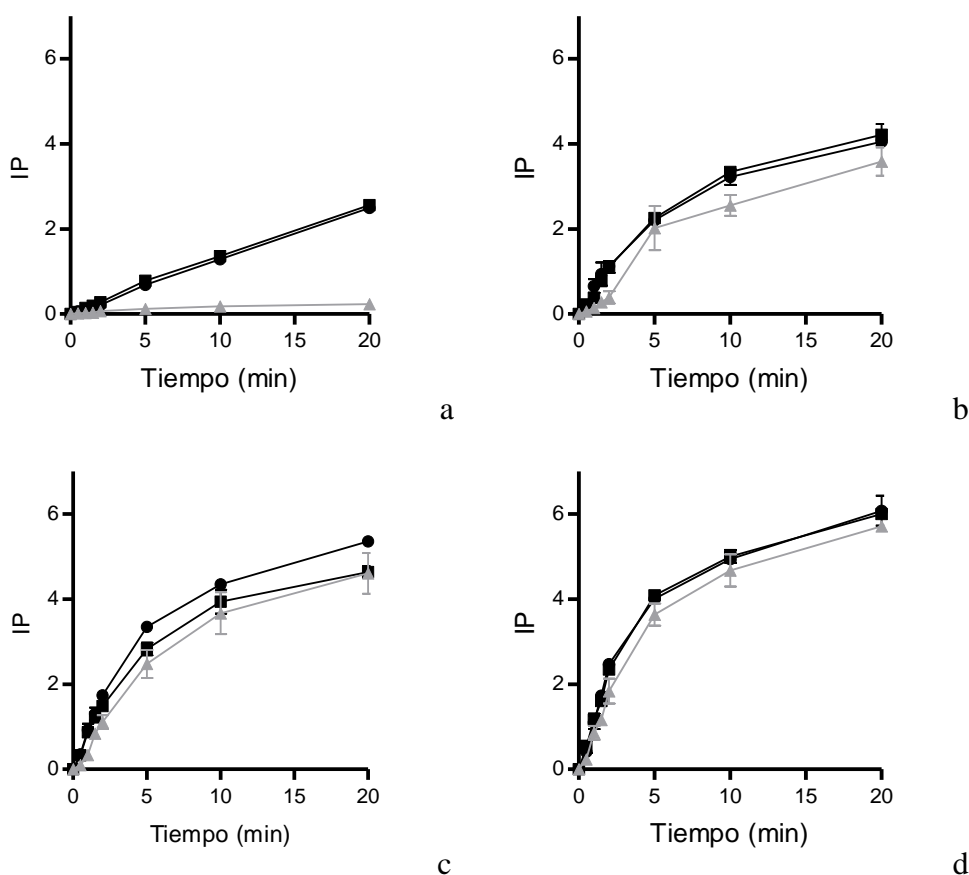
donde,  $n$  es el tamaño de la muestra,  $y_i$  es el valor  $i$  experimental e  $\hat{y}_i$  el correspondiente valor predicho.

## 5.3. Resultados y discusión

En esta investigación, se evaluaron los efectos de la aplicación de ultrasonidos en la elaboración de té verde, con el fin de extraer la máxima cantidad de compuestos bioactivos (cafeína y catequinas) y posiblemente también de azúcares y aminoácidos, para obtener un té verde de elevado valor nutricional y sensorialmente equilibrado. Para ello, el té se preparó en la olla U-Pot III. con objeto de probar diferentes protocolos de aplicación de los ultrasonidos (2T y 6T), así como distintas densidades de campo ultrasónico, 25 y 32 W/l respectivamente. Debido a la capacidad del recipiente y a la disposición de los transductores, se empleó un volumen de agua superior a los volúmenes habituales de preparación doméstica, usualmente de 150-250 ml (Harbowy, 1998; Vuong *et al.*, 2012). También, para disminuir la agitación por la ebullición violenta y la evaporación de agua, se redujo la temperatura de 100° a 90 °C.

### 5.3.1. Compuestos fenólicos totales

La concentración de compuestos fenólicos totales en el té verde fue mayor cuanto mayores fueron la temperatura y el tiempo de infusión (Fig. 5.4), como en otros trabajos revisados (Castiglioni *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2018). Perva-Uzunalić *et al.* (2006), estudiaron distintos procesos de extracción de polifenoles del té verde en agua y observaron un máximo de eficiencia a 80 °C y 20 min y a 95 °C y 10 min, por encima de los cuales el contenido de catequinas disminuía debido a su degradación. Según las curvas de extracción obtenidas, no se alcanzaron condiciones en las que se produjera degradación de polifenoles. Para todas las temperaturas seleccionadas, la aplicación de ultrasonidos aumentó la concentración de compuestos fenólicos en el té.



**Figura 5.4.** Curvas de extracción de polifenoles del té verde, medida como valor IPT (absorbancia a 280 nm \*10) a 30° (a), 60° (b), 80° (c) y 90 °C (d), sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

La mejora de la extracción de polifenoles en presencia de campo ultrasónico fue mayor cuanto menor fue la temperatura. A 30 °C, la concentración de estos compuestos

resultó entre 6 y 10 veces superior cuando el té fue elaborado con aplicación de ultrasonidos, independientemente del protocolo utilizado. A 60 °C con ambos protocolos y a 80 °C con 2T, la preparación del té con ultrasonidos permitió obtener en 10 min de infusión contenidos similares en polifenoles que tras 20 min de infusión tradicional a dichas temperaturas. Por último, no se encontró diferencia significativa entre las concentraciones de polifenoles de los té control y elaborados con ultrasonidos a 90 °C, a lo largo del tiempo de extracción. Sin embargo, sí sería posible reducir entre 1 y 2 min el tiempo de infusión aplicando ultrasonidos a esta temperatura.

Con el objetivo de estudiar en mayor profundidad los resultados, las curvas de extracción de polifenoles se ajustaron a la Ecuación 5.1. En la Tabla 5.4, se recogen los valores de los parámetros  $Y_{m\acute{a}x}$  (IPT) y  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ), para cada una de las condiciones de trabajo anteriormente descritas. También se incluyen los valores obtenidos de  $R^2$  y el error ECM para mostrar la bondad de los ajustes. En el caso de la extracción a 30 °C control, los ajustes no resultaron aceptables como se deduce de las constantes de velocidad, menores para los tratamientos que para el control. Probablemente sería necesario tiempos de extracción más largos para obtener una curva adecuada y un mejor ajuste. Además, a 30 °C, para 2T, la  $Y_{m\acute{a}x}$  calculada y, en general, los intervalos de confianza al 95 % de los parámetros  $Y_{m\acute{a}x}$  y  $k$  fueron demasiado grandes.

**Tabla 5.4.** Parámetros  $Y_{m\acute{a}x}$  (IPT) y  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) de la Ecuación 5.1 ajustada a las curvas de extracción de polifenoles a 60°, 80° y 90 °C, sin y con aplicación de US 2T y 6T. Se incluyen  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

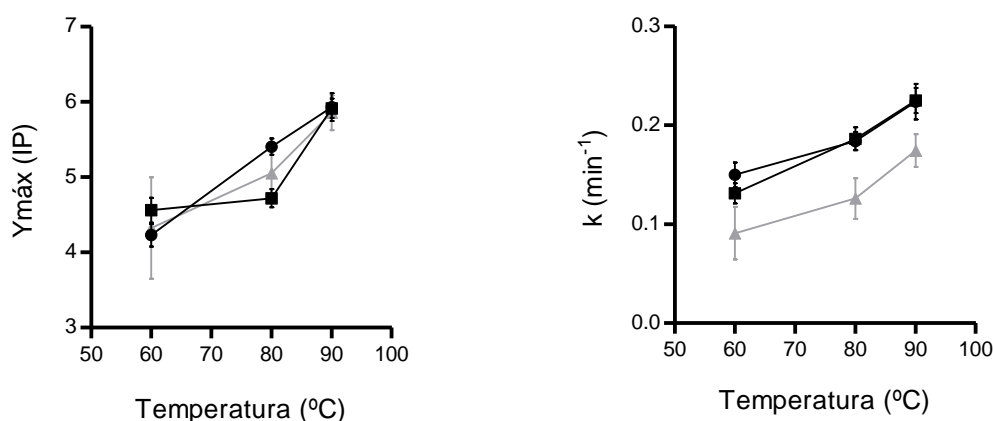
*Extracción de polifenoles*

Condiciones	$Y_{m\acute{a}x}$	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	ECM
Control 30 °C	0,248 ± 0,040	0,139 ± 0,050	0,831	0,001
2T 30 °C	23,510 ± 19,500	0,006 ± 0,005	0,997	0,002
6T 30 °C	8,692 ± 2,353	0,017 ± 0,005	0,996	0,003
Control 60 °C	4,324 <sup>a</sup> ± 0,673	0,091 <sup>a</sup> ± 0,027	0,934	0,115
2T 60 °C	4,230 <sup>a</sup> ± 0,151	0,150 <sup>b</sup> ± 0,012	0,989	0,022
6T 60 °C	4,561 <sup>a</sup> ± 0,164	0,131 <sup>b</sup> ± 0,010	0,991	0,019
Control 80 °C	5,055 <sup>ab</sup> ± 0,381	0,126 <sup>a</sup> ± 0,020	0,966	0,093



2T 80 °C	5,406 <sup>a</sup> ± 0,108	0,184 <sup>b</sup> ± 0,009	0,995	0,016
6T 80 °C	4,720 <sup>b</sup> ± 0,120	0,186 <sup>b</sup> ± 0,012	0,992	0,021
Control 90 °C	5,857 <sup>a</sup> ± 0,231	0,174 <sup>a</sup> ± 0,017	0,983	0,068
2T 90 °C	5,932 <sup>a</sup> ± 0,185	0,224 <sup>b</sup> ± 0,013	0,985	0,064
6T 90 °C	5,914 <sup>a</sup> ± 0,130	0,225 <sup>b</sup> ± 0,018	0,992	0,032

Para el resto de temperaturas, mientras que la  $Y_{\text{máx}}$  fue muy similar, independientemente de la aplicación de los ultrasonidos, la constante de velocidad  $k$  resultó significativamente mayor cuando se aplicaron los ultrasonidos a cualquier temperatura.

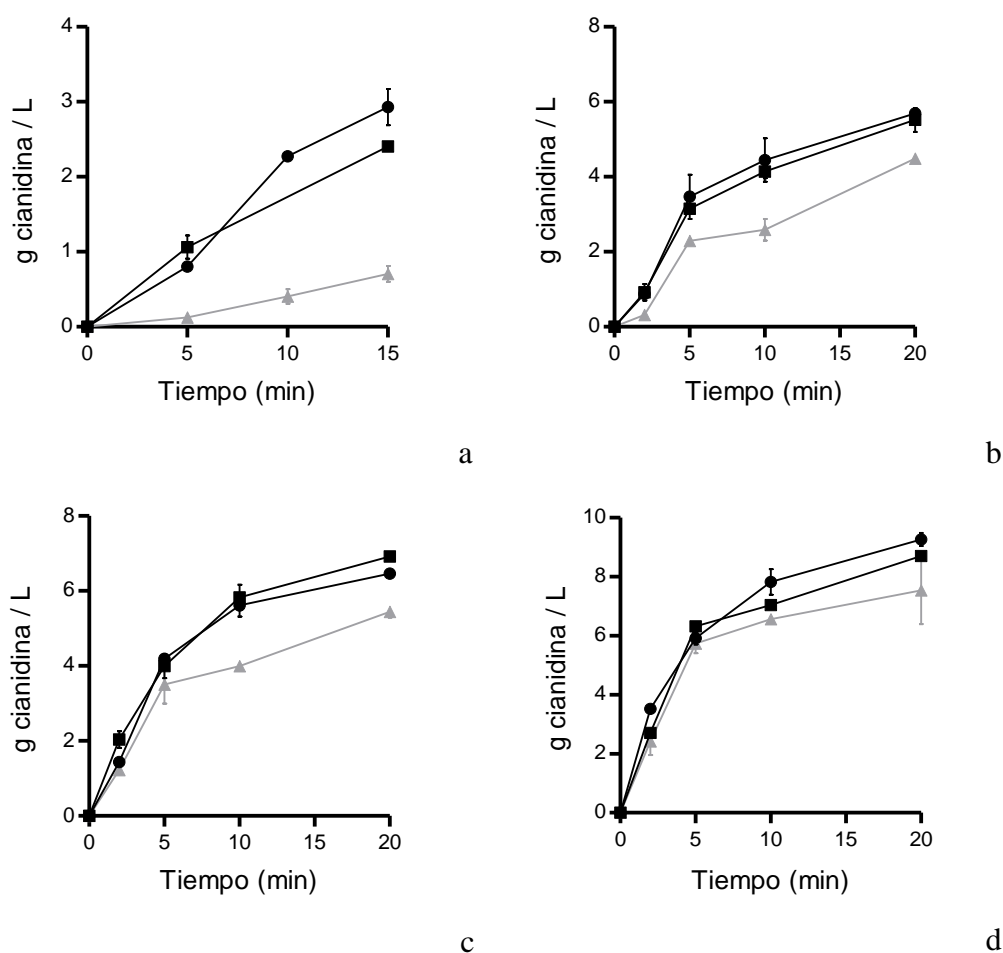


**Figura 5.5.** Valores de los parámetros  $Y_{\text{máx}}$  (izquierda) y  $k$  (derecha) de la Ecuación 5.1 para las curvas de extracción de polifenoles a 60°, 80° y 90 °C, sin ( $\blacktriangle$ ) y con aplicación de US 2T ( $\bullet$ ) y 6T ( $\blacksquare$ ).

### 5.3.2. Taninos

El contenido de taninos en té verde aumentó con la temperatura y el tiempo de infusión, tanto para las muestras control como para las obtenidas con ultrasonidos (Fig. 5.6). La aplicación de ultrasonidos incrementó la concentración de taninos en el té, para las cuatro temperaturas de estudio. Este efecto fue más marcado a 30 °C, donde a los 20 min de infusión la concentración de taninos resultó 12 veces mayor con el protocolo 6T y 16 veces mayor con el protocolo 2T, respecto al té control. A 60 °C, la diferencia en

taninos del té control y los té preparados con ultrasonidos fue mayor a los 5 min (52 % con 2T y 38 % con 6T) que a tiempo final (26 y 23 %). A 80 y 90 °C, solo se apreció incremento en el contenido de taninos a tiempo final, alrededor de un 20 % mayor para los té obtenidos con ultrasonidos que para el té tradicional. El protocolo de funcionamiento de los ultrasonidos (2T y 6T), y, por consiguiente, la variación en la densidad ultrasónica de 25 a 32 W/l respectivamente, no influyó de forma importante en la extracción de taninos del té verde.



**Figura 5.6.** Curvas de extracción de taninos del té verde, expresada en g cianidina/l, a 30° (a), 60° (b), 80° (c) y 90 °C (d), sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

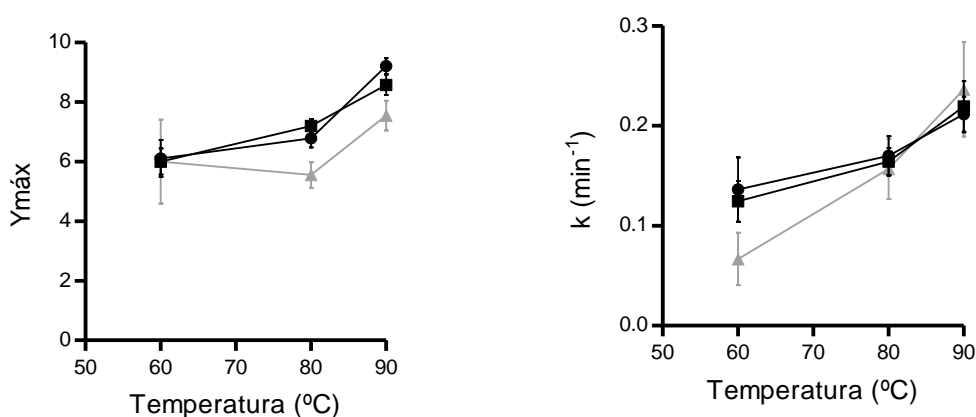
La Tabla 5.5 muestra los parámetros de la modelización de las curvas de extracción de taninos. Al igual que en el caso de los polifenoles, el ajuste a de la Ecuación 5.1 a la extracción de taninos a 30 °C no fue adecuado, resultando unos valores de  $Y_{m\acute{a}x}$

anormalmente elevados para el control y el protocolo 2T. En general, tanto la velocidad de extracción como la concentración máxima de taninos alcanzada, aumentaron con la temperatura.

**Tabla 5.5.** Parámetros  $Y_{m\acute{a}x}$  (g cianidina/l) y  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) de la Ecuación 5.1 ajustada a las curvas de extracción de taninos a 60°, 80° y 90 °C, sin y con aplicación de US 2T y 6T. Se incluyen  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

<i>Extracción de taninos</i>				
<i>Condiciones</i>	$Y_{m\acute{a}x}$	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	ECM
<i>Control 30 °C</i>	1196 ± 2.034E+006	3.649E-005 ± 0,062	0,884	0,009
<i>2T 30 °C</i>	34,940 ± 165,400	0,006 ± 0,030	0,968	0,044
<i>6T 30 °C</i>	3,942 ± 0,817	0,063 ± 0,020	0,992	0,008
<i>Control 60 °C</i>	6,000 <sup>a</sup> ± 1,413	0,067 <sup>a</sup> ± 0,026	0,944	0,152
<i>2T 60 °C</i>	6,109 <sup>a</sup> ± 0,620	0,136 <sup>b</sup> ± 0,032	0,948	0,248
<i>6T 60 °C</i>	6,003 <sup>a</sup> ± 0,440	0,124 <sup>b</sup> ± 0,020	0,976	0,100
<i>Control 80 °C</i>	5,551 <sup>a</sup> ± 0,426	0,157 <sup>a</sup> ± 0,030	0,959	0,160
<i>2T 80 °C</i>	6,783 <sup>b</sup> ± 0,302	0,170 <sup>a</sup> ± 0,020	0,985	0,094
<i>6T 80 °C</i>	7,198 <sup>b</sup> ± 0,236	0,164 <sup>a</sup> ± 0,014	0,992	0,054
<i>Control 90 °C</i>	7,548 <sup>a</sup> ± 0,502	0,236 <sup>a</sup> ± 0,047	0,948	0,430
<i>2T 90 °C</i>	9,210 <sup>b</sup> ± 0,267	0,212 <sup>a</sup> ± 0,018	0,990	0,105
<i>6T 90 °C</i>	8,576 <sup>b</sup> ± 0,345	0,219 <sup>a</sup> ± 0,026	0,982	0,183

A 60 °C, la concentración máxima de taninos  $Y_{m\acute{a}x}$ , fue muy parecida en todos los casos, pero la velocidad de extracción fue significativamente ( $p < 0,05$ ) mayor para los procesos con ultrasonidos (2T, 0,136 y 6T, 0,124) que para el control (0,067). A 80° y 90 °C, no se encontró diferencia significativa entre los valores de  $k$  del control y de los tratamientos, aunque la  $Y_{m\acute{a}x}$  alcanzada fue superior para los protocolos 2T y 6T ( $p < 0,05$ ) (Fig. 5.7).

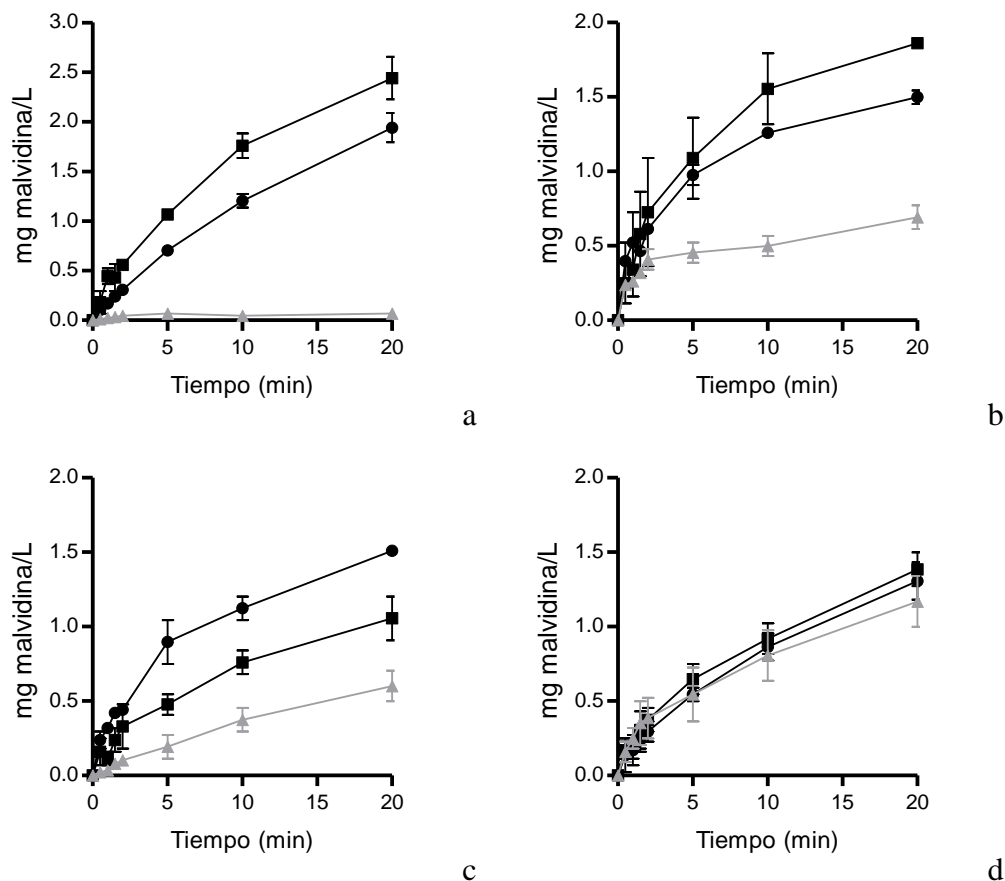


**Figura 5.7.** Valores de los parámetros  $Y_{\text{máx}}$  (izquierda) y  $k$  (derecha) de la Ecuación 5.1 para las curvas de extracción de taninos a 60°, 80° y 90 °C, sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

### 5.3.3. Antocianos

Respecto a la liberación de antocianos, se observaron dos tendencias distintas (Fig. 5.8). Por un lado, en el té control la concentración de antocianos aumentó con la temperatura de infusión y, por otro lado, en el té elaborado con ultrasonidos, la concentración fue mayor cuanto menor fue la temperatura. Esto parece indicar que el efecto de los ultrasonidos disminuyó al aumentar la temperatura, aunque fueron efectivos hasta los 80 °C. Por otro lado, el aumento de la temperatura podría degradar los antocianos. Las proantocianidinas, y por tanto posiblemente también los respectivos glucósidos, son termolábiles. En general disminuye su contenido, tanto en la extracción en agua como en solventes orgánicos, a partir de los 80 °C (Perva-Uzunalić *et al.*, 2006). La diferencia en el comportamiento del contenido de antocianos con la temperatura en los procesos control posiblemente sea debido a que en este estudio no se realizó agitación mecánica. Al aumentar la temperatura, se incrementó la agitación por convección dando lugar a una mayor liberación de antocianos. A 90 °C, aunque la liberación fue mayor con ultrasonidos, no se halló diferencia significativa en la concentración de antocianos entre el control y los dos tratamientos. En cuanto al protocolo de ultrasonidos, los resultados no fueron concluyentes. A 30 y 60 °C, tras 20 min de infusión, el protocolo 6T extrajo un 26 y un 24 % más de antocianos que el protocolo 2T. Sin embargo, a 80 °C, con el protocolo de aplicación de ultrasonidos 2T se alcanzó a tiempo final una concentración un 42 % mayor que con el protocolo 6T. En general, la preparación del té en presencia de

ultrasonidos mostró una mejora más notable en la extracción de antocianos que en la de taninos y polifenoles totales.



**Figura 5.8.** Curvas de extracción de taninos del té verde, expresada en g cianidina/l, a 30° (a), 60° (b), 80° (c) y 90 °C (d), sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

Tras 10 min de infusión a 80 °C aplicando los ultrasonidos con el protocolo 2T, se obtuvo un té con un contenido en antocianos similar al elaborado a 90 °C durante 20 min. A 80 °C y con un tiempo de preparación más convencional, 5 min, se podría elaborar un té entre 2,4 (6T) y 4,5 (2T) veces más concentrado en antocianos con infusión asistida con ultrasonidos.

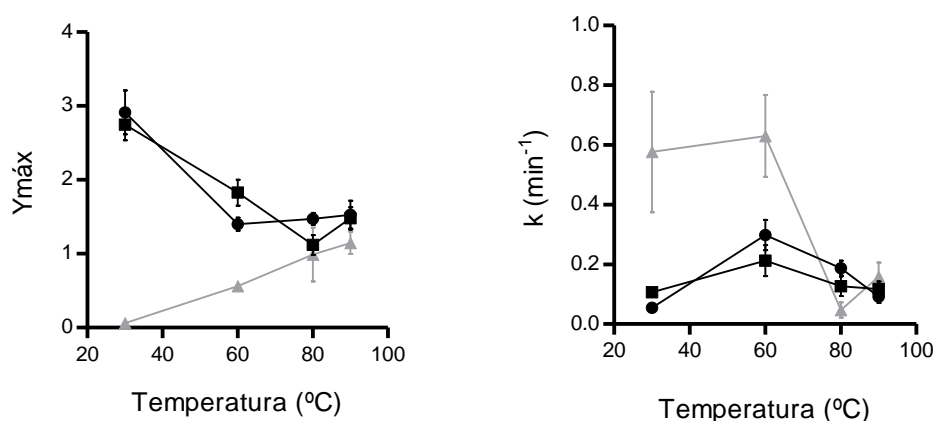
La modelización de las curvas de extracción de antocianos dio un buen ajuste para los protocolos 2T y 6T (Tabla 5.6), sin embargo, para el control a 30° incluso a 60 °C, la bondad fue menos adecuada. Aun así, se han incluido estos datos a efectos comparativos, sobre todo del valor de  $Y_{m\acute{a}x}$ .

**Tabla 5.6.** Parámetros  $Y_{\text{máx}}$  (mg de malvidina/l) y  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) de la Ecuación 5.1 ajustada a las curvas de extracción de antocianos a 30°, 60°, 80° y 90 °C, sin y con aplicación de US 2T y 6T. Se incluyen  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

*Extracción de antocianos*

<i>Condiciones</i>	<i>Y<sub>máx</sub></i>	<i>K (min<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>ECM</i>
<i>Control 30 °C</i>	0,062 <sup>a</sup> ± 0,007	0,578 <sup>a</sup> ± 0,202	0,691	0,000
<i>2T 30 °C</i>	2,914 <sup>b</sup> ± 0,297	0,055 <sup>b</sup> ± 0,009	0,990	0,004
<i>6T 30 °C</i>	2,746 <sup>b</sup> ± 0,209	0,106 <sup>c</sup> ± 0,016	0,973	0,017
<i>Control 60 °C</i>	0,562 <sup>a</sup> ± 0,040	0,630 <sup>a</sup> ± 0,137	0,819	0,007
<i>2T 60 °C</i>	1,400 <sup>b</sup> ± 0,088	0,298 <sup>b</sup> ± 0,051	0,909	0,020
<i>6T 60 °C</i>	1,828 <sup>c</sup> ± 0,176	0,212 <sup>b</sup> ± 0,052	0,872	0,054
<i>Control 80 °C</i>	0,989 <sup>ab</sup> ± 0,365	0,047 <sup>a</sup> ± 0,025	0,921	0,034
<i>2T 80 °C</i>	1,471 <sup>a</sup> ± 0,080	0,187 <sup>b</sup> ± 0,025	0,960	0,093
<i>6T 80 °C</i>	1,119 <sup>b</sup> ± 0,0134	0,126 <sup>b</sup> ± 0,033	0,904	0,012
<i>Control 90 °C</i>	1,148 <sup>a</sup> ± 0,151	0,158 <sup>a</sup> ± 0,048	0,830	0,024
<i>2T 90 °C</i>	1,529 <sup>a</sup> ± 0,188	0,091 <sup>a</sup> ± 0,021	0,949	0,009
<i>6T 90 °C</i>	1,479 <sup>a</sup> ± 0,149	0,117 <sup>a</sup> ± 0,025	0,939	0,012

De acuerdo a las observaciones en las curvas de extracción, en general, la  $Y_{\text{máx}}$  fue mayor cuanto menor fue la temperatura de infusión con ultrasonidos (Fig. 5.9). En la extracción control,  $Y_{\text{máx}}$  incrementó con la temperatura, en parte por la agitación del agua por convección. Por otro lado, el valor de  $Y_{\text{máx}}$  fue superior al aplicar ultrasonidos a todas las temperaturas y, a 30° y 60 °C, dicho aumento fue significativo ( $p < 0,05$ ) respecto al control. Las mayores velocidades de extracción se hallaron a 60 °C. A temperaturas superiores, en todos los casos tanto la velocidad de extracción como la máxima concentración extraída fueron menores.



**Figura 5.9.** Valores de los parámetros  $Y_{máx}$  (izquierda) y  $k$  (derecha) de la Ecuación 5.1 para las curvas de extracción de antocianos a 60°, 80° y 90 °C, sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

#### 5.3.4. Optimización del proceso de extracción de compuestos del té verde

Los polifenoles, taninos y antocianos son los compuestos de mayor importancia en el té verde, tanto por su valor biológico como sensorial. Sin embargo, las condiciones de preparación domésticas del té, con tiempos cortos de reposo, no suelen permitir rendimientos de extracción altos. Además, si se aplican temperaturas excesivas, los compuestos fenólicos pueden sufrir degradación y disminuir el contenido en antioxidantes. Los ultrasonidos son una tecnología que puede aplicarse para mejorar la transferencia de estos compuestos del té. No obstante, es necesario aplicar las condiciones adecuadas de infusión para obtener una bebida de la mejor calidad posible.

Para obtener dichas condiciones, las curvas de extracción anteriormente presentadas se describieron mediante ecuaciones polinómicas utilizando herramientas de regresión múltiple. Así, se obtuvieron tres ecuaciones que describen la extracción de estos compuestos en función de la temperatura y el tiempo de infusión, además de la potencia ultrasónica aplicada o no en el proceso. Las ecuaciones matemáticas resultantes de la regresión múltiple para polifenoles se resumen en la Tabla 5.7, para taninos en la Tabla 5.8 y antocianos en la Tabla 5.9. Se incluyen los valores de  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado y el error estándar de cada modelo y los coeficientes de la ecuación con su error estándar, así como el grado de significancia de cada parámetro dentro de cada ecuación.

**Tabla 5.7.** Parámetros de la ecuación que describe la extracción de polifenoles asistida o no con ultrasonidos a distintas temperaturas (30°-90 °C) y tiempos (0-20 min).

$$[P] = b_0 + b_1P + b_2 t + b_3 P^2 + b_4 P t + b_5 T^2 + b_6 T t + b_7 t^2 + b_8 P^2 t + b_9 P T t + b_{10} T^2 t + b_{11} T t^2$$

Ecuación 5.8

R <sup>2</sup> ajustado	Modelo		Error estándar
	R <sup>2</sup> predicciones		
0,983	0,974		0,226
Coefficiente	Valor	S	P
<b>b0</b>	-0,309	2,95E-03	0,101
<b>b1</b>	4,79E-03	2,20E-03	1,52E-03
<b>b2</b>	-0,235	5,70E-05	0,055
<b>b3</b>	-1,49E-05	9,67E-03	5,63E-06
<b>b4</b>	9,11E-04	3,35E-05	2,08E-04
<b>b5</b>	4,87E-05	1,96E-03	1,52E-05
<b>b6</b>	1,17E-02	1,52E-15	1,19E-03
<b>b7</b>	5,47E-03	0,030	2,48E-03
<b>b8</b>	-1,81E-06	0,010	6,90E-07
<b>b9</b>	-5,24E-06	3,97E-04	1,42E-06
<b>b10</b>	-1,54E-05	0,067	8,32E-06
<b>b11</b>	-2,99E-04	8,26E-13	3,55E-05

**Tabla 5.8.** Parámetros de la ecuación que describe la extracción de taninos asistida o no con ultrasonidos a distintas temperaturas (30°-90 °C) y tiempos (0-20 min).

$$[T] = b_0 + b_1T + b_2 t + b_3 P t + b_4 T^2 + b_5 T t + b_6 t^2 + b_7 P^2 t + b_8 T t^2$$

Ecuación 5.9

R <sup>2</sup> ajustado	Modelo		Error estándar
	R <sup>2</sup> predicciones		
0,950	0,939		0,616
Coefficiente	Valor	S	P
<b>b0</b>	1,431	0,099	0,849
<b>b1</b>	-0,060	0,027	0,026
<b>b2</b>	-0,404	0,007	0,142
<b>b3</b>	0,002	2,03E-05	3,39E-04
<b>b4</b>	0,001	0,009	2,01E-04
<b>b5</b>	0,015	1,47E-09	1,97E-03
<b>b6</b>	0,019	0,022	0,008
<b>b7</b>	-5,08E-06	2,27E-04	1,27E-06
<b>b8</b>	-5,60E-04	3,96E-06	1,07E-04



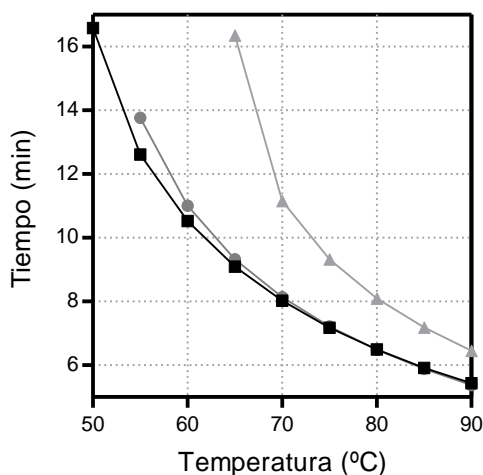
**Tabla 5.9.** Parámetros de la ecuación que describe la extracción de antocianos asistida o no con ultrasonidos a distintas temperaturas (30°-90 °C) y tiempos (0-20 min).

$$[A] = b_0 + b_1P + b_2 T + b_3 t + b_4 P^2 + b_5 P T + b_6 P t + b_7 T^2 + b_8 t T + b_9 t^2 + b_{10} P^2 T + b_{11} P^2 t + b_{12} P T t + b_{13} P t^2 + b_{14} T^2 t + b_{15} t^2 T$$

Ecuación 5.10

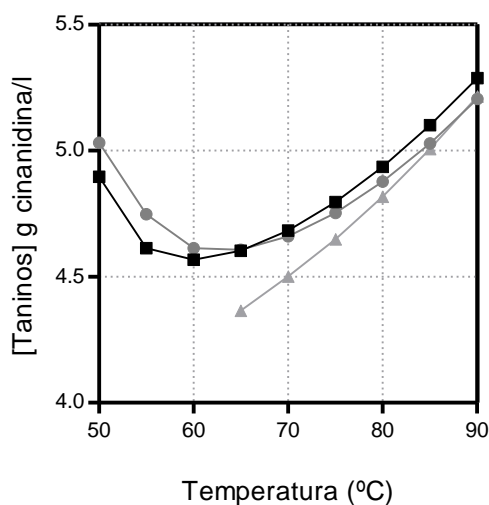
Coeficiente	Modelo			
	R <sup>2</sup> ajustado	R <sup>2</sup> predicciones		Error estándar
	0,925	0,873		0,146
		Valor	S	P
<b>b<sub>0</sub></b>		-0,530	0,003	0,170
<b>b<sub>1</sub></b>		0,007	0,001	0,002
<b>b<sub>2</sub></b>		0,018	0,002	0,006
<b>b<sub>3</sub></b>		0,120	0,001	0,033
<b>b<sub>4</sub></b>		-2,19E-05	0,003	7,05E-06
<b>b<sub>5</sub></b>		-7,90E-05	0,004	2,67E-05
<b>b<sub>6</sub></b>		0,001	6,43E-16	1,41E-04
<b>b<sub>7</sub></b>		-1,17E-04	0,010	4,43E-05
<b>b<sub>8</sub></b>		-0,002	0,031	0,001
<b>b<sub>9</sub></b>		-0,005	0,001	0,001
<b>b<sub>10</sub></b>		2,44E-07	0,014	9,75E-08
<b>b<sub>11</sub></b>		-1,92E-06	8,56E-07	3,59E-07
<b>b<sub>12</sub></b>		-7,14E-06	4,36E-11	9,36E-07
<b>b<sub>13</sub></b>		-1,31E-05	0,003	4,25E-06
<b>b<sub>14</sub></b>		1,14E-05	0,040	5,43E-06
<b>b<sub>15</sub></b>		4,09E-05	0,031	1,86E-05

Partiendo de la Ecuación 5.8, que describe la extracción de polifenoles, se determinó que un té con un IPT de 3,64 era el que se obtenía tras una infusión de referencia (90 °C, 5 min). La Figura 5.10 presenta distintas combinaciones de tiempo y temperatura para alcanzar dicha concentración, con una infusión tradicional y asistida con ultrasonidos de potencias nominales de 100 W y 200 W. Como se observa en las gráficas, con una infusión tradicional a 70 °C el tiempo necesario para obtener un índice de polifenoles de 3,64 sería de 11 min, mientras que, aplicando ultrasonidos de 100 a 200 W, se acortaría el proceso en unos 2 min. De otra forma, con ese mismo tiempo de 11 min de infusión, sería posible con ultrasonidos obtener un té con el mismo contenido de polifenoles a menor temperatura, 60 °C.

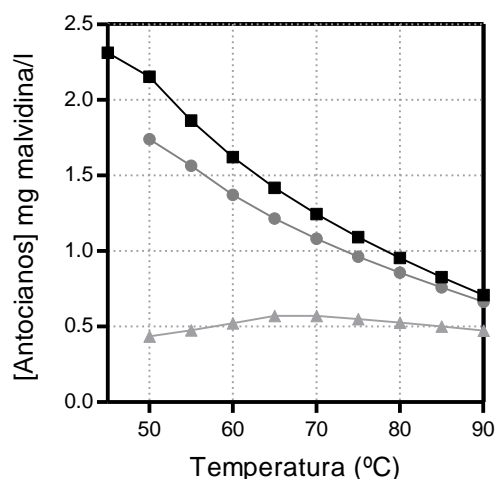


**Figura 5.10.** Condiciones de tiempo (min) y temperatura (°C) que permiten la obtención de té verde con IPT 3,64, para un proceso control (▲), asistido con ultrasonidos de 100 W (●) y con ultrasonidos de 200 W (■).

Una vez hallados los tiempos necesarios a cada temperatura y potencia ultrasónica para conseguir un té con IPT 3,64, se sustituyeron estos tiempos en la Ecuación 5.9 y la Ecuación 5.10, que describen respectivamente la extracción de taninos y antocianos. A partir de las concentraciones obtenidas, se construyeron las Figuras 5.11 y 5.12. Por ejemplo, partiendo de los datos de la Figura 5.10, a 65 °C, para maximizar el contenido de polifenoles (IPT de 3,64) sería preciso una infusión de 16 min de forma tradicional o 9 min con ultrasonidos. En estas condiciones de temperatura y tiempos de infusión, la extracción de taninos resultaría un 5,5 % mayor con ultrasonidos (Fig. 5.11) y la de antocianos se incrementaría en un 150 % con 200 W y en un 112 % con 100 W de potencia ultrasónica aplicada (Fig. 5.12).



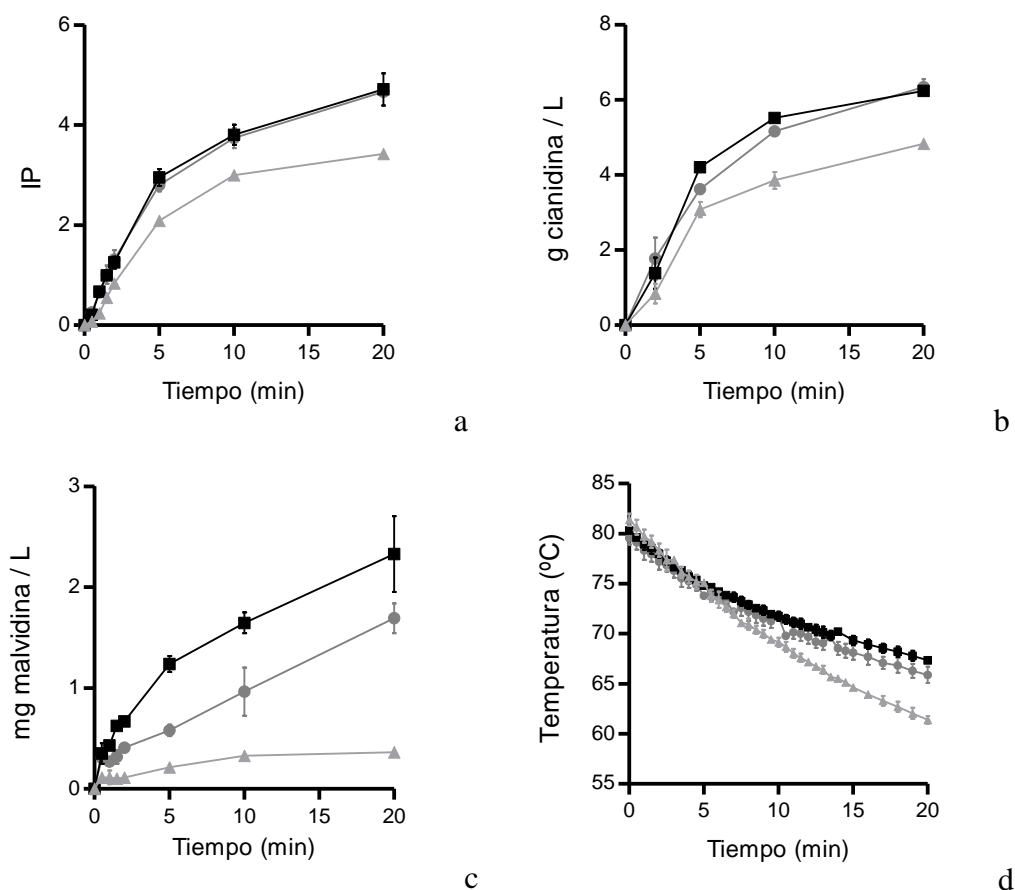
**Figura 5.11.** Concentración de taninos (g de cianidina/l) para las combinaciones de tiempo (min) y temperatura (°C) de la Figura 5.10 (té verde con IPT 3,64), para un proceso control (▲), asistido con ultrasonidos de 100 W (●) y con ultrasonidos de 200 W (■).



**Figura 5.12.** Concentración de antocianos (mg de malvidina/l) para las combinaciones de tiempo (min) y temperatura (°C) de la Figura 5.10 (té verde con IPT 3,64), para un proceso control (▲), asistido con ultrasonidos de 100 W (●) y con ultrasonidos de 200 W (■).

En este estudio las infusiones se realizaron a temperatura constante, empleando el sensor de temperatura de la placa de inducción Bosch. Sin embargo, habitualmente el consumidor prepara la infusión agregando agua caliente al té y dejándolo reposar por unos minutos. Para evaluar si la mejora en la extracción con ultrasonidos sería similar en estas condiciones y también con el fin de validar los modelos anteriormente obtenidos, se prepararon téis añadiendo agua a 80 °C sin y con aplicación de los dos protocolos de

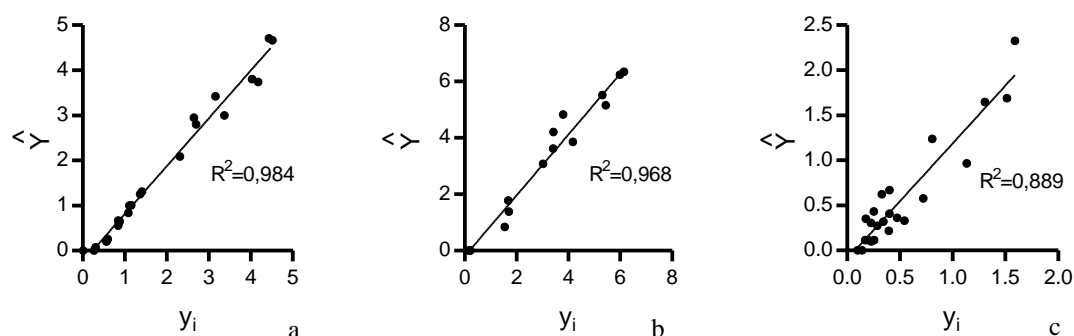
ultrasonidos (2T y 6T), con tiempos de reposo de hasta 20 min (Fig. 5.13). Se realizó registro de la temperatura durante el proceso (Fig. 5.13.d).



**Figura 5.13.** Curvas de extracción de polifenoles (IPT) (a), taninos (g de cianidina/l) (b) y antocianos (mg de malvidina/l) (c) del té verde y curvas de temperatura de los procesos (d) sin (▲) y con aplicación de US 2T (●) y 6T (■).

Como muestran las gráficas de la Figura 5.13, los resultados fueron similares a los obtenidos anteriormente a temperatura constante. La infusión asistida con ultrasonidos logró una mayor liberación de polifenoles, taninos y antocianos, siendo de nuevo el efecto más notable para los antocianos. Tras 5 min de reposo aplicando ultrasonidos con el protocolo 6T, se obtuvieron téis con contenidos de polifenoles y taninos 1,4 veces mayores y 6 veces más concentrados en antocianos que los téis control. Los tiempos y temperaturas de este estudio se sustituyeron en las Ecuaciones 5.8 para la extracción de polifenoles, 5.9 para taninos y 5.10 para antocianos. Los datos de concentraciones de la predicción ( $\hat{y}$ )

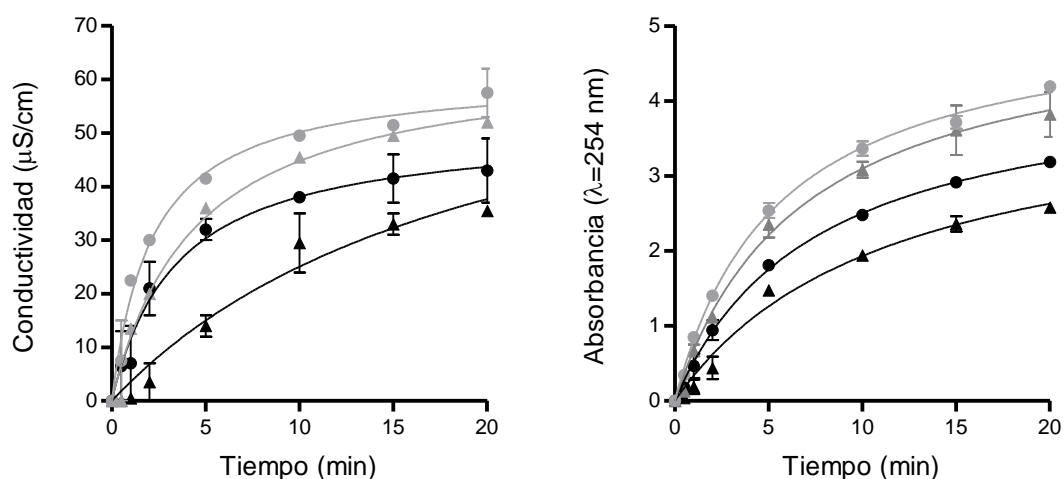
hallados con cada ecuación, se representaron frente a las concentraciones experimentales ( $y_i$ ) para los tres tipos de compuestos (Fig. 5.14). En los tres casos se obtuvo una buena correlación entre los valores teóricos y reales, siendo los valores de  $R^2$  de 0,984, 0,968 y 0,889 para polifenoles, taninos y antocianos, respectivamente. Cabe destacar que además los modelos obtenidos permitirían realizar estimaciones en condiciones de preparación del té anisotérmicas, como fue este caso.



**Figura 5.14.** Relación entre los valores predichos por el modelo y los valores experimentales de extracción de polifenoles (a), taninos (b) y antocianos (c).

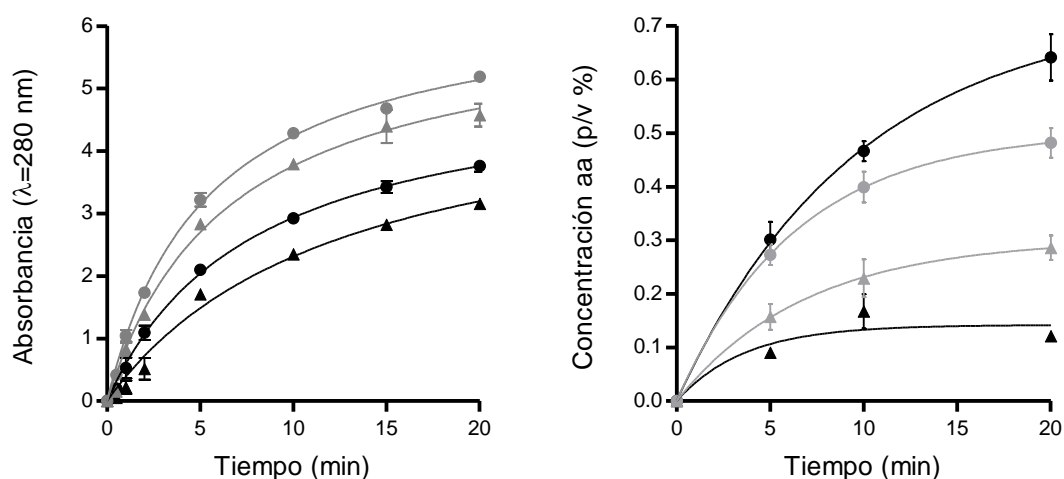
### 5.3.5. Conductividad, turbidez y contenido en proteína

A parte de los polifenoles, taninos y antocianos, la mejora en la transferencia de masa de los ultrasonidos podría favorecer también la liberación de otros compuestos importantes, como son los azúcares y aminoácidos como la teanina. Se determinó la conductividad eléctrica de los tés preparados a 60° y 80 °C, sin y con aplicación de ultrasonidos con el protocolo 2T. La preparación del té verde con ultrasonidos incrementó la conductividad eléctrica a las dos temperaturas de estudio, aunque de forma más notable a 60 °C que a 80 °C (Fig. 5.15 izquierda). Por otro lado, se midió la absorbancia a 254 nm (Fig. 5.15 derecha) y, como en el caso de la conductividad eléctrica, se vio aumentada al emplear ultrasonidos con el protocolo 2T durante la preparación del té. Estos incrementos parecen indicar una mayor extracción de electrolitos, como puedan ser los iones potasio, sodio, calcio y magnesio y también azúcares, péptidos y aminoácidos presentes en el té.



**Figura 5.15.** Evolución de la conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) (izquierda) y curvas de turbidez medida como absorbancia a  $\lambda=254\text{ nm}$  del té verde elaborado a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (negro) y a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (gris), sin ( $\blacktriangle$ ) y con aplicación de US 2T ( $\bullet$ ) (derecha).

En la Figura 5.16 izquierda se muestra la evolución de la medida de absorbancia a  $280\text{ nm}$  a  $60^\circ$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , a lo largo del tiempo de infusión. Para las dos temperaturas, la absorbancia fue mayor para los téis preparados con ultrasonidos 2T, lo que implicaría un contenido más elevado en proteína. Concretamente, con una infusión de  $5\text{ min}$  con el protocolo de ultrasonidos 2T, se obtuvo un té verde con una concentración de proteína superior, en un  $23\%$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y en un  $14\%$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , comparado con la preparación tradicional. La determinación de aminoácidos (Fig. 5.16 derecha) confirmó estos resultados. Aplicando el protocolo de ultrasonidos 2T, se logró una concentración de aminoácidos en el té entre  $2,8$  y  $5,3$  veces superior a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , el efecto fue menor que a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , pero la cantidad de aminoácidos liberada fue de media  $1,7$  veces mayor que para la infusión control. Entre los aminoácidos presentes en el té, la teanina es de especial interés, desde el punto de vista sensorial porque se asocia al sabor a caramelo y confiere aroma que ayudan a equilibrar la astringencia de los polifenoles y el amargor de la cafeína. Por otro lado, a este compuesto también se le atribuye actividad antitumoral, anti-envejecimiento, anti-oxidante, neuroprotectora y efecto relajante (Saeed *et al.*, 2017). Por tanto, sería conveniente en futuros estudios confirmar si la preparación del té verde asistida con ultrasonidos, además de mejorar el contenido en proteínas y aminoácidos, puede ayudar a mejorar la extracción de este compuesto en concreto.



**Figura 5.16.** Curvas de extracción de proteína total, medida como absorbancia a  $\lambda=280$  nm (izquierda) y curvas de extracción de aminoácidos (%P/V) para los té elaborados a 60 °C (negro) y a 80 °C (gris), sin ( $\blacktriangle$ ) y con aplicación de US 2T ( $\bullet$ ) (derecha).

En el ajuste de los datos de extracción de aminoácidos a la Ecuación 5.1 (Tabla 5.10), se halló que el valor de  $Y_{m\acute{a}x}$  fue significativamente ( $p < 0,05$ ) superior para el proceso de preparación del té con ultrasonidos, tanto a 60 °C como a 80 °C. Sin embargo, no se hallaron diferencias significativas en el valor de  $k$ .

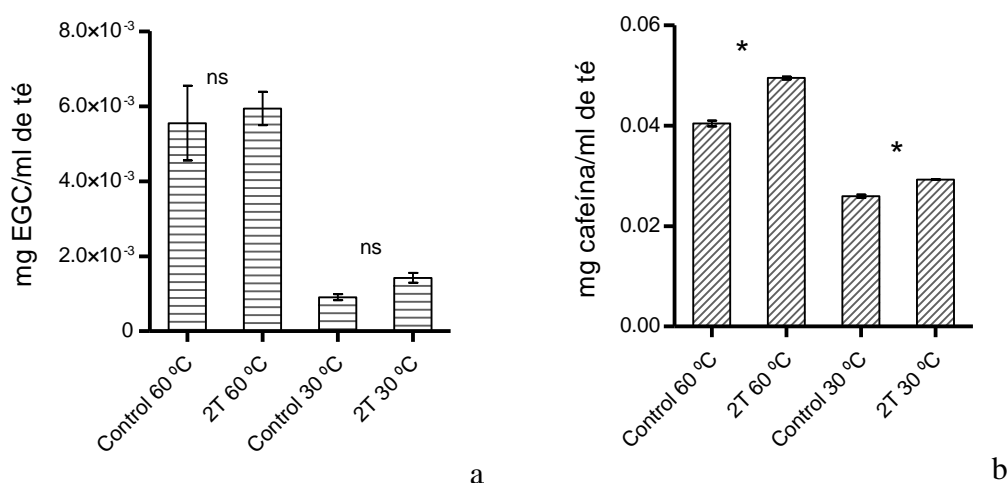
**Tabla 5.10.** Parámetros  $Y_{m\acute{a}x}$  (% P/V) y  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) de la ecuación de Fick ajustada a las curvas de extracción de aminoácidos a 60° y 80°, sin y con aplicación de US 2T. Se incluyen  $R^2$  y ECM para mostrar la bondad de los ajustes. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Condiciones	$Y_{m\acute{a}x}$	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	ECM
Control 60 °C	0,142 <sup>a</sup> ± 0,018	0,276 <sup>a</sup> ± 0,143	0,712	0,001
2T 60 °C	0,732 <sup>b</sup> ± 0,063	0,104 <sup>a</sup> ± 0,019	0,957	0,003
Control 80 °C	0,302 <sup>c</sup> ± 0,035	0,145 <sup>a</sup> ± 0,043	0,869	0,002
2T 80 °C	0,504 <sup>d</sup> ± 0,029	0,157 <sup>a</sup> ± 0,024	0,958	0,001

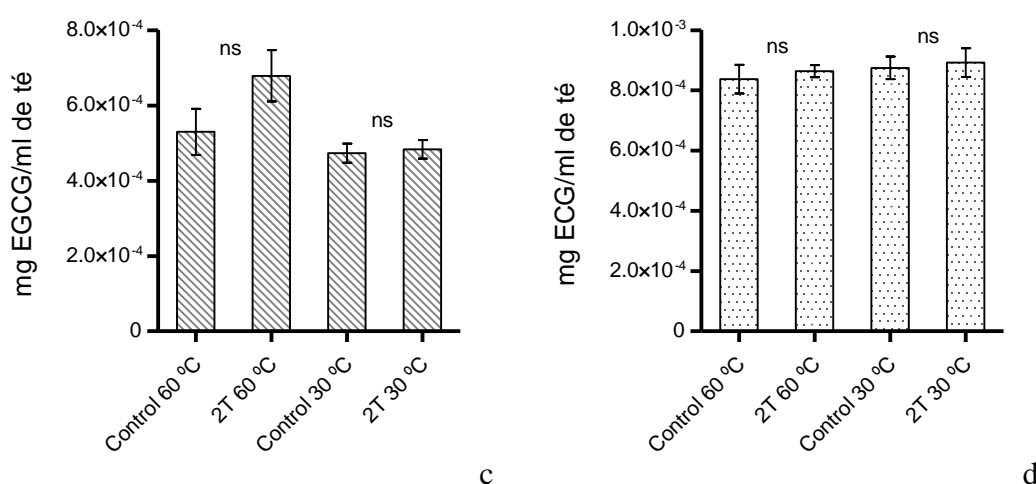
En conjunto, según los resultados obtenidos, la infusión asistida con ultrasonidos conseguiría una mayor concentración en polifenoles, azúcares y aminoácidos simples. Esto permitiría obtener una bebida con un sabor más equilibrado entre amargor y dulzor.

5.3.6. Catequinas y cafeína

Se estudió la influencia que el tratamiento de ultrasonidos pudiera tener en el contenido de los compuestos individuales más abundantes e importantes tanto desde el punto de vista biológico como sensorial, las catequinas y la cafeína. Para ello, se prepararon infusiones sin y con el protocolo de ultrasonidos 2T, a 30° y 60 °C durante 10 min, por ser aquellas condiciones en las que se observó un efecto más notable de los ultrasonidos en la extracción, según las anteriores determinaciones espectrofotométricas. Las catequinas mayoritarias en té verde son: (+)-catequina (C), (-)-epicatequina (EC), (-)-epicatequina 3-galato (ECG), (-)-epigallocatequina (EGC) y (-)-epigallocatequina galato (EGCG). De todas ellas, en este estudio se lograron identificar las cuatro últimas y se determinó la concentración de EGC, EGCG y ECG, debido a que presentaron los picos mejor definidos en los cromatogramas. La EGCG es la catequina referida como la más abundante en algunos trabajos (Bronner y Beecher, 1998; Reto *et al.*, 2007). Sin embargo, a partir del té verde comercial empleado para el estudio, se obtuvo una mayor concentración de EGC (Fig. 5.17). En cuanto al efecto del aumento de la temperatura de infusión de 30° a 60 °C, éste fue significativo en la mejora de la extracción para EGC y cafeína, tuvo menos importancia para EGCG y ninguna influencia en la extracción de ECG.





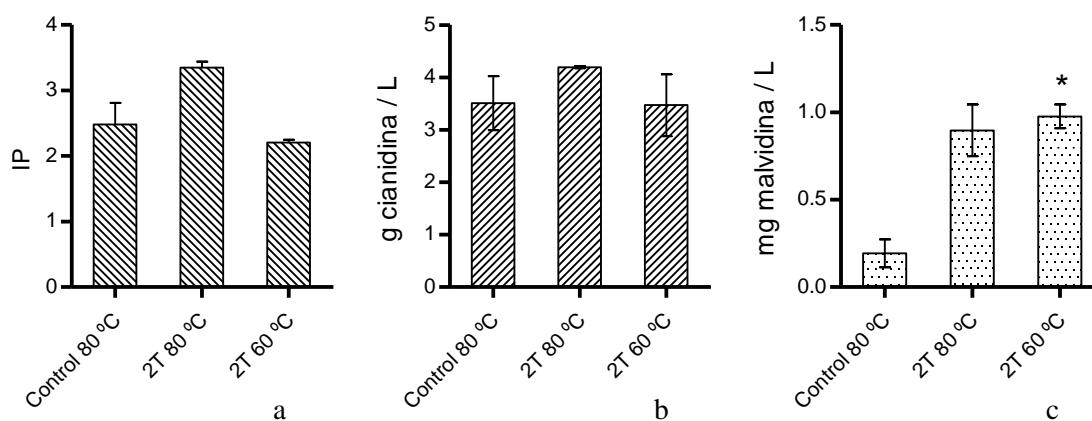


**Figura 5.17.** Concentraciones de catequinas y cafeína en té verde: EGC (a), cafeína (b), EGCG (c) y ECG (d), para infusiones preparadas sin y con aplicación de ultrasonidos 2T a 60° y 30 °C durante 10 min. Los asteriscos indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre control y tratamiento para una temperatura determinada.

La aplicación de ultrasonidos contribuyó a la liberación de los cuatro compuestos, sin embargo, solo en el caso de la cafeína la diferencia de concentraciones entre té control y té preparado con el protocolo de ultrasonidos 2T resultó estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) a las dos temperaturas. Según estos resultados, la infusión asistida con ultrasonidos conseguiría un té con mayor concentración de catequinas y cafeína.

Las recomendaciones para la preparación del té verde son de 60-80 °C, en cualquier caso, temperaturas inferiores a ebullición y de 2 a 3 min de infusión (Teterum.com; Tealchemy.com; Venditti *et al.*, 2010). Como referencia, las condiciones control más próximas a las recomendaciones y a la preparación doméstica, fueron 80 °C y 5 min de infusión. En estas condiciones, los ultrasonidos lograrían aumentar en un 35 % el contenido de polifenoles, en un 20 % el de taninos y duplicar el contenido de antocianos. Aún más interesante es que, con aplicación de ultrasonidos con el protocolo 2T en 5 min, sería posible obtener un té con un contenido similar en polifenoles y taninos que a 80 °C sin ultrasonidos, pero con una concentración de antocianos 5 veces superior, reduciendo en 20 °C la temperatura. Es esperable que la reducción de la temperatura mediante la infusión con ultrasonidos de 80° a 60 °C junto con la aplicación de ultrasonidos, favorezca por un lado la liberación de compuestos aromáticos y, por otro, disminuya su volatilización lo que podría conseguir tés verdes más aromáticos

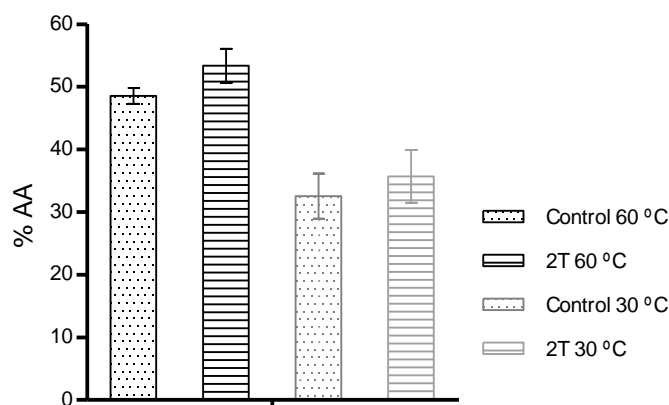
(Castiglioni *et al.*, 2015). Se trata de un efecto que habría que estudiar más profundamente y que demostrar analítica y sensorialmente.



**Figura 5.18.** Contenido en polifenoles (a), taninos (b) y antocianos (c), para el té control de referencia (80 °C, 5 min) y los té preparados con ultrasonidos 2T a 60 °C y 80 °C durante 5 min.

### 5.3.7. Actividad antioxidante

Diversos estudios demostraron una alta correlación entre el índice de polifenoles totales y la capacidad antioxidante del té verde (Samaniego-Sánchez *et al.*, 2011). El mayor poder antioxidante de té se atribuye a las catequinas EGCG y EGC (El-Shahawi *et al.*, 2012). Con el objetivo de confirmar la mejora en la extracción de compuestos beneficiosos para la salud del té verde con la infusión asistida con ultrasonidos, se midió la actividad antioxidante mediante el método del DPPH. Para ello, se prepararon infusiones de té sin y con aplicación de ultrasonidos durante 10 min a 30° y a 60 °C. Como puede apreciarse en la Figura 5.19., aunque no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ), la actividad antioxidante resultó un 4,9 % a 60 °C y un 3,1 % a 30 °C mayor cuando el té fue preparado aplicando ultrasonidos. Este incremento de la capacidad antioxidante concuerda con la mayor concentración de polifenoles totales en el té verde preparado con ultrasonidos. Concretamente, sería debido a una mejora en la extracción de catequinas EGC y EGCGC, al aplicar ultrasonidos durante la infusión.



**Figura 5.19.** Actividad antioxidante (% AA) en porcentaje de los té control (puntos) y preparados con ultrasonidos 2T (rayas) a 60° (negro) y 30 °C (gris).

#### 5.4.Conclusiones

La infusión asistida con ultrasonidos consiguió una mayor liberación de compuestos de interés del té verde, polifenoles, taninos y antocianos, con los dos protocolos de ultrasonidos empleados, 2T (25 W/l) y 6T (32 W/l). A 80 ° C y con 5 min de infusión, utilizando ultrasonidos, la concentración de polifenoles aumentó un 14 % (6T) y un 35 % (2T) y la de taninos un 14 (6T) y un 20 % (2T), en comparación con el té control. En las mismas condiciones, el contenido de antocianos incrementó entre 2,4 (6T) y 4,5 (2T) veces respecto al té control. A 60 °C, la aplicación de ultrasonidos 2T, permitió obtener un té con contenido similar en polifenoles y taninos al té preparado de forma convencional (80 °C, 5 min), pero con una concentración de antocianos 5 veces superior.

En cuanto a las catequinas mayoritarias, EGC y EGCG, aumentaron su concentración en un 7 % y un 28 % respectivamente al emplear ultrasonidos 2T en la extracción a 60 °C. Sin embargo, no se vio afectada la ECG. Por tanto, el incremento de actividad antioxidante del 5 % podría atribuirse principalmente a una mayor liberación de EGC y EGCG.

La preparación del té verde con ultrasonidos 2T, aumentó la liberación de electrolitos, sólidos solubles y proteínas respecto al control. A 60 °C y con 5 min de infusión, la aplicación de ultrasonidos triplicó el contenido en aminoácidos en el té. A esta misma temperatura, el contenido en cafeína también aumentó de 0,04 a 0,05 mg/ml (12,5 %) al aplicar ultrasonidos 2T.

Según los resultados obtenidos, la infusión asistida con ultrasonidos sería un método adecuado para la obtención de una bebida de té verde con un mayor contenido en compuestos bioactivos: polifenoles, cafeína y aminoácidos, pudiendo reducirse hasta en 20 °C la temperatura de preparación.

## 6. Cocinado de garbanzos con ultrasonidos y presión



## 6.1. Introducción

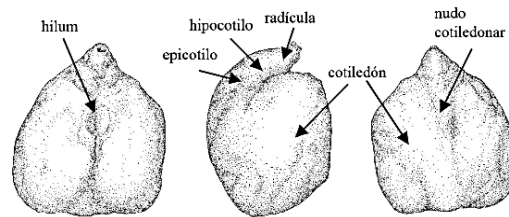
El garbanzo (*Cicer arietinum*) es una planta herbácea anual, generalmente cultivada en climas subtropicales, en climas tropicales durante la estación fría o en el Mediterráneo en primavera y verano. No obstante, en la actualidad, existen variedades de siembra en otoño, más resistentes al frío y las enfermedades, y con mayor productividad. El fruto de forma ovoide, contiene en su interior una o dos semillas que son los garbanzos. Su origen no está del todo claro, algunos botánicos consideran que no existía en forma silvestre, sino que se cultivó en Asia y el Mediterráneo oriental, desde donde se extendió al resto del mundo (Kay, 1979). Actualmente, la producción mundial es liderada por India seguida de Australia, Myanmar, Etiopía y Turquía, pero los garbanzos también son un cultivo importante en otros países orientales, en Méjico, Argentina, Chile y países mediterráneos (FAOSTAT, 2014). Es la segunda legumbre en área de cultivo y la tercera en producción a nivel mundial (CGIAR, 2017). Hace unos años, se distinguían cuatro variedades principales de acuerdo a su origen geográfico: oriental y asiática, de semillas pequeñas de diferentes colores y mediterránea y euroasiática, de semillas grandes y color claro (Kay, 1979). Hoy en día se considera que hay tres variedades:

- *Desi*: de grano pequeño, amarillento o negro con formas angulosas. Se cultiva principalmente en India y las regiones tropicales semiáridas y generalmente se consume pelado o en forma de harina. De este tipo es el garbanzo Pedrosillano.
- *Gulabi*: de grano mediano, liso y redondeado.
- *Kabuli*: de grano medio o grande, redondeado y arrugado. Se cultiva en las regiones mediterráneas, América Central y América del Sur. La mayoría de las variedades españolas pertenecen a este tipo de garbanzos.

El nombre en español, garbanzo, parece tener origen prerromano, lo que da idea de la antigüedad del cultivo en España (Hernández Bermejo y León, 1994). Además de para el consumo humano, se han empleado también en la alimentación animal, utilizándose, en cada caso, las variedades más adecuadas al uso. Los garbanzos de consumo humano suelen ser semillas de color crema y tamaño grande, son más fáciles de cocinar y tienen una textura y sabor más suaves.

El grano de garbanzo (Fig. 6.1) está compuesto por una cubierta o cutícula fibrosa (piel), localizada en la parte más externa, y los cotiledones, que es la parte más

interna, donde se encuentran los gránulos de almidón dentro de una matriz proteica (Sayaret *et al.*, 2001). Por lo tanto, de una manera simple, se puede considerar al garbanzo como un grano compuesto por gránulos de almidón insertados en una matriz proteica rodeada por una cubierta (Sayar *et al.*, 2003). La presencia de estructuras celulares intactas rodeando a los gránulos de almidón es una de las razones de la reducida biodisponibilidad del almidón en las legumbres (Hoover y Zhou, 2003). La eliminación de la cutícula fibrosa, mejora la digestibilidad, reduciendo además el tiempo de cocción.



**Figura 6.1.** Estructura de la semilla del garbanzo (Creu *et al.*, 2008)

El principal nutriente de los garbanzos son los hidratos de carbono (Tabla 6.1), caracterizados por ser glúcidos complejos o de absorción lenta, entre los que destaca el almidón. Esto, junto a su aporte de fibra, hacen del garbanzo un alimento muy recomendable para deportistas, para personas diabéticas y de con niveles elevados de colesterol. Además, por su escaso contenido en sodio se pueden incluir en dietas de control de la hipertensión. En este sentido, existen estudios que relacionan el consumo de alimentos como legumbres, que son ricas en fibra, con una menor incidencia de enfermedades. El aporte proteico es importante, aunque es deficitario en el aminoácido esencial metionina, lo que es fácilmente subsanable incorporando pan a la dieta o añadiendo un cereal al guiso. Su contenido en lípidos es mayor que el del resto de legumbres, destacando la presencia de ácido oleico y linoleico. El valor calórico del garbanzo es mayor al resto de la media de las legumbres secas. En cuanto a su contenido en vitaminas y minerales, destaca su elevado contenido de folatos, tiamina o vitamina B1, calcio, hierro, potasio y magnesio.



**Tabla 6.1.** Tabla de composición resumida de los garbanzos y porcentaje del aporte según la recomendación de ingesta diaria calculada para mujer (USDA, 2016; Dietas.net).

Nutriente	Aporte por 100 g	Porcentaje de CDR
Agua (g)	11	
Energía (Kcal)	378	
Proteína	20,47	
Total de lípidos	6,04	
AGS	0,36	
AGM	1,60	
AGP	2,50	
Cenizas	2,85	
Carbohidratos	62,95	
Fibra	15,50	44,37
Calcio (mg)	143	15,89
Hierro	6,80	37,78
Magnesio	122	40,67
Potasio	875	28,23
Vitamina B <sub>6</sub>	0,536	41,15
Vitamina B <sub>1</sub>	0,45	40,91
Vitamina B <sub>2</sub>	0,14	11,67
Ácido fólico (µg)	185	61,66

Sin embargo, al igual que otras legumbres, los garbanzos contienen ciertos compuestos antinutricionales. Estos factores tóxicos pueden ser proteínas (inhibidores de proteasa, hemaglutininas), glucósidos (saponinas, estrógenos y cianógenos) y otro grupo de sustancias que actúan como antagonistas de las vitaminas, los minerales y los enzimas, entre otros. Si bien la toxicidad de cada uno de estos factores puede variar, en general no suponen un riesgo para la salud en las cantidades en las que se encuentran en las legumbres y una gran parte de ellos puede destruirse o inactivarse durante su cocción. En concreto, los garbanzos contienen inhibidor de proteasa, cianógenos, saponinas, ácido fítico, factores estrógenos y factores de flatulencia, como son los oligosacáridos de la familia de la rafinosa (FAO, 1995).

Las saponinas son metabolitos secundarios que actúan como barrera química protectora frente a patógenos y herbívoros y están presentes en más de 100 familias de plantas y en especies marinas como la estrella y el pepino de mar. Se denominan saponinas debido a que forman espuma de aspecto jabonoso en disolución acuosa. La principal fuente de saponinas de la dieta son las legumbres, la avena, los vegetales del género *Allium* (ajos, puerros y cebollas), los espárragos, las espinacas, el boniato, la remolacha y el té (Price *et al.*, 1987). Las saponinas del garbanzo son similares a las de

la soja y, en general, tienen estructura de glucósidos triterpénicos. Estos compuestos son considerados factores antinutricionales ya que la mayoría poseen actividad hemolítica, sobre todo en animales de sangre fría. Sin embargo, en animales de sangre caliente, este efecto no es tan importante y depende de la forma de administración, fuente, composición y concentración de la mezcla de saponinas (Barakat *et al.*, 2015; Güçlü-Üstündağ y Mazza, 2007). Algunas plantas utilizadas en medicina tradicional, sobre todo en China, han resultado tener como compuestos activos algunas saponinas, como es el caso de la raíz de ginseng (*Panax ginseng*). Existen estudios que indican que las saponinas pueden ayudar a reducir el colesterol en sangre y la respuesta a la glucosa. Además, algunas tienen actividad anti-inflamatoria, antifúngica, citotóxica, antitumoral y antivírica, entre otras (Sparg *et al.*, 2004). Las saponinas de plantas de la familia *Fabaceae* parecen tener actividad antivírica frente al virus del herpes simple (Kinjo *et al.*, 2000). Por todas estas propiedades, se ha comenzado a considerar en los últimos años la utilización de saponinas como nutraceuticos, compuestos funcionales y para la conservación de los alimentos (Chan *et al.*, 2014).

Con el fin de eliminar o disminuir el contenido en factores antinutricionales en vegetales y mejorar su calidad nutricional se han utilizado distintas técnicas que se muestran en la Tabla 6.2.:

**Tabla 6.2.** Procedimientos físicos habituales para eliminar los factores antinutricionales de las legumbres (Khokhar y Owusu-Apenten, 2017).

Proceso	Condiciones
Autoclavado, cocinado a presión, vaporizado	Calentamiento a elevada temperatura (>100 °C). Resultados dependientes de las condiciones de humedad, temperatura y presión
Escaldado	Hervido suave (75°-95 °C) para inactivar enzimas endógenas
Cocinado tradicional	Normalmente precedido de remojo y, posiblemente, de descascarillado, germinado, etc.
Extrusión	Proceso realizado a elevadas temperaturas, durante tiempos cortos ( <i>high temperature-short time</i> ). Combina alta temperatura, presión y fuerzas de cizalla
Rehidratación	Inmersión en agua o disolución salina, sin o con aditivos para favorecer la eliminación de factores antinutritivos
Modificación química	Tratamiento con tioles, sulfitos, sales de cobre y/o ácido ascórbico

En el caso de las legumbres, el cocinado precedido de un remojo, además de reducir la concentración de factores antinutricionales, es el procedimiento normalmente utilizado para rehidratar las legumbres previamente a su cocinado. Tras la cosecha, los granos de legumbres se secan y se comercializan deshidratados, para evitar su germinación, prevenir el crecimiento de bacterias y hongos, así como la acción de los insectos. Como en el caso de otros productos deshidratados, las legumbres deben rehidratarse antes de consumirse.

En general, la rehidratación de los tejidos vegetales deshidratados consta de tres procesos, más o menos simultáneos: la absorción de agua por el tejido, el hinchamiento del tejido y la liberación de sólidos solubles al medio de rehidratación (Krokida y Marinos-Kouris, 2003; Noshad *et al.*, 2011). En el caso de las legumbres, el remojo durante 10-12 h en el ámbito doméstico propicia la rehidratación de las semillas, además del paso al agua de factores antinutricionales hidrosolubles como los inhibidores de proteasas, los fitatos y los oligosacáridos. El grado de eliminación de estas sustancias depende de la temperatura de remojo, el medio utilizado, el tipo de semilla, la duración del tratamiento y la solubilidad de los compuestos. La rehidratación también sirve para reducir el tiempo de cocción, ablandando la semilla y uniformizando su textura, permitiendo la entrada y distribución del agua entre las fracciones de almidón y proteína dentro del garbanzo e iniciando la gelatinización del almidón (Abu-Ghannam y McKenna, 1997; Coskuner y Karababa, 2003). Chenoll *et al.* (2009) estudiaron la rehidratación de garbanzos de la variedad Blanco Lechoso en relación a los cambios físico-químicos y texturales que se producían en las semillas. Según sus conclusiones y otros trabajos, el proceso de rehidratación de los garbanzos a temperatura ambiente puede dividirse en varias fases:

- Desde el inicio hasta los 120 min, se produce un incremento del volumen y la masa de las semillas y una reducción en su dureza. El agua comienza a penetrar en el grano distribuyéndose por la parte exterior de los cotiledones, donde hay un mayor contenido en proteína y fibra. En esta etapa, se produce una escasa salida de sólidos solubles al agua.
- A partir de las 2 horas de remojo, se comienzan a liberar sólidos solubles, probablemente debido a la solubilización del almidón. En este momento, el agua alcanza la parte interna del garbanzo, que posee un mayor contenido en almidón. A los

240 min, se observa una ralentización de la velocidad de hidratación y un incremento de peso total del garbanzo.

- Desde los 240 min hasta el equilibrio (960 min), se sigue produciendo la rehidratación, pero a un ritmo más lento, manteniéndose la dureza. Según Gowen *et al.* (2007), en este momento, el agua que entra en la semilla, se distribuye en la fase líquida y no en la fracción de almidón o proteína, por lo que la textura no se ve afectada.

Como ya se mencionó en el capítulo de introducción de esta Tesis Doctoral, se ha investigado ampliamente el uso de los ultrasonidos con el fin de aumentar la velocidad de rehidratación de productos deshidratados y también en procesos de extracción de compuestos. No obstante, la bibliografía acerca de la aplicación de ultrasonidos en rehidratación y eliminación de compuestos antinutricionales de legumbres es reducida. Han y Baik (2006) estudiaron el efecto del remojo asistido con ultrasonidos (47 kHz) durante 3-12 h, en la eliminación de oligosacáridos de la familia de la rafinosa de distintas legumbres, entre ellas garbanzos. Tras 3 h de tratamiento con ultrasonidos, la reducción en el contenido de oligosacáridos (64,7 %) fue comparable a la obtenida con el remojo tradicional en 12 h (74,6 %). Wambura *et al.* (2008) utilizaron ultrasonidos (20 kHz, 0,1 W/cm<sup>2</sup>) en el proceso de hidratación de arroz con cáscara (*paddy rice*). Este tipo de arroz sin descascarillar, usado como alimento y en la fabricación de medicinas y bebidas, requiere un largo tratamiento, de 24-28 h, describiéndose tres etapas en este proceso de rehidratación: remojo, vaporizado para gelatinizar el almidón y secado. El objetivo del trabajo era realizar la rehidratación y la gelatinización del almidón a 75 °C en un único paso y reducir el tiempo necesario aplicando ultrasonidos. La aplicación de ultrasonidos redujo el tiempo de rehidratación en un 70 % respecto al control. Al cabo de 5 h de tratamiento con ultrasonidos a 75 °C se gelatinizó aproximadamente un 88% del almidón, mientras que el remojo convencional a 80 °C requirió 7 h. En otro trabajo de rehidratación de garbanzos (Yildirim *et al.*, 2011), se estudió el efecto de la temperatura (20-97 °C) y de tres intensidades ultrasónicas (25 kHz/100 W, 25 kHz/300 W y 40 kHz/100 W). La aplicación de ultrasonidos de 25 kHz y 100 W incrementó significativamente la absorción de agua respecto al control para todas las temperaturas estudiadas. A 20 °C, los coeficientes de difusión de Fick resultaron 1,40 x 10<sup>-10</sup>, 1,79 x 10<sup>-10</sup> y 2,01 x 10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s para las rehidrataciones control y con ultrasonidos a 25 kHz/100 W y 25 kHz/300 W respectivamente. El incremento de la potencia ultrasónica de 100 a 300 W en una

rehidratación a 20 °C durante 180 min, también supuso un aumento en la humedad de los garbanzos, en este caso del 85,1 % al 91,9 %. En este estudio, no se observaron diferencias significativas en los valores de humedad al variar la frecuencia de 25 a 40 kHz. En otros estudios sobre judías (*Phaseolus vulgaris*), la aplicación de ultrasonidos (47 kHz, 750 W) durante su rehidratación también mejoró la cinética de transferencia de masa (Ghafoor *et al.*, 2014). El coeficiente de difusión aumentó un 61 % al aplicar ultrasonidos. La mejora de la rehidratación al aplicar ultrasonidos se basa en el denominado “efecto esponja” causado por las compresiones y descompresiones generadas por las ondas ultrasónicas en el medio de hidratación, facilitando la entrada de agua. Además, la cavitación en la superficie de las legumbres alteraría la capa barrera que rodea al sólido, reduciendo su resistencia a la difusión del agua.

Como ya se ha indicado, una vez rehidratadas, se las legumbres se deben cocinar con el fin de ablandarlas y mejorar sus características organolépticas. Además, el cocinado de legumbres, ya sea a presión atmosférica o con sobrepresión, inactiva factores termolábiles como inhibidores enzimáticos, lectinas, cianógenos y compuestos aromáticos no deseados. Otros factores, sin embargo, son más resistentes al cocinado, como las saponinas, los factores de flatulencia, los estrógenos, los fitatos, y algunos alérgenos, aunque su concentración disminuye significativamente si se descarta el agua de cocinado (Deshpande y Deshpande, 1991). En definitiva, para potenciar el valor nutricional de las legumbres, lo más adecuado es combinar ambos métodos, remojo o rehidratación y cocinado, para lograr la mayor reducción de compuestos antinutricionales posible, aunque hay que tener en cuenta que estas prácticas también pueden eliminar nutrientes. Wang *et al.* (2010) estudiaron los efectos del cocinado tradicional, con rehidratación previa, en el contenido de nutrientes y factores antinutricionales de algunas legumbres, entre ellas garbanzos de las variedades Desi y Kabuli. El cocinado de legumbres incrementó el contenido en proteína, lípidos y almidón, debido a las pérdidas de sólidos solubles. En el caso concreto de los garbanzos, su cocinado a 100 °C redujo significativamente el contenido de K y Mg mientras que aumentó significativamente el de P y Mn. Los minerales Ca, Cu y Fe no variaron su concentración. En este mismo estudio, se observó que el contenido en fibra soluble, fibra insoluble, fibra total y almidón resistente de los garbanzos cocinados fue significativamente mayor al de los garbanzos crudos, para las dos variedades (Tabla 6.3). El aumento de la fibra insoluble en los granos cocinados podría deberse a la

formación de complejos de proteína y fibra. Según otra explicación propuesta por Siljeström *et al.* (1986), el cocinado afectaría a los tejidos de la semilla y modificaría la estructura de los polisacáridos de reserva y de membrana, haciéndolos menos solubles. Este incremento en el contenido de fibra insoluble resultaría beneficioso al reducir el índice glucémico (Wang *et al.*, 2010). En cuanto al almidón resistente en estudios con otro tipo de legumbres, el cocinado resultó en una reducción de su contenido (Pujolá *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010), posiblemente a causa de una destrucción térmica de inhibidores de la amilasa. Sin embargo, en garbanzos, tanto el almidón total como el resistente aumentaron significativamente tras el proceso de cocción, probablemente a causa de la retrogradación del almidón gelatinizado.

**Tabla 6.3.** Contenido en fibra dietética soluble, insoluble, total y almidón resistente de garbanzos tipo Desi y Kabuli crudos y cocinados (Wang *et al.*, 2010).

Legumbre	Fibra soluble (g/kg peso seco)		Fibra insoluble (g/kg peso seco)		Fibra total (g/kg peso seco)		Almidón resistente (g/kg peso seco)	
	Crudo	Cocinado	Crudo	Cocinado	Crudo	Cocinado	Crudo	Cocinado
Garbanzo Desi	13.8b	18.6a	231.8b	248.6a	245.6b	267.2a	21.9b	39.4a
Garbanzo Kabuli	12.3b	14.1a	141.5b	195.5a	153.8b	207.5a	8.7b	42.9a

En resumen, las legumbres y concretamente los garbanzos, pueden requerir de hasta 24 horas de rehidratación y al menos de una hora de cocción para su consumo. Esta circunstancia es considerada el factor que más desmotiva el consumo de legumbres, a pesar de sus propiedades beneficiosas para la salud (FAO, 2016). En el cocinado a presión, realizado comúnmente a escala doméstica en ollas a presión o exprés, se alcanzan temperaturas de 115-120 °C lo que reduce el tiempo de cocción hasta 3 veces respecto al cocinado a presión atmosférica. Sin embargo, puede perderse calidad organoléptica respecto a un cocinado tradicional más lento (This, 1996). Aun así, siguen siendo tiempos prolongados de preparación. Una preparación más rápida de las legumbres manteniendo la calidad organoléptica del producto podría ayudar a fomentar su consumo.

En este sentido, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de garbanzos podría presentar las siguientes ventajas:

- Reducción o incluso eliminación del proceso de rehidratación. Al potenciar la transferencia de masa, la rehidratación de las semillas se daría en menos tiempo o incluso se podría lograr durante el propio cocinado.
- Eliminación de factores antinutricionales hidrosolubles. La mejora de la transferencia de masa desde los garbanzos al agua de cocción provocaría una liberación de una mayor cantidad de compuestos no deseados y mejoraría la calidad nutricional del alimento.
- Eliminación de factores antinutricionales termolábiles. Facilitarían la destrucción de los compuestos no deseados sensibles al calor, al mejorar la transferencia de energía.
- Reducción del tiempo de cocción. Aunque los tiempos de cocción son más reducidos al utilizar sobrepresión (20-45 min), al combinar con ultrasonidos podría lograrse un cocinado más eficiente y un producto con mejor textura al mejorar la transferencia de energía y/o masa a la legumbre.

Como se ha presentado en los capítulos anteriores, según los estudios realizados con el prototipo de olla desarrollado, la aplicación de ultrasonidos mejoró diversos procesos de transferencia de masa y energía que se producen durante la cocción. Así, la aplicación de ultrasonidos duplicó la conductividad eléctrica y la turbidez del agua después de cocinar patatas a temperaturas desde los 60 hasta los 100 °C, obteniéndose resultados similares con huesos de jamón. Por otro lado, se redujo en un 18 y 8% el tiempo y energía requeridos para el cocinado de macarrones a 100 °C; o permitió obtener té también con menor consumo energético y en menos tiempo, pero con un mayor nivel de catequinas. Estos resultados observados a temperaturas de ebullición, además de por la novedad de la aplicación, resultan de gran interés científico pues la cavitación y la intensidad de la implosión a estas temperaturas es mucho menor que cuando se produce a temperatura ambiente, como ha sido ampliamente descrito en la literatura (Bermúdez-Aguirre *et al.*, 2011; Kentish, 2017; Povey y Mason, 1998; Suslick, 1988). Con el fin de incrementar la energía liberada en la implosión, los ultrasonidos se han aplicado en sistemas a sobrepresión aplicándose presiones de hasta 3 kg/cm<sup>2</sup>. Esta circunstancia se ha aprovechado como un sistema eficaz para producir la inactivación microbiana y enzimática. Los ultrasonidos se han combinado con presiones de hasta 0,3-0,4 MPa en un proceso denominado Mano-Sonicación (MS) y también con

temperatura, Mano-Termo-Sonicación (MTS), permitiendo reducir los tiempos y temperaturas necesarios para conseguir un determinado nivel de destrucción de estos agentes, inferiores a los necesarios si sólo se utilizase el calor, reduciendo de este modo los efectos negativos del calor en los parámetros de calidad de los alimentos (Sala *et al.*, 1995). Esta mayor energía liberada al aplicar los ultrasonidos en sistemas presurizados se ha utilizado también para incrementar procesos de transferencia de masa como la extracción de licopeno de piel de tomate deshidratado (Luengo *et al.*, 2014). No obstante, la aplicación de MS y MTS se ha realizado con sondas de ultrasonidos en volúmenes muy pequeños (unos 23 ml). Sin embargo, el mayor efecto de los ultrasonidos en sistemas presurizados ha sido la base para el desarrollo de un nuevo prototipo de olla a presión que permite aplicar ultrasonidos a temperaturas por encima de los 100 °C, como se ha descrito en capítulos anteriores. Este trabajo se ha realizado para evaluar el potencial de este nuevo prototipo basándose en la mayor energía liberada en la implosión causada por los ultrasonidos aplicados en sistemas a presión, como es una olla presión donde se pueden alcanzar hasta 0,2 MPa de presión absoluta y temperaturas superiores a los 100 °C. El uso de legumbres como el garbanzo constituye una matriz idónea para el estudio sistemático de los efectos de los ultrasonidos durante el cocinado a presión.

### **6.2. Material y métodos**

#### *6.2.1. Material y metodología experimental*

##### 6.2.1.1. Material

Los garbanzos (*Cicer arietinum*), de la variedad Pedrosillano, fueron adquiridos en un supermercado local.

##### 6.2.1.2. Equipos de ultrasonidos

Para la rehidratación de los garbanzos, se utilizó un baño de ultrasonidos (Allendale-Ultrasonics, Reino Unido) con una capacidad de 2 l, de 40 kHz de frecuencia y 50 W de potencia, utilizando el modo “degas” que aplica los ultrasonidos de manera intermitente durante 3 segundos tras un periodo de reposo de otros 3 segundos.



El estudio del cocinado de garbanzos sin rehidratar con ultrasonidos y sobrepresión se realizó con el equipo U-Pot IV, anteriormente descrito en el capítulo 3. El prototipo consiste en un recipiente de cocinado que lleva incorporados 6 transductores de 40 kHz y 50W, un módulo con ocho placas generadoras de ultrasonidos también de 40 kHz y 50 W cada una, un módulo controlador para la activación de las placas y un software instalado en un ordenador que permite establecer la secuencia de funcionamiento de los ultrasonidos conectado al módulo controlador. El recipiente de cocinado es una olla a presión (Olla rápida Vitesse 185100, BRA) de 20 cm de diámetro y 10,5 cm de altura contando con 3 posiciones de presurización que, en presión relativa suponen: presión ambiente (posición 0), 0,05 MPa (posición 1) y 0,09 MPa (posición 2). En la tapa de la olla, se incluyó un manómetro que permitía medir la presión, tres pasacables para colocar tres sondas de temperatura tipo termopar K, un tubo para extraer muestras del líquido de cocción durante el propio tratamiento el contenido y una entrada de presión regulada con un manorreductor a su vez conectado a una bombona de nitrógeno seco que permite incrementar la presión a temperaturas por debajo de los 100 °C.

Cada transductor de la olla se conectó a una placa generadora de ultrasonidos Cavitek (Allendale), de la misma frecuencia y potencia de trabajo. Se conectaron las 6 placas a un dispositivo de control y alimentación. El programa informático *Transducer Controller*, diseñado específicamente para el equipo en colaboración con el Servicio de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Zaragoza, permite introducir secuencias de trabajo en las que intervenga uno o varios transductores, en el orden y la duración elegidos. Como sistema de calentamiento, se utilizó una placa de inducción Bosch con sistema de control de temperatura *Cooking Sensor* (modelo BOSCH PIB675L34E, 7000W).

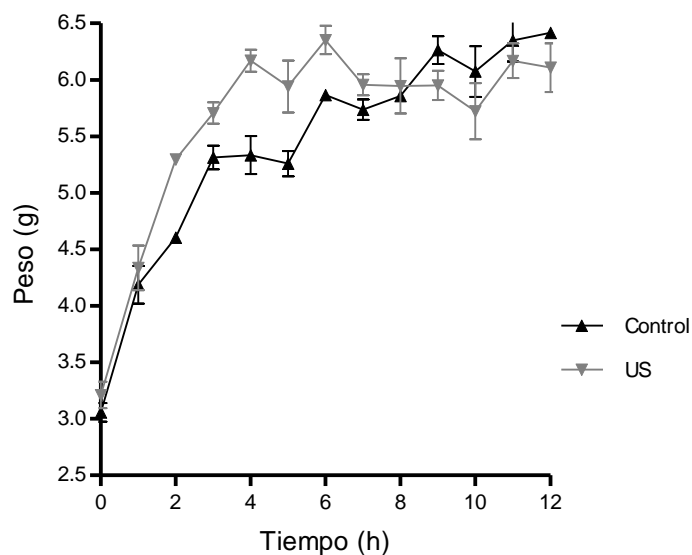
En todos los experimentos, el medio de calentamiento que se utilizó fue agua destilada, utilizando los volúmenes indicados posteriormente. Una vez llena la olla, se introducían los garbanzos y se cerraba la olla. Se establecía la secuencia de activación y desactivación de los ultrasonidos mediante el software. En esta investigación se han aplicado secuencias de funcionamiento de 2 segundos trabajando los transductores dos a dos (protocolo 2T). Se seleccionó la posición 2 de la olla rápida, correspondiente a una presión relativa o manométrica de  $0,09 \pm 0,005$  MPa, lo que corresponde a una temperatura de ebullición del agua de unos 119-120 °C. Cuando se registraba la

temperatura, los termopares se conectaban a un sistema de adquisición de datos (Ahlborn Almemo 2590) conectado a su vez a un ordenador. La presión en el interior de la olla se midió una sonda de presión (Ahlborn Almemo Pressure Sensor FD 8214).

### 6.2.1.3. Rehidratación de garbanzos asistida con ultrasonidos

Unas pruebas preliminares de rehidratación con una proporción de garbanzos/agua indicada en el envase de los garbanzos, 300 g de garbanzos en 900 ml de agua, mostraron que a partir de las 8 h apenas había variación en el peso de los garbanzos (Fig. 6.2).

Se dispusieron 20 g de garbanzos y 900 ml de agua con el fin de crear una única capa de garbanzos y que el tratamiento ultrasónico recibido fuese lo más uniforme posible. Se mantuvieron a remojo sin y con ultrasonidos hasta peso constante, tomando muestras de garbanzo y del agua de rehidratación a distintos tiempos para realizar los análisis que posteriormente se indican. También se registró la temperatura del medio durante el proceso. A cada tiempo de rehidratación, se pesaron 10 granos de garbanzo, por duplicado.



**Figura 6.2.** Estudio preliminar de rehidratación de garbanzos sin y con aplicación de ultrasonidos (40 kHz, 50 W). Peso medio de 10 granos  $\pm$  DE.

#### 6.2.1.4. Cocinado de garbanzos con ultrasonidos y presión

Se cocinaron 250 g de garbanzos, sin rehidratación previa, en 1,5 l de agua destilada en la U-Pot IV, sin y con aplicación de ultrasonidos. La presión relativa ejercida fue de 0,09 MPa. Una vez cerrado el recipiente, se calentó en la placa de inducción Bosch con sistema de control de temperatura *Cooking Sensor* (modelo BOSCH PIB675L34E, 7000 W) a potencia 9, hasta alcanzar la presión y temperatura correspondientes. En ese momento, se aplicaron los ultrasonidos, en protocolo de trabajo 2T (27,8 W/l) y se comenzó a contar el tiempo de cocción, variando la potencia entre las posiciones 3 y 4 para mantener la presión. Se cocinaron los garbanzos durante 25, 30, 35 y 40 min. Durante todo el proceso se controló la temperatura, con termopar tipo K (Ahlborn, Alemania) conectado a un sistema de adquisición de datos Almemo (Ahlborn, Alemania) y la presión, por medio de un manómetro insertado en la tapa de la olla. Una vez finalizado el tiempo, se retiró el recipiente de la fuente de calor y se dejó bajar la presión durante 18 min. Los garbanzos se escurrieron, se extendieron en una superficie hasta enfriarse a temperatura ambiente y se envasaron en botes herméticos para su posterior análisis.

#### 6.2.2. Metodología analítica

Todas las determinaciones analíticas se realizaron como mínimo por duplicado. Tanto tras la rehidratación de los garbanzos como tras su cocinado, se analizó en los garbanzos, la ganancia en peso, la humedad y la textura; y en el agua de rehidratación, la conductividad eléctrica, la turbidez y la formación de espuma. En el caso de la ganancia de peso, esta también se evaluó a lo largo de todo el tiempo de rehidratación, no así durante el cocinado que fue a punto final.

##### 6.2.2.1. Ganancia de peso de los garbanzos

En el proceso de rehidratación, la ganancia de peso se midió cada hora para obtener las curvas de rehidratación, sin y con ultrasonidos y conocer la evolución del peso, hasta obtener un peso constante. Una vez definidos los tiempos de rehidratación, la ganancia en peso se midió una vez finalizada la rehidratación: a las 3 h en el caso de la aplicación de ultrasonidos y a las 6 h en el caso de no aplicar ultrasonidos. También se midió la ganancia en peso tras el cocinado a diferentes tiempos (25, 30, 35 y 40 minutos). Los resultados se han expresado en porcentaje de ganancia de peso, es decir,

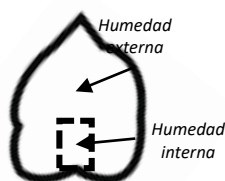
porcentaje de ganancia de peso después de los tratamientos sin y con ultrasonidos en relación al peso inicial de los garbanzos antes de los tratamientos, en el tiempo cero. En todos los casos, la medida del peso correspondía al peso medio de 10 garbanzos. Con el fin de describir la evolución del peso a lo largo del tiempo en las curvas de rehidratación, éstas se ajustaron a la Ecuación 1, basada en la ecuación de Fick. Esta ecuación ha sido utilizada por diversos autores para describir los procesos de extracción sólido-líquido de diferentes componentes intracelulares (Vorobiev y Lebovska, 2006):

$$Y_t = Y_{m\acute{a}x}(1 - e^{-kt}) \quad \text{Ecuación 6.1}$$

donde  $Y_t$  es la ganancia en peso (%) tras un tiempo  $t$  de remojo;  $Y_{m\acute{a}x}$  es el porcentaje máximo de ganancia de peso una vez alcanzado el equilibrio ( $t=\infty$ );  $k$  es la constante que determina la velocidad del proceso ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### 6.2.2.2. Humedad total, interna y externa de los garbanzos

Se midió la humedad total de los garbanzos por diferencia de peso de diez semillas tras la rehidratación o el cocinado y después de 48 h (tiempo para alcanzar un peso estable) en estufa a 105 °C (P-Selecta modelo Digitronic, Barcelona, España). Se realizaron seis determinaciones por muestra.



**Figura 6.3.** Toma de muestra en un garbanzo para la medida de la humedad interna y externa.

Para estudiar la homogeneidad en la hidratación de los garbanzos a tiempo final de cada proceso, se determinó la humedad interna y externa de cada semilla. Se tomaron 6 garbanzos, empleando un sacabocados de 3 mm de diámetro, se separó la parte central del exterior (Fig. 6.3), se pesaron las dos partes por separado y posteriormente se deshidrataron en una estufa a 105 °C durante 48 h. La humedad se calculó por diferencia de peso y se expresó en porcentaje. Se llevaron a cabo tres determinaciones por muestra y por duplicado.

### 6.2.2.3. Textura de los garbanzos cocinados

La dureza (*Firmness*) de las muestras se determinó utilizando el texturómetro TA.XT.plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, UK), equipado con célula de carga de 30 kg y dotado de su correspondiente software Exponent 6.1.8.0 (TextureExpert, Stable Micro Systems, Godalming, UK). Se empleó el método AACCI Standard Method 56-36.01, aconsejado por el fabricante del equipo, para la determinación de la dureza de legumbres cocinadas, con algunas modificaciones. Se dispusieron 10 garbanzos cocidos en una célula Mini Kramer y se efectuó un test de compresión en modo distancia, a velocidad de ensayo 1,5 mm/s. La firmeza de la muestra, definida como la máxima fuerza requerida para comprimir y extrusionar los garbanzos, se expresó en g. Se realizaron al menos 6 determinaciones por muestra.

### Conductividad eléctrica del agua

Se tomaron muestras del agua cada hora durante la aplicación de los tratamientos de rehidratación, y tras los distintos tiempos de cocinado. Una vez atemperadas (25 °C), la conductividad fue medida con un conductivímetro (Conductivity Probe FY A641LFP1/LFL1, Ahlborn, Alemania) conectado a un sistema de adquisición de datos (Ahlborn Almemo 2590). Los resultados de la conductividad de la solución están expresos en mS/cm.

### 6.2.2.5. Turbidez del agua

En el estudio de rehidratación, se utilizó un turbidímetro HI 83749 (Hanna Instruments, España) para medir la turbidez del agua como indicador de la salida de sólidos solubles. Para ello, se midió la turbidez de 25 ml del agua de rehidratación, a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos están expresados en NTU.

En la cocción de los garbanzos, se tomaron 15 ml del agua a intervalos de 10 minutos hasta el tiempo final de cocinado. Una vez atemperado al agua de cocinado, se midió la turbidez como la absorbancia a longitud de onda 254 nm con un espectrofotómetro Libra S12 (Biochrom, Reino Unido). La absorbancia  $UV_{254}$  se emplea a menudo como indicador de la presencia de materia orgánica en agua (Bu *et al.*, en prensa; Van Nieuwenhuijzen y Van der Graaf, 2011).

### 6.2.2.6. Liberación de saponinas

Este análisis se realizó para determinar de forma indirecta la cantidad de saponinas liberadas al agua de rehidratación o cocción en base a la capacidad de formar espumas de estas sustancias. Tras el proceso de remojo, se tomaron 5 ml del agua de rehidratación en tubos de plástico de 30 ml con escala volumétrica. Se agitaron con un rotatubos (Vortex, Genius 3, Alemania) a la máxima velocidad durante 60 segundos y se midió el volumen de espuma.

En el estudio del cocinado con ultrasonidos y sobrepresión, se introdujeron 50 ml de caldo de cocción en una probeta graduada de 100 ml, se selló y se agitó vigorosamente el contenido durante 30 s. Tras un periodo de reposo de 2 min y se midió el volumen de espuma formado.

### 6.2.2.7. Pérdidas por cocinado y grado de eliminación de la cubierta de los granos

Para evaluar el impacto de los tratamientos en la calidad del producto cocinado, se cuantificó la cantidad de residuo sólido que quedaba en el agua de cocción tras el cocinado. Para ello, se partió del método empleado para determinar la calidad de cocción de la pasta con algunas modificaciones (AACC, 2000; Tudoriča *et al*, 2002). Se tomaron tres alícuotas de 30 ml del caldo de cocinado a tiempo final. Una vez a temperatura ambiente, se centrifugaron a 4000 rpm durante 15 min Megafuge 1.0 R (Heraeus, Alemania). Se descartó el sobrenadante y el precipitado se secó en estufa a 105 °C hasta pesada constante. Una vez seco el sedimento, se pesó en balanza analítica y se calcularon las pérdidas en mg/l.

Por otro lado, se hizo recuento del número de garbanzos que habían perdido el episperma o cubierta durante el cocinado. El resultado se expresó en porcentaje de granos descascarillados, calculando el número de garbanzos totales por medio del peso.

### 6.2.3. Tratamiento estadístico de los resultados

Se realizaron análisis estadísticos t-Student y Anova con los valores de las variables cuantitativas determinadas en este estudio y, además, se realizaron pruebas de Tukey para conocer las diferencias entre valores con un nivel de significancia del 95%, empleando el programa GraphPad Prism® 5 para Windows (GraphPad Prism Software

2007). Las barras de error que se presentan en las gráficas corresponden a la desviación estándar calculada con el programa Excel (Office 2010).

Con la macro Solver de Excel (Office 2010), se hicieron los ajustes de la Ecuación 6.1 a las gráficas de evolución del peso de las muestras durante el remojo en distintas condiciones experimentales. Para evaluar la bondad de los ajustes, se utilizaron los parámetros estadísticos  $R^2$  y Error Cuadrático Medio (ECM) calculados según describe Baranyi *et al.* (1999).

### 6.3. Resultados y discusión

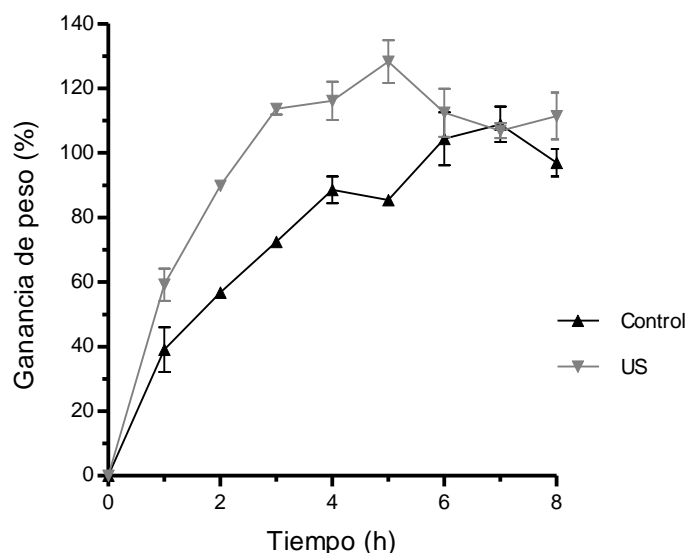
Como se ha indicado en la introducción, los ultrasonidos se han utilizado para mejorar los procesos de transferencia de masa (Cárcel *et al.*, 2012; Knorr *et al.*, 2004; Mason *et al.*, 2011) e incluso hay estudios sobre su influencia durante procesos de rehidratación de legumbres como las judías blancas y garbanzos (Ghafoor *et al.*, 2014; Yildirim *et al.*, 2011). En estos estudios, se ha observado un incremento de la velocidad de rehidratación de 1,6 veces cuando se han aplicado ultrasonidos de 47 kHz y 750W (Ghafoor *et al.*, 2014) en judías blancas y de 1,5 veces a 25 kHz y 300 W (Yildirim *et al.*, 2011) en garbanzos. Sin embargo, no hay datos del efecto de estos tratamientos de rehidratación en su posterior cocinado. Por ello, éste ha sido uno de los objetivos principales de nuestro trabajo. Además, se ha evaluado el efecto de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de los garbanzos sin rehidratación previa, aspecto investigado por primera vez gracias al desarrollo de un equipo diseñado para este fin.

En una primera parte, se presentan los datos correspondientes a la ganancia de peso de los garbanzos a lo largo del tiempo sin o con aplicación de ultrasonidos. Estos resultados permitieron definir los tiempos de rehidratación. Una vez definido estos tiempos, se analizó tanto los garbanzos como el agua de rehidratación al final de la rehidratación. Posteriormente, se ha investigado el efecto de esta rehidratación en el cocinado tradicional de los garbanzos. Y finalmente, se ha estudiado la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado de garbanzo sin rehidratar.

6.3.1. Rehidratación de garbanzos asistida con ultrasonidos

6.3.1.1. Evolución del peso y cinética de rehidratación

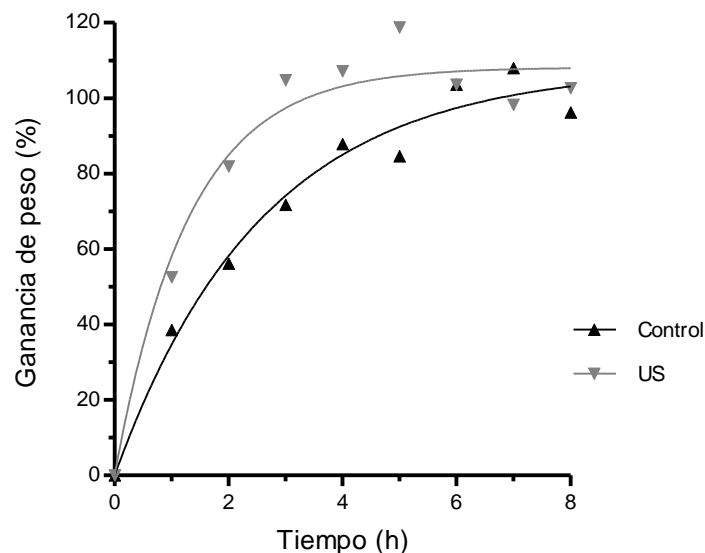
La rehidratación de legumbres tiene un papel determinante en el tiempo de cocinado, el grado de desnaturalización de las proteínas y de gelatinización del almidón (Ghafoor *et al.*, 2014). La Figura 6.4 muestra la ganancia de peso de los garbanzos a lo largo del tiempo aplicando (US) o no ultrasonidos (control). En general, las curvas de rehidratación de los garbanzos se caracterizan por una fase inicial de absorción de agua, seguida de una fase de equilibrio (Yildirim *et al.*, 2011). Como se observa, en la primera fase, el incremento fue mayor para el proceso de rehidratación aplicando ultrasonidos, alcanzándose la máxima ganancia de peso tras 3 horas de rehidratación. Tras 3 h de rehidratación, mientras que los garbanzos que se rehidrataron en presencia de ultrasonidos tuvieron una ganancia de peso del 114 %, la ganancia en los garbanzos control fue del 72 %, siendo necesarias 3 h más para alcanzar una rehidratación similar y estable. Por lo tanto, la aplicación de los ultrasonidos logró reducir a la mitad el tiempo de rehidratación. Una vez alcanzada la segunda fase, el peso en el equilibrio resultó similar para los garbanzos hidratados con el proceso asistido por ultrasonidos y los del proceso control, aproximadamente de 6 g/10 granos (110 %).



**Figura 6.4.** Evolución de la ganancia de peso respecto al peso inicial expresado en porcentaje de los garbanzos a lo largo del tiempo de rehidratación sin (▲) y con (▼) la aplicación de ultrasonidos (40 kHz, 50W).



Con el fin de cuantificar el efecto de los ultrasonidos en la velocidad de rehidratación, los datos de la Figura 6.4 fueron descritos con la ecuación 6.1, basada en la ecuación de Fick (Fig. 6.5).



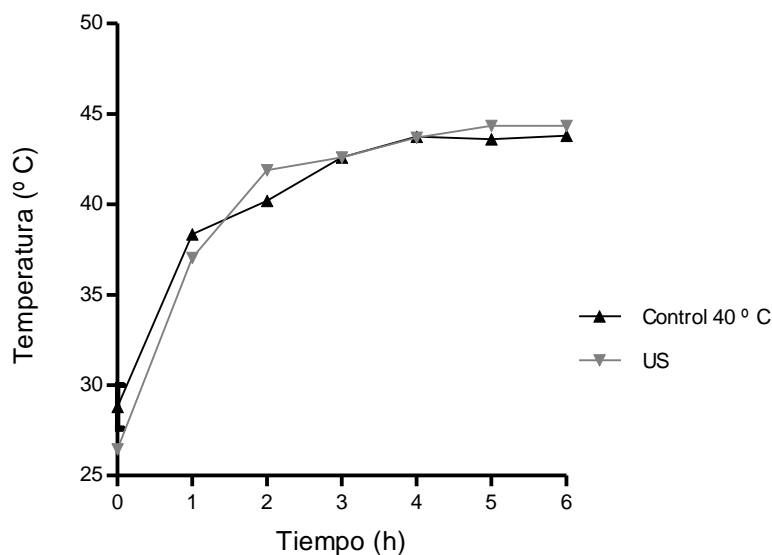
**Figura 6.5.** Ajuste de la ecuación 6.1 a las curvas de ganancia de peso frente al tiempo para la rehidratación sin (▲) y con (▼) la aplicación de ultrasonidos (40 kHz, 50W).

A partir de dichos ajustes, se obtuvieron los datos de los parámetros de la ecuación 6.1 ( $Y_{max}$  y  $k$ ) para cada caso (Tabla 6.4). Además, se han incluido el  $R^2$  y el ECM con el fin de mostrar la bondad de los ajustes. Según los valores de los parámetros, la aplicación de ultrasonidos no afectó al valor de rehidratación máxima (108%), pero duplicó la velocidad de hidratación, pasando el valor  $k$  de 0,389 a 0,770. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores (Ghafoor *et al.*, 2014; Yildirim *et al.*, 2011) utilizando mayores potencias ultrasónicas (100-750 W). Este menor requerimiento de potencia ultrasónica, pudo ser debido a las diferencias en las matrices utilizadas o sobre todo a las distintas proporciones garbanzo/agua utilizadas en los distintos trabajos.

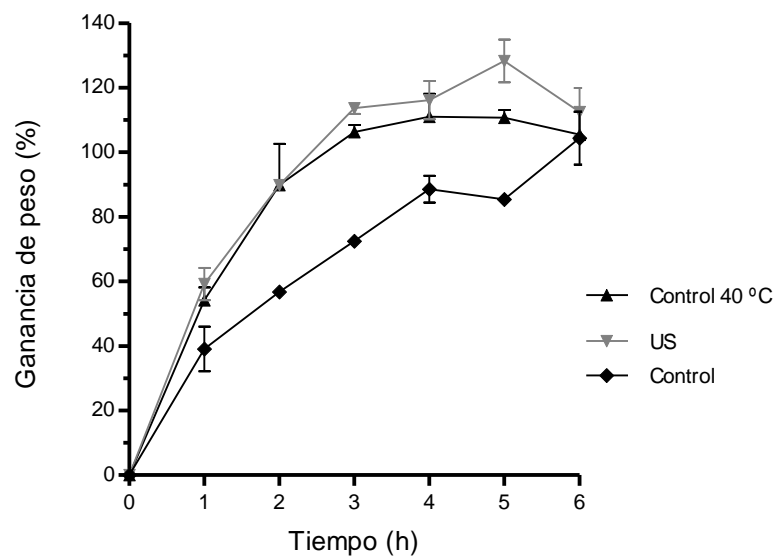
**Tabla 6.4.** Valores de  $Y_{max}$  y  $k$  obtenidos de los ajustes de la Ecuación 6.1 a los datos de la Figura 6.4.

	$Y_{MAX}$ (%)	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	ECM
<b>Control</b>	$108,7 \pm 5,0$	$0,389 \pm 0,051$	0,959	7,200
<b>US</b>	$108,1 \pm 3,9$	$0,770 \pm 0,128$	0,964	7,607

Si bien parecía claro el efecto de los ultrasonidos en el aumento de la velocidad de rehidratación, se detectó un aumento de la temperatura del agua al aplicar ultrasonidos que podría afectar a la rehidratación. Con el fin de evaluar la posible influencia de este incremento de la temperatura en la velocidad de hidratación, se registró de temperatura del agua de rehidratación revelando que, debido que se trataba de un proceso muy largo, la temperatura del agua de hidratación aumentó alrededor de 22 °C al final del proceso. Diversos estudios indican que el incremento de la temperatura del agua acelera el proceso de rehidratación de legumbres (Sayar *et al*, 2001; Turhan *et al.*, 2002; Yildirim *et al.*, 2011). Por este motivo, se decidió comprobarlo con los garbanzos, realizando una rehidratación fijando la temperatura del baño de ultrasonidos a 40 °C y añadiendo los garbanzos desde el inicio, para imitar la rampa de calentamiento producida por los ultrasonidos (Fig. 6.6 y 6.7). A efectos comparativos, se muestra la curva de rehidratación sin la aplicación de ultrasonidos a temperatura ambiente. Según las curvas de rehidratación obtenidas, la mejora en la rehidratación descrita al aplicar ultrasonidos sería en gran parte debida al incremento de temperatura del agua de hidratación, sobre todo en las 3 primeras horas de rehidratación.



**Figura 6.6.** Evolución de la temperatura a lo largo del tiempo de rehidratación sin ultrasonidos a 40 °C (▲) y con la aplicación (▼) de ultrasonidos (40 kHz, 50W).



**Figura 6.7.** Evolución ganancia de peso respecto al peso inicial expresado en porcentaje de los garbanzos a lo largo del tiempo de rehidratación sin ultrasonidos a temperatura ambiente ( $\blacktriangle$ ), sin ultrasonidos con control de temperatura a 40 °C ( $\blacklozenge$ ) y con ( $\blacktriangledown$ ) aplicación de ultrasonidos (40 kHz, 50W).

La Tabla 6.5 muestra los valores  $Y_{max}$  y  $k$  de cada una de las curvas de rehidratación. Como se observa, la aplicación de ultrasonidos permitiría alcanzar una mayor hidratación (4%) para un mismo tiempo de hidratación, con una velocidad un 5% mayor. Para una misma  $Y_{max}$  (113%), la velocidad de hidratación para el proceso asistido por ultrasonidos sería un 15% más rápido que en el caso que del proceso control a 40 °C, permitiendo reducir el tiempo de rehidratación, pero no a la mitad como cuando el proceso control se realizó a temperatura ambiente. La hidratación de tejidos vegetales deshidratados es un proceso complejo que implica varios mecanismos físicos como son la absorción del agua y su difusión interna, la convección en la superficie, la apertura de poros y la relajación de la matriz sólida (Oliveira e Ilincanu, 1999). En general, el calor aportado por los ultrasonidos potenciaría todos estos mecanismos y de ahí las diferencias con la rehidratación a temperatura ambiente. Sin embargo, a partir de las 3 h de remojo se consiguió entre un 8 y un 20 % más de hidratación en campo ultrasónico respecto al control a 40 °C. Es decir, aunque la temperatura del medio fue la misma y la velocidad de absorción de agua en la primera fase muy similar, la rehidratación en el equilibrio resultó mayor al aplicar ultrasonidos (un 15%) que cuando la temperatura del agua era 40 °C. Se puede concluir que, aunque la temperatura fue un factor influyente, los ultrasonidos mejoraron la transferencia de masa y, por tanto, la rehidratación. Yildirim *et al.* (2011) evaluaron la difusión de agua durante la aplicación de ultrasonidos

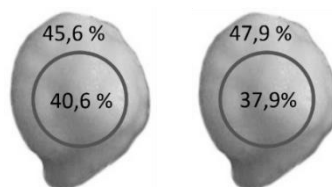
en la rehidratación de garbanzos a temperaturas de 20 a 97 °C. Encontraron que la aplicación de ultrasonidos, la potencia ultrasónica y la temperatura aumentaron significativamente ( $p < 0,05$ ) el coeficiente de difusión de agua. Sin embargo, no se menciona en el trabajo si se tuvo en cuenta el calor generado por los ultrasonidos o si se disponía de un sistema de refrigeración en los baños empleados, aspecto que sería adecuado sobre todo a temperaturas de trabajo de 20-50 ° C y con potencia ultrasónica de 300 W. Ghafoor *et al.* (2014) emplearon un campo ultrasónico de 47 kHz y mayor potencia, 750 W, en el estudio de rehidratación de judías blancas. En el proceso control, las legumbres se dispusieron en un baño termostático a 16 °C mientras que el tratamiento se realizó en un baño de ultrasonidos. De nuevo, no se menciona si durante el remojo con ultrasonidos se monitorizó la temperatura. Es decir, los resultados publicados no permiten determinar si los efectos observados se deben exclusivamente al efecto de los ultrasonidos o a una combinación del calor que generan y los ultrasonidos. Sería interesante continuar el estudio de rehidratación de legumbres asistida con ultrasonidos, con un sistema de refrigeración que evite el incremento de temperatura, para evaluar específicamente el efecto de los ultrasonidos a temperatura ambiente. Los resultados aquí mostrados indicarían un cierto efecto de los ultrasonidos, pero muy condicionado a la temperatura del agua de rehidratación, que sería responsable de la mayor parte del efecto en la captación de agua en la primera fase de la rehidratación. Según estos resultados y las etapas descritas en la introducción de este capítulo sobre la rehidratación de legumbres, los ultrasonidos favorecerían la rehidratación en la segunda fase, cuando el agua penetra en el interior del garbanzo. En este caso, mejoraría la hidratación del almidón respecto al proceso control realizado a 40 °C. De ser así, la rehidratación asistida con ultrasonidos podría permitir una hidratación más uniforme del garbanzo que el remojo tradicional

**Tabla 6.5.** Valores de  $Y_{max}$  y  $k$  obtenidos de los ajustes de la ecuación a1 a los datos de la Figura 6.7.

	$Y_{MAX}$ (%)	$K$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	ECM
<b>Control</b>	$108,7 \pm 5,0$	$0,389 \pm 0,051$	0,959	7,200
<b>Control 40°C</b>	$113,0 \pm 4,3$	$0,752 \pm 0,106$	0,962	8,165
<b>US</b>	$117,0 \pm 3,3$	$0,792 \pm 0,102$	0,951	8,996

### 6.3.1.2. Humedad total, interna y externa de los garbanzos rehidratados

Se evaluó el contenido de humedad, total, interna y externa de las muestras rehidratadas a los tiempos en que habían alcanzado la máxima ganancia de peso: 3 h con ultrasonidos y 6 h sin ultrasonidos ( $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). El peso de los garbanzos fue similar en ambos casos,  $6,31 \pm 0,12\text{ g}$  para la rehidratación con ultrasonidos y  $6,04 \pm 0,21\text{ g}$  para el control, correspondiendo a valores de humedad del  $44,6 \pm 2,7\%$  y  $43,7 \pm 4,5\%$  respectivamente. Si bien no se hallaron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en humedad total, al analizar la humedad de la zona central y de la zona externa por separado, se observó que con la aplicación de ultrasonidos se obtuvo una distribución del agua más uniforme. Como se muestra en la Figura 6.8, con la rehidratación control la humedad superficial fue un 9 % superior a la central mientras que, al aplicar los ultrasonidos, la diferencia de humedad entre la superficie y el centro fue del 5 %. Para confirmar la mayor uniformidad de la rehidratación con ultrasonidos, sería interesante investigar esta diferencia de humedad a  $40^{\circ}\text{C}$  aplicando o no ultrasonidos, como se hizo con la ganancia de peso a lo largo de la curva de hidratación.



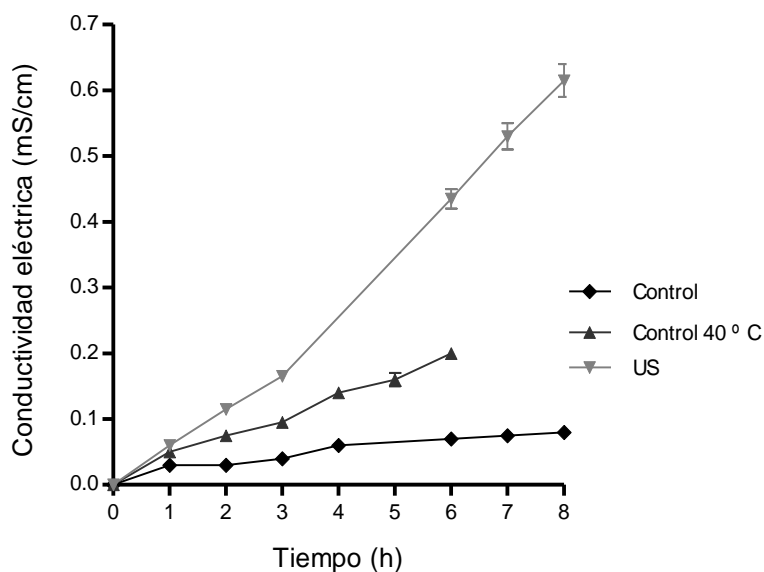
**Figura 6.8.** Humedad interna y externa de los garbanzos rehidratados durante 3 h con aplicación de ultrasonidos (40 kHz, 50 W) (izquierda) y durante 6 h sin ultrasonidos (derecha).

### 6.3.1.3. Conductividad eléctrica del agua de rehidratación

Otra forma de evidenciar el posible efecto de los ultrasonidos en la mejora de la transferencia de masa durante la rehidratación, es la evaluación de compuesto liberados a partir de los garbanzos. Si los compuestos son de tipo iónico, su solubilización puede modificar la conductividad eléctrica del medio. Por ello, se estudió una posible mejora en la liberación de electrolitos al medio debida al uso de ultrasonidos durante el remojo, mediante la medida de la conductividad eléctrica. En la Figura 6.9, se muestra la evolución de la conductividad eléctrica del agua de rehidratación para el proceso asistido con ultrasonidos, el control a temperatura ambiente ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el control a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Como se observa, la aplicación de ultrasonidos incrementó notablemente la liberación de electrolitos, aumentando la conductividad eléctrica desde el inicio de la

rehidratación, respecto a los procesos control a temperatura ambiente y a 40 °C. Es más, tras 6 horas de rehidratación con ultrasonidos, la conductividad eléctrica fue 6 veces mayor que para el control a temperatura ambiente y se duplicó respecto a la del control a 40 °C. A las 3 horas, el valor alcanzado al aplicar ultrasonidos fue similar al obtenido en 6 horas de rehidratación sin ultrasonidos a 40 °C.

Por otro lado, se observó que la turbidez del agua de rehidratación tras 6 h del proceso asistido con ultrasonidos ( $6,38 \pm 0,32$  NTU) fue tres veces superior a la del agua tras 3 h de rehidratación en el proceso tradicional a temperatura ambiente ( $2,14 \pm 0,05$ ). Estos resultados confirmarían que, aunque la temperatura tuvo un papel importante en la entrada de agua en los garbanzos, los ultrasonidos promovieron la transferencia de masa y la liberación de solutos al medio.



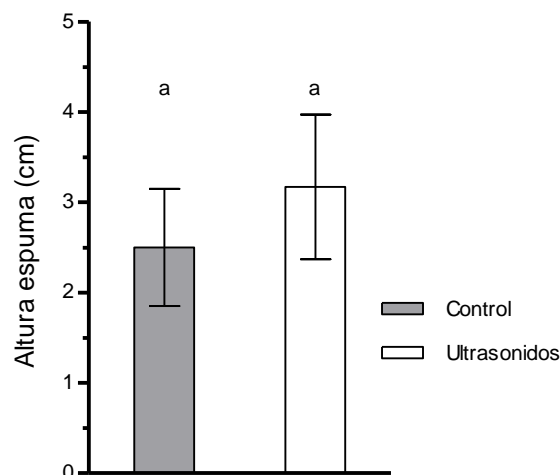
**Figura 6.9.** Evolución de la conductividad eléctrica a lo largo del tiempo de rehidratación sin aplicación de ultrasonidos a temperatura ambiente (♦) y a 40 ° C (▲) y con aplicación de ultrasonidos (▼) (40 kHz, 50W).

Teniendo en cuenta la composición del garbanzo y en base a los resultados obtenidos los ultrasonidos podrían potenciar la liberación de compuestos antinutritivos como factores de flatulencia, saponinas o fitatos, pero también en cierta medida proteínas, almidón y minerales. Por ello, sería de interés determinar qué solutos son los liberados con el fin de evaluar la posible pérdida de nutrientes o, como se ha indicado,

la reducción de aquellos componentes antinutricionales en el remojo asistido con ultrasonidos.

#### 6.3.1.4. Liberación de saponinas

Se investigó la formación de espuma del agua de rehidratación de los garbanzos al aplicar o no ultrasonidos. Se considera que la formación de espuma del agua de rehidratación está relacionada con la presencia de saponinas (Wright, 1969). La Figura 6.10 muestra la altura de la espuma formada tras la agitación de un volumen de agua tras la rehidratación de garbanzos durante 6 horas en un proceso tradicional (control) y durante 3 horas aplicando ultrasonidos. Se produjo una mayor formación de espuma (un 21 % más) a partir del agua de rehidratación de garbanzos utilizando ultrasonidos en comparación con el remojo control a temperatura ambiente, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas. Si se comparasen los resultados a igualdad de tiempo, en lugar de a un mismo nivel de hidratación, estas diferencias serían probablemente mayores y significativas, indicando que los ultrasonidos producen liberación de solutos desde el inicio, como reflejó el estudio de la variación de la conductividad eléctrica del agua de hidratación. Sería interesante evaluar el efecto de la temperatura de rehidratación en la liberación de este tipo de compuestos.



**Figura 6.10.** Altura de la espuma formada a partir del agua de rehidratación control (■) y asistida con ultrasonidos (□) de garbanzos. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ).

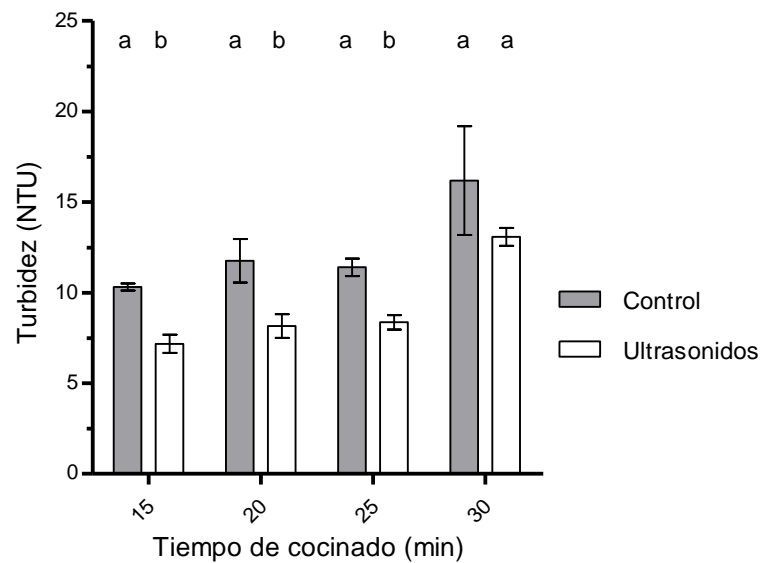
En resumen, la rehidratación asistida con ultrasonidos permitiría reducir el tiempo para alcanzar el mismo nivel de rehidratación de los garbanzos que un proceso

tradicional a temperatura ambiente, siendo esta reducción de hasta el 50% cuando no se establece un control de temperatura del agua, que es lo que podría suceder de desarrollarse un electrodoméstico para su uso en cocina. Además, según los valores más elevados de turbidez y conductividad eléctrica del agua de rehidratación con ultrasonidos, sería posible una mayor reducción del contenido de factores antinutritivos como las saponinas entre otros, o incluso oligosacáridos responsables de las flatulencias y digestiones difíciles.

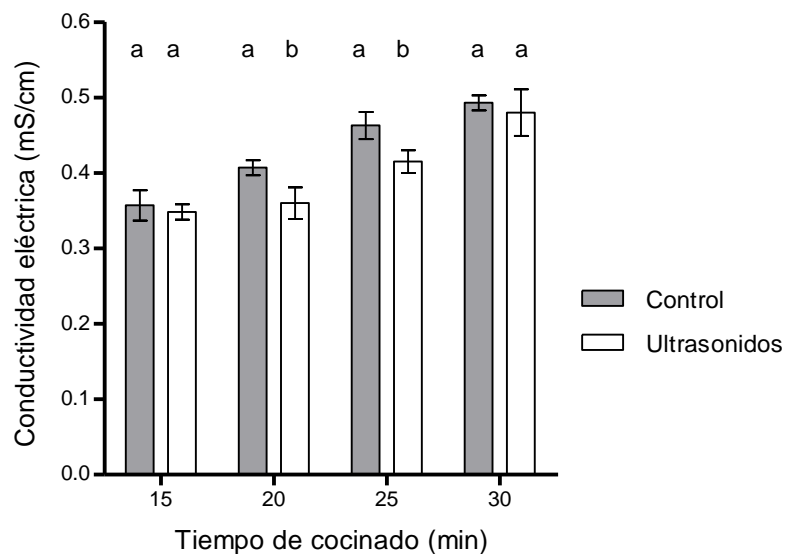
### *6.3.2. Cocinado con presión de garbanzos rehidratados con ultrasonidos*

La mayoría de los trabajos publicados están centrados en la rehidratación con ultrasonidos, o en estudiar el efecto del cocinado, pero apenas existen estudios sobre el efecto del cocinado tras la rehidratación de legumbres con ultrasonidos (Ulloa *et al.*, 2015) y no existen datos de la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado. En este apartado, se ha abordado el estudio del efecto de la rehidratación tradicional o asistida con ultrasonidos en el cocinado posterior, tanto en el garbanzo (dureza) como en el agua de cocinado (turbidez y conductividad eléctrica). Así, partiendo de garbanzos rehidratados sin y con ultrasonidos, se ha investigado el efecto de distintos tiempos de cocinado (15, 20, 25 y 30 min) en los parámetros anteriormente indicados, empleando una olla a presión convencional en posición 2 (120 °C, 0,09 MPa). El tiempo de cocinado recomendado por el fabricante de la olla para la cocción de garbanzos rehidratados era de 25 minutos. Las Figuras 6.11 y 6.12 muestran respectivamente los valores de turbidez y conductividad eléctrica del agua de cocción tras 15, 20, 25 y 30 minutos de cocinado de garbanzos rehidratados sin (barras grises) y con ultrasonidos (barras blancas). En el caso de la turbidez, los valores fueron superiores cuando los garbanzos se habían rehidratado sin ultrasonidos. Esto indicaría que en el cocinado de los garbanzos rehidratados sin ultrasonidos se liberarían los compuestos que se habían liberado previamente cuando la rehidratación se hizo con ultrasonidos. Un efecto similar se observó en el caso de la conductividad eléctrica (Fig. 6.12), confirmando que la rehidratación con ultrasonidos libera componentes que se liberan durante la cocción de los garbanzos hidratados por el proceso tradicional. La hidratación previa de los garbanzos con ultrasonidos no afectó al pH del agua de cocción, resultando de  $6,25 \pm 0,07$  y  $6,51 \pm 0,35$  para los garbanzos rehidratados sin y con ultrasonidos, respectivamente.





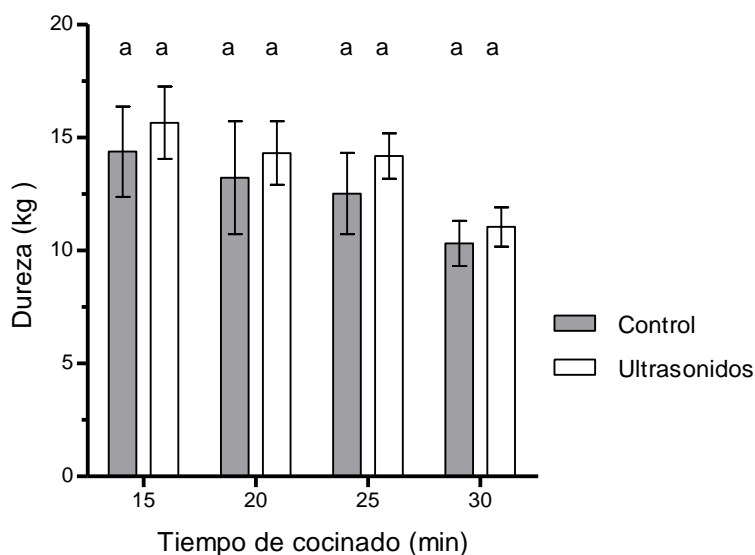
**Figura 6.11.** Valores de turbidez del agua de cocción a distintos tiempos de cocinado de garbanzos rehidratados sin (■) y con (□) ultrasonidos. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.



**Figura 6.12.** Valores de conductividad eléctrica del agua de cocción a distintos tiempos de cocinado de garbanzos rehidratados sin (■) y con (□) ultrasonidos. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $P < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.

Finalmente, en relación a la dureza de los garbanzos, la Figura 6.13 muestra estos resultados correspondientes a distintos tiempos de cocinado de garbanzos rehidratados de forma tradicional y con ultrasonidos. No se han incluido los datos tras la

rehidratación ya que la dureza era superior a la medible con el texturómetro disponible. Se observa que, independientemente del sistema de rehidratación, la dureza fue disminuyendo con el tiempo de cocinado y que este valor fue siempre superior cuando los garbanzos se rehidrataron con ultrasonidos, si bien las diferencias no fueron estadísticamente significativas. Otros autores sí que han descrito la reducción del tiempo de cocinado en frijoles rehidratados con ultrasonidos entre un 5 y un 43% (Ulloa *et al.*, 2105). Esta circunstancia podría deberse a que estos autores aplicaron una mayor potencia de ultrasonidos (130W) y que el cocinado se realizó a presión ambiente, requiriendo tiempos de cocinado muchos más largos de hasta 90 minutos. Por tanto, sería interesante evaluar el efecto en otras condiciones de cocinado.



**Figura 6.13.** Valores de dureza de los garbanzos a distintos tiempos de cocinado de garbanzos rehidratados sin (■) y con (□) ultrasonidos. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.

Si bien se pudieron medir valores de dureza para los distintos tiempos, resulta difícil definir un valor cuantitativo para caracterizar aquella que se pudiera considerar la adecuada para su consumo. En la literatura, se describen diversos métodos para evaluar el tiempo óptimo de cocinado de las legumbres, pero no existe un claro consenso al respecto (Wang & Daun, 2005). Por ejemplo, se ha propuesto la realización de un análisis sensorial, para evaluar en qué momento de la cocción al menos el 90 % de las semillas pueden ser masticadas sin esfuerzo (Coşkuner & Karababa, 2003). Yeung *et al.*

(2009), determinaron el tiempo adecuado de cocción para judías blancas masticando y comprimiendo contra el paladar cuatro granos por muestra. Se calificaron según una escala de 1 a 5, donde 1 sería una legumbre poco hecha y 5, pasada. Otro método consiste en estimar la dureza de las semillas presionándolas entre el dedo índice y el pulgar y establecer el punto de cocinado óptimo cuando un elevado porcentaje son aplastadas con facilidad (Vindiola *et al.*, 1986). La cuestión es que el porcentaje de granos que deben estar cocinados adecuadamente difiere según los autores, del 50 al 100 %. Puede considerarse más objetivo el análisis de textura instrumental, aunque se emplean tanto test de compresión o penetración de un único grano, como test de extrusión con sonda mini kramer. Por contra, los resultados obtenidos en un texturómetro permiten la comparación entre muestras, pero no establecer el tiempo óptimo de cocinado. Por eso, en este trabajo se decidió analizar la dureza en texturómetro usando el método estándar AACCI 56-36.01 para legumbres cocinadas. En este caso, en el que los garbanzos fueron previamente rehidratados y cocinados después de modo tradicional con olla a presión, se tomó como dureza de referencia la correspondiente al tiempo de cocinado recomendado por el fabricante, 25 minutos. Para este tiempo, la dureza control del garbanzo fue de  $12,52 \pm 1,5$  kg-fuerza. No obstante, en un análisis sensorial preliminar con un panel de catadores no entrenado, los catadores no apreciaron diferencias en dureza entre los garbanzos cocinados durante 20 y 25 min. Sí que se apreció que a los 15 minutos resultaban duros y a los 30 minutos excesivamente blandos. En definitiva, en el rango del tiempo óptimo de cocinado, (20-25 min), las diferencias de dureza entre los garbanzos control y los rehidratados en campo ultrasónico no fueron estadísticamente significativas ni tampoco detectadas sensorialmente.

Según los resultados obtenidos, la rehidratación asistida por ultrasonidos, comparada con una rehidratación tradicional para un mismo nivel de humedad, no afectaría a la dureza de los mismos tras un determinado tiempo de cocinado. Desde un punto de vista práctico, la rehidratación previa asistida por ultrasonidos no sería por tanto una estrategia adecuada para reducir el tiempo de cocinado de los mismos, como se planteó inicialmente como hipótesis de trabajo, aunque permitiría reducir la presencia de compuestos que pudieran tener un cierto efecto sobre la salud; pero esto es un aspecto a investigar con más detalle.

### 6.3.3. Cocinado con presión y ultrasonidos de garbanzos no rehidratados

Como ya se ha descrito en la introducción de este capítulo, los ultrasonidos han resultado eficaces en la mejora de la transferencia de masa y energía incluso a temperatura de ebullición. Este efecto resulta de gran interés, pues la cavitación y la intensidad de la implosión a estas temperaturas es mucho menor que cuando se produce a temperatura ambiente (Suslick, 1988). Con el fin de incrementar la energía liberada durante la cavitación, los ultrasonidos se han aplicado en sistemas con sobrepresión de hasta 0,3 MPa con resultados de gran interés para la inactivación microbiana y enzimática, así como para la transferencia de masa (Luengo *et al.*, 2014; Sala *et al.*, 1995). Sin embargo, estos tratamientos, se han aplicado a elevadas potencias ultrasónicas (entre 750 y 2000 W) y pequeños volúmenes (20-30 ml). En esta investigación, se ha querido evaluar si la aplicación de ultrasonidos a sobrepresión también permitiría acortar los tiempos de cocinado a temperaturas por encima de los 100 °C utilizando como referencia garbanzos sin rehidratar previamente.

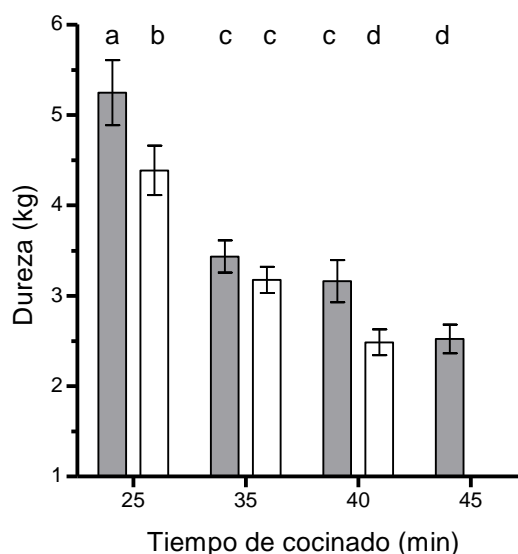
Con el fin de estudiar los potenciales beneficios del cocinado a sobrepresión asistido por ultrasonidos, se evaluaron sus efectos, a distintos tiempos de cocinado (entre 25 y 45 minutos), en la textura de los garbanzos, la humedad y la ganancia de peso alcanzada al final del cocinado. Además, se evaluaron otros parámetros relacionados con su calidad como la pérdida de sólidos o de su cubierta, así como la liberación de solutos al agua de cocción mediante la medida de la conductividad eléctrica, turbidez y formación de espumas del agua de cocción.

#### 6.3.3.1. Textura de los garbanzos

En este estudio en el que se utilizaron garbanzos no rehidratados, se analizó su dureza con un texturómetro usando el método estándar AACCI 56-36.01 para legumbres cocinadas y, además, se realizó una prueba manual y sensorial para establecer el punto óptimo de cocinado de los garbanzos.

La Figura 6.14 muestra la variación de la dureza de los garbanzos con el tiempo de cocinado a sobrepresión (0,09 MPa y 120 °C) sin y con ultrasonidos. El análisis instrumental de la textura reveló que, para todos los tiempos de cocinado, la aplicación de ultrasonidos permitió obtener unos garbanzos más blandos en comparación con el cocinado convencional. Así, la cocción en campo ultrasónico y con presión, consiguió

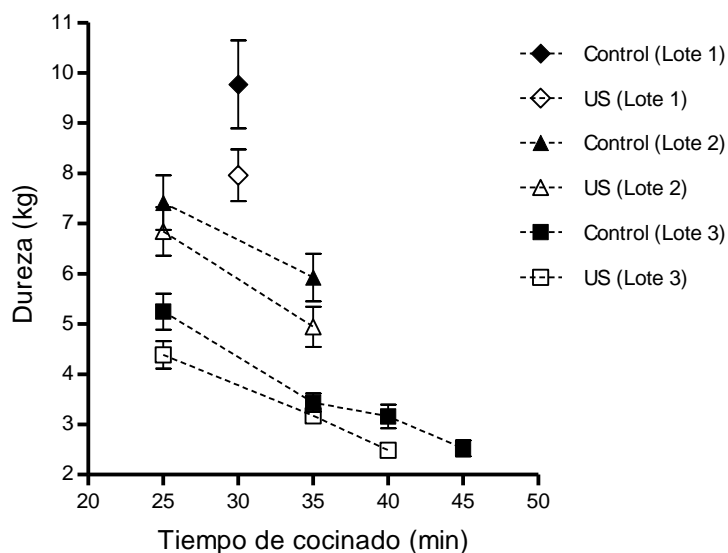
reducir la dureza entre un 7,6 %, a los 35 min, y un 21,4 %, a los 40 min, respecto al cocinado sólo a presión.



**Figura 6.14.** Dureza de los garbanzos cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (■) y con (□) aplicación de ultrasonidos a distintos tiempos de cocinado. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Se obtuvieron reducciones similares en el tiempo de cocinado al aplicar ultrasonidos cuando se cocinaron garbanzos de distintos tamaños de la misma variedad, correspondientes a distintos lotes del mismo proveedor. La Figura 6.15 muestra los datos de dureza obtenidos para distintos lotes de garbanzos tras diferentes tiempos de cocinado. A modo comparativo, se han incluido los resultados mostrados en la figura anterior, correspondientes al lote 3 (Fig. 6.14). Como se observa, la aplicación de ultrasonidos permitió reducir los tiempos de cocinado un 18 % en el lote 1 y entre un 7,8 y un 16,6 % en el lote 2. Es de destacar que el peso medio por garbanzo tuvo un efecto marcado en el tiempo de cocinado, siendo más prolongado dicho tiempo cuanto más pesados eran. El mayor peso se relaciona con el tamaño y humedad de las semillas. Así, los más pesados resultaron ser los del lote 1, con los granos más grandes y con más humedad, seguidos por el lote 2 y, por último, el lote 3 (Tabla 6.6). Como se observa en la Figura 6.15, como cabría esperar, cuanto menor era el tamaño de los garbanzos, menor era su dureza en el análisis de textura para un determinado tiempo de cocción. Los garbanzos del lote 1, cocinados durante 30 min resultaron más duros que los del

lote 2 y lote 3 cocinados durante 25 min, debido a su tamaño un 10 y un 24 % mayor respectivamente.



**Figura 6.15.** Dureza de los garbanzos de diferentes lotes cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (símbolos cerrados) y con (símbolos abiertos) aplicación de ultrasonidos a distintos tiempos de cocción.

**Tabla 6.6.** Valores medios  $\pm$  DE para el peso/10 garbanzos y la humedad de los tres lotes de garbanzos utilizados en el estudio

	Lote 1	Lote 2	Lote 3
<b>Peso /10 garbanzos (g)</b>	2,88 $\pm$ 0,13	2,57 $\pm$ 0,06	1,94 $\pm$ 0,10
<b>Humedad (%)</b>	23,60 $\pm$ 1,11	10,21 $\pm$ 0,60	8,80 $\pm$ 0,80

Con el fin de describir con más detalle la influencia del tamaño de los garbanzos en el tiempo de cocción asistido o no por ultrasonidos, los datos mostrados en la Figura 6.15 y los pesos de cada lote de la Tabla 6.6 fueron descritos mediante regresión múltiple, obteniéndose la siguiente ecuación ( $R^2 = 0,990$ ,  $R^2$ -ajus =0,986; ECM =0,276) que relaciona dichos parámetros:

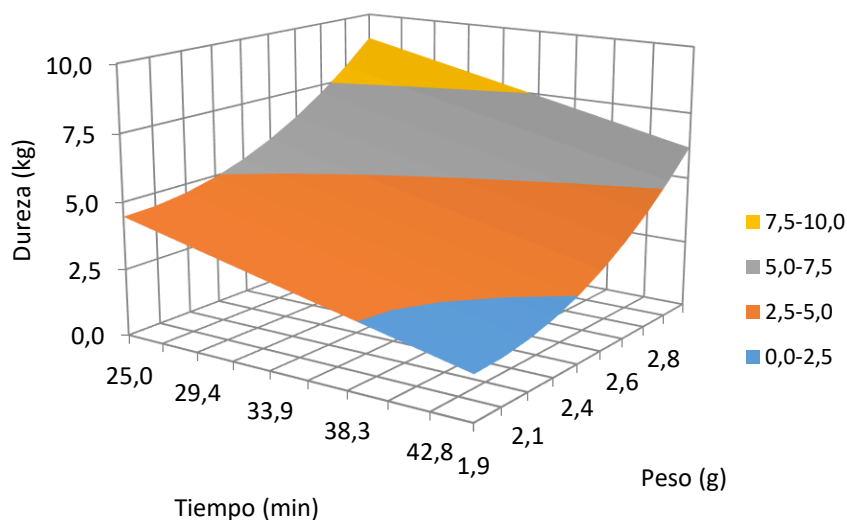
$$D = b_0 + b_1 \times P + b_2 \times t + b_3 \times US \times P + b_4 \times P^2 \quad \text{Ecuación 6.2}$$

donde D es la dureza de los garbanzos, P es el peso, t el tiempo de cocción y US la potencia ultrasónica aplicada (0 o 27,8W/kg).

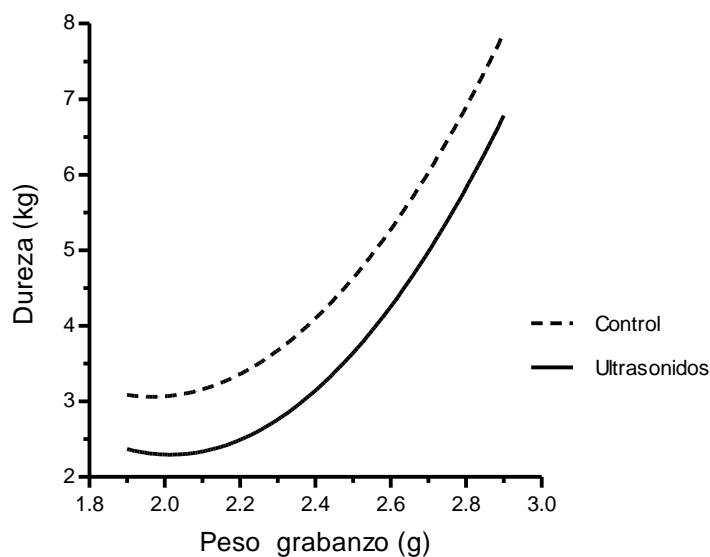
**Tabla 6.7.** Valores de los coeficientes de la ecuación 6.2, error estándar y el valor P.

	<i>Coeficiente</i>	<i>Std Error</i>	<i>P value</i>
<i>b0</i>	28,00	5,468	0,000906
<i>b1</i>	-20,12	4,692	0,00266
<i>b2</i>	-0,141	0,01309	4,74737E-06
<i>b3</i>	-0,014	0,000152	0,000364
<i>b4</i>	5,258	0,996	0,000746

Como se deduce de los datos obtenidos, el peso fue el parámetro que más influía en la dureza del cocinado afectando de forma cuadrática. Con el fin de observar mejor la influencia de estos parámetros, la Figura 6.16 muestra la variación de la dureza en función del tiempo de cocinado y del peso de los garbanzos cuando se aplicaron ultrasonidos a una potencia de 27,8W/kg. La dureza disminuyó linealmente con el tiempo de cocinado, como ya se ha descrito en las Figuras 6.14 y 6.15. Por otro lado, el peso influyó notablemente en el tiempo, sobre todo a partir de 2,4 g, independientemente de que se apliquen o no ultrasonidos. Por debajo de este peso, apenas hay efecto en el tiempo de cocinado; sin embargo, por encima de dicho valor cada 0,1 g de peso del garbanzo incrementaría un 12% el tiempo de cocinado. Estos resultados se muestran de forma más clara en la Figura 6.17, donde se ha estimado la influencia del peso del garbanzo en la dureza de los mismos tras un cocinado de 40 minutos sin y con ultrasonidos.



**Figura 6.16.** Relación entre el tiempo de cocinado y el peso en la dureza de los garbanzos cocinados a presión y con la aplicación de ultrasonidos (27,8 W/kg).

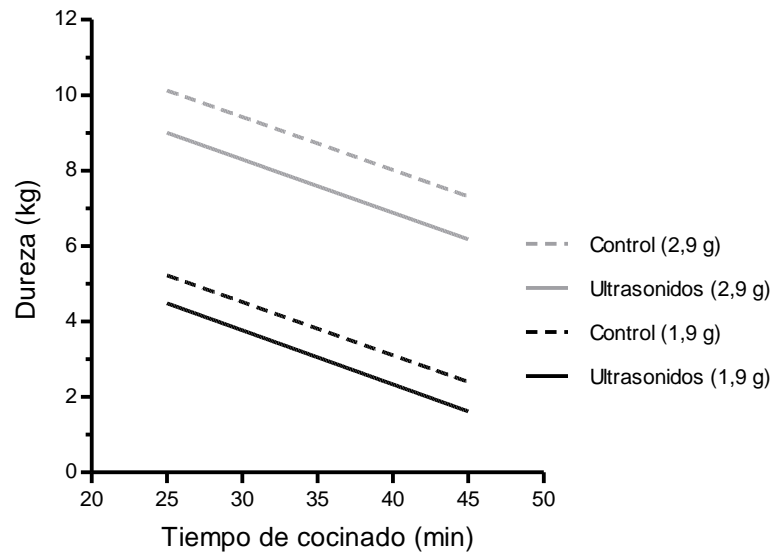


**Figura 6.17.** Relación entre el peso del garbanzo y su dureza tras 40 minutos de cocinado control y asistido con ultrasonidos (27,8 W/kg).

Finalmente, con el fin de evaluar el efecto del tiempo de cocinado sin y con ultrasonidos en la dureza de los garbanzos obtenidos, se ha elaborado la Figura 6.18 partiendo de la ecuación desarrollada considerando dos tamaños de garbanzo (1,9 y 2,9 g). Como se observa, la dureza disminuyó linealmente con el tiempo de cocinado, siendo éste menor cuanto menor fue el peso del garbanzo y cuando se aplicaron ultrasonidos. En el cocinado asistido con ultrasonidos, cuanto menor fue el peso de los

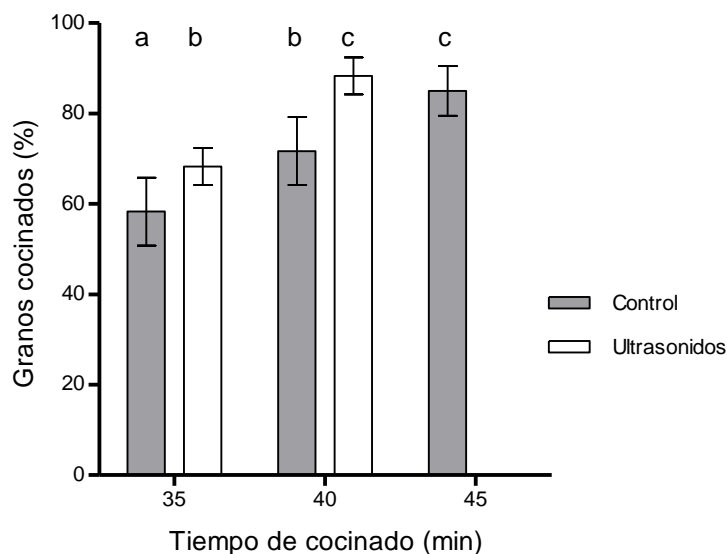


garbanzos, mayor fue la reducción del tiempo de cocinado respecto al control, así, la reducción variaba de 11 a 15% en los garbanzos de 2,9 g y de 15 a 32% para garbanzos de 1,9 g.



**Figura 6.18.** Influencia del tiempo en la dureza de los garbanzos de dos pesos distintos tras su cocinado asistido o no con ultrasonido (27,8 W/kg).

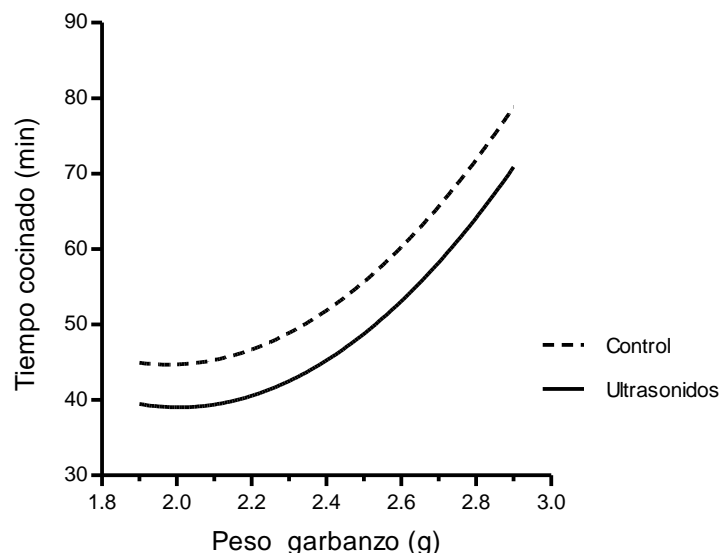
Debido a que no se disponía de datos de referencia sobre el tiempo de cocinado más adecuado para los garbanzos sin rehidratar, fue necesario definir este tiempo. Por eso, además de analizar la dureza con un texturómetro se realizó una prueba manual y sensorial para establecer dicho punto. Para ello, como se describió anteriormente, las técnicas utilizadas para este objetivo están basadas en una prueba de masticación o de presión entre los dedos, evaluándose en qué momento de la cocción al menos el 90 % de las semillas pueden ser masticadas o presionados sin esfuerzo (Coşkuner y Karababa, 2003). La Figura 6.19 muestra los resultados obtenidos únicamente de aquéllos tiempos de cocinado cuyos garbanzos parecían estar cerca de la dureza ideal, correspondiente a garbanzos del lote 3.



**Figura 6.19.** Porcentaje de garbanzos que podían ser aplastados/masticados con facilidad para distintos tiempos de cocinado control (■) y con ultrasonidos (□).

Estos resultados concuerdan con el análisis instrumental de la dureza anteriormente mostrado. Por un lado, la textura del proceso control para un tiempo de cocinado de 40 min se asemejó a la del cocinado con ultrasonidos durante 35 min; por otro lado, la textura del cocinado de 40 min asistido por ultrasonidos resultó similar a la del proceso control de 45 min. A los 40 min de cocinado con sobrepresión y ultrasonidos, aproximadamente el 90 % de los garbanzos presentaban características sensoriales adecuadas como para establecer el punto óptimo de cocinado. Para este tiempo, la dureza óptima sería de alrededor de 2,5 kg. Sin embargo, para el cocinado control, el porcentaje fue del 72 % para este mismo tiempo (3,2 kg). El punto óptimo de cocinado tradicional en la olla a presión de los garbanzos sin rehidratar podría establecerse en 45 min, punto en el que el 85 % de los granos estaban adecuadamente cocinados y que presentaban una dureza de 2,5 kg. Considerando 2,5 kg como la dureza óptima para el consumo de garbanzos cocinados en olla a presión sin rehidratación, y aplicando la ecuación desarrollada que relaciona la dureza con el peso del garbanzo y el tiempo de cocinado, la Figura 6.20 muestra los tiempos teóricos de cocinado necesarios para alcanzar una dureza de 2,5 kg en garbanzos de distintos pesos, sin o con ultrasonidos. En esta gráfica, se asume que la dureza óptima no está condicionada por el peso del garbanzo, aspecto este que habría que comprobar. Según esta figura, dentro del rango investigado, la utilización de ultrasonidos partiendo de garbanzos sin rehidratar

permitiría alcanzar el punto de cocinado óptimo entre 5,4 y 6,0 minutos antes que con el cocinado tradicional. Este tiempo correspondería a una reducción de aproximadamente un 12 % el tiempo de cocinado.



**Figura 6.20.** Relación entre el peso del garbanzo y el tiempo de cocinado necesario para reducir la dureza de los garbanzos a 2,5 kg aplicando (línea continua) o no ultrasonidos (línea discontinua).

Además de esta reducción del 12 % en el tiempo de cocinado, durante dicho cocinado al aplicar ultrasonidos, la potencia seleccionada de la placa de inducción fue menor (casi 50W), debido al propio aporte calórico de los ultrasonidos caracterizado en el capítulo de descripción de la olla. Teniendo en cuenta estos dos aspectos, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado lograría una disminución de alrededor del 6% del consumo energético frente al cocinado convencional (Tabla 6.8).

**Tabla 6.8.** Datos de potencia y consumo energético asociados al cocinado de garbanzos a sobrepresión control y con aplicación de ultrasonidos.

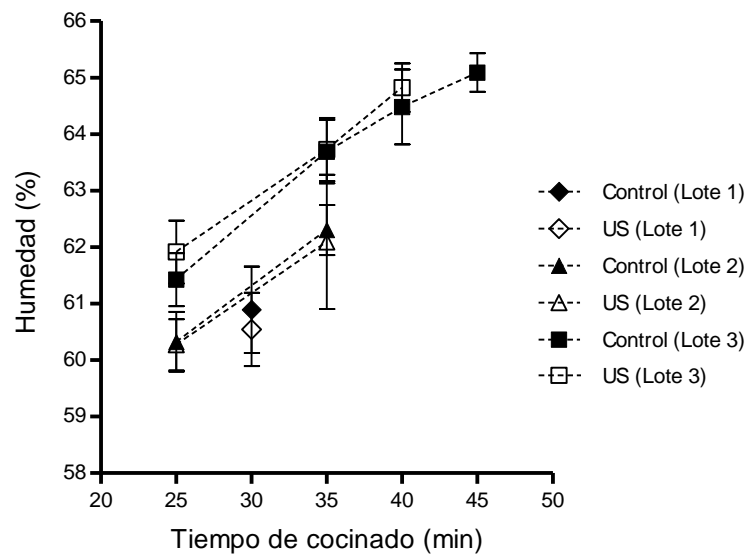
<i>COCINADO</i>	<i>US (W)</i>	<i>Inducción (W)</i>	<i>Tiempo cocinado (min)</i>	<i>Gasto US (kJ)</i>	<i>Gasto inducción (kJ)</i>	<i>Gasto total (kJ)</i>	<i>% CONSUMO</i>
<i>Control</i>	0	318,9	45,00	0	860,9	860,9	<b>100</b>
<i>US</i>	77,4	263,9	39,60	183,9	626,9	810,817	<b>94,2</b>

Según los resultados obtenidos, los ultrasonidos permitirían reducir en al menos un 12 % (dependiendo del peso del garbanzo, hasta un 32%) el tiempo de cocinado de los garbanzos, sin la necesidad de rehidratarlos, y un 6% de consumo energético al

introducir esta tecnología. Quedaría por evaluar el mecanismo de esta mayor velocidad en el cocinado al aplicar ultrasonidos. Considerando que el cocinado fue más rápido cuanto menor era el tamaño de los garbanzos, podría estar relacionado con el menor tiempo necesario para que toda la semilla alcance la temperatura requerida para su correcto cocinado. Es decir, la menor dureza conseguida al aplicar ultrasonidos para el mismo tiempo de cocinado, podría deberse a una mejora en la transferencia de calor hacia el interior del garbanzo, de forma similar a como se demostró en el caso del cocinado de pasta. En aquel caso, se evidenció una mayor velocidad de gelatinización del almidón al aplicar ultrasonidos para una misma temperatura de cocinado. No obstante, el distinto contenido en agua de los garbanzos de cada lote utilizados en este estudio, podría también influir en la velocidad de hidratación del almidón afectando a su vez a la dureza de los garbanzos. Para dilucidar estos posibles mecanismos, se abordó el estudio de la humedad y ganancia de peso de los garbanzos tras su cocinado control o asistido con ultrasonidos.

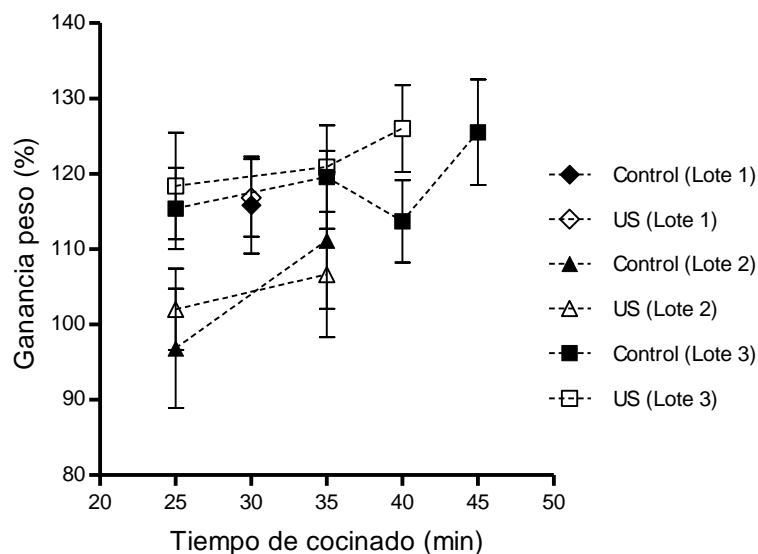
### 6.3.3.2. Humedad total, interna y externa de los garbanzos cocinados

La Figura 6.21 muestra la variación de la humedad de los garbanzos de los 3 lotes tras distintos tiempos de cocinado tradicional o asistido con ultrasonidos. Como se observa, la humedad de los garbanzos cocinados con sobrepresión fue superior al 60 % para todos los casos, incrementando dichos valores con el tiempo de cocinado. Sin embargo, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado no influyó significativamente ( $p > 0,05$ ) en la hidratación de los garbanzos cocinados. Por el contrario, el peso del garbanzo sí que condicionó la humedad final de los mismos. Para un mismo tiempo de cocinado, el contenido en agua fue significativamente mayor cuanto menor fue el tamaño de los garbanzos ( $p < 0,05$ ). Así, los garbanzos del lote 3 (los más pequeños) fueron los que mayores niveles de humedad alcanzaron, posteriormente los del lote 2, siendo la humedad menor para los del lote 1, los más grandes.



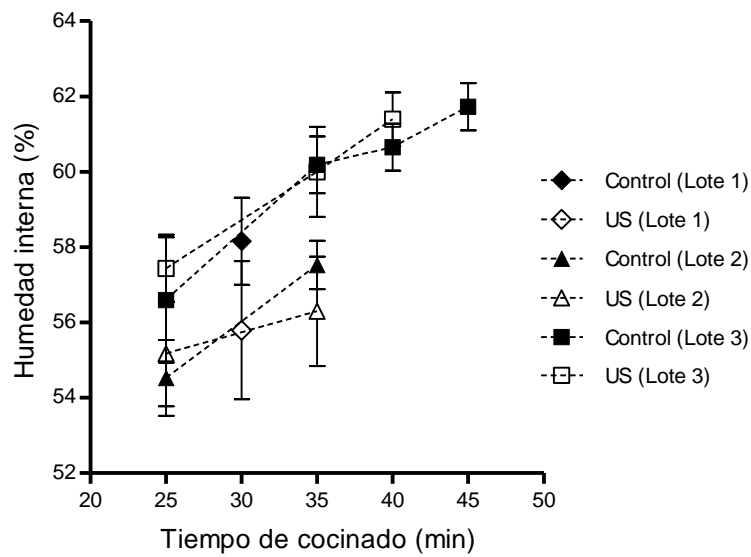
**Figura 6.21.** Humedad de los garbanzos de los diferentes lotes investigados cocinados con sobrepresión (0,09 MPa), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado.

A partir del peso de los garbanzos tras los distintos cocinados, se calculó la ganancia de peso, expresado en porcentaje, respecto al peso de los garbanzos crudos (Fig. 6.22). No se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre las ganancias de peso de los garbanzos cocinados a sobrepresión sin y con ultrasonidos. Como se ha indicado antes, las ganancias de peso con respecto a los garbanzos crudos fueron mayores cuanto menor peso inicial tenía estos.



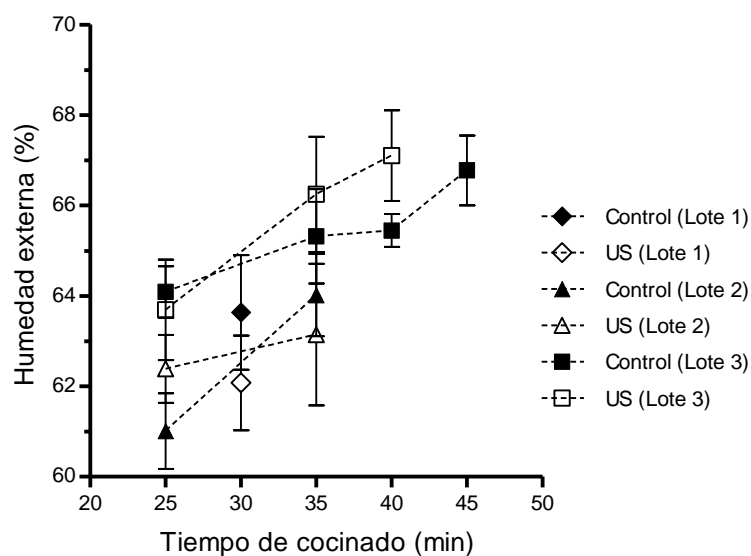
**Figura 6.22.** Ganancia de peso respecto al grano crudo de los garbanzos de los diferentes lotes investigados cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado.

De forma similar al estudio de la uniformidad de la humedad que se hizo en el caso de la rehidratación asistida por ultrasonidos, en este caso, también se evaluó este parámetro midiendo la humedad del interior (humedad interna) y superficial (humedad externa) de los garbanzos cocinados. En el caso de la humedad interna, no se hallaron diferencias estadísticamente significativas entre los cocinados con ultrasonidos y sus correspondientes controles ( $p > 0,05$ ) como se muestra en la Figura 6.23. Como para la humedad total de los garbanzos, la humedad interna incrementó con el tiempo de cocinado, siendo de forma general mayor para los garbanzos de menor peso.



**Figura 6.23.** Humedad interna de los garbanzos de los diferentes lotes investigados cocinados con sobrepresión (0,09 MPa), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado.

En el caso de la humedad externa, el cocinado a sobrepresión asistido con ultrasonidos obtuvo valores similares que el cocinado control ( $p > 0,05$ ) (Fig. 6.24), salvo tras 40 minutos en el caso de los garbanzos de menor peso, en que resultó mayor cuando se aplicaron ultrasonidos. Como cabría esperar, la humedad de la parte exterior de los garbanzos fue superior en todos los casos a la humedad interna.



**Figura 6.24.** Humedad externa de los garbanzos de los diferentes lotes investigados cocinados con sobrepresión (0,09 MPa), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado.

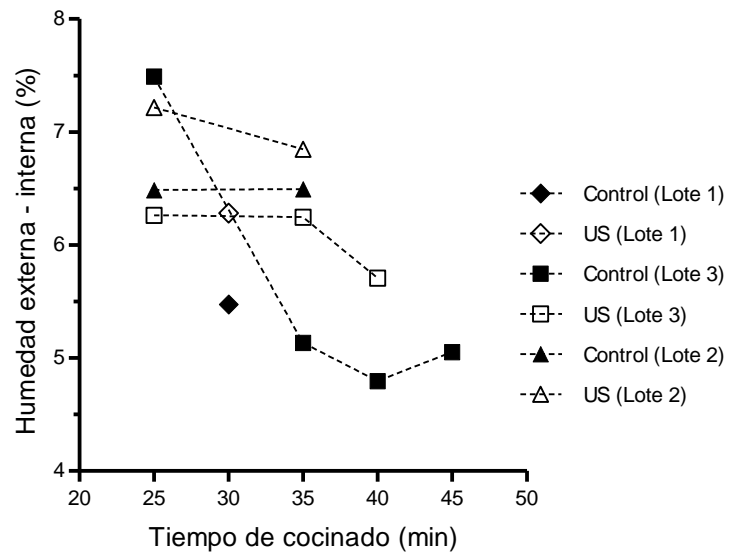
Con el fin de evidenciar la posible influencia de la aplicación de ultrasonidos y del tiempo de cocinado en la uniformidad de la humedad de los garbanzos, la Figura 6.25 muestra las diferencias entre los valores de humedad externa e interna de los garbanzos de los distintos lotes cocinados tras diferentes tiempos aplicando o no ultrasonidos. De forma general, se observa que las diferencias entre la humedad externa e interna se redujeron con el tiempo de cocinado, es decir, la rehidratación fue más homogénea cuanto más prolongado era el cocinado. Como ya se ha indicado, en general, en el remojo a temperatura ambiente se distingue una primera fase en la que el agua rehidrata la parte exterior de la semilla y una segunda fase, en la que el agua alcanza el interior (Chenoll *et al.*, 2009). Por tanto, es lógico que cuanto más tiempo pase menor sea la diferencia del contenido de agua entre la parte externa y la interna de la semilla.

Se observa claramente que, si bien la humedad final de los garbanzos no estuvo condicionada por la aplicación de ultrasonidos, esta hidratación fue más uniforme cuando no se aplicaron, aspecto observado en todos los lotes de cocinado estudiados y a todos los tiempos de cocinado, con la excepción del cocinado de 25 minutos del lote 1. Con el fin de resumir estos resultados, se muestra un esquema (Fig. 6.26) de un garbanzo cocinado aplicando (izquierda) o no (derecha) ultrasonidos durante 40 minutos. La diferencia en porcentaje de humedad entre el interior y exterior en el caso del proceso tradicional fue de 4,8% mientras que al aplicar ultrasonidos fue de 5,7%. Esto se debió a que los garbanzos cocinados en campo ultrasónico presentaron una humedad externa superior a los cocinados tradicionalmente, siendo la humedad interna similar. Esta circunstancia podría estar detrás de la menor dureza medida tanto con el texturómetro como sensorialmente, aunque sólo lo justificaría en el caso de los garbanzos de menor peso.

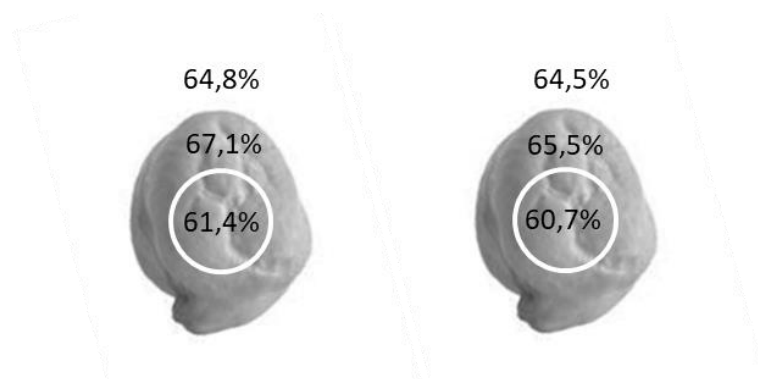
Por otro lado, considerando los resultados de todos los lotes de garbanzos, los ultrasonidos durante el cocinado no estarían afectando de forma significativa en la velocidad de transferencia de agua hacia la parte central del grano, donde hay más almidón, favoreciendo la gelatinización. En este caso, la humedad interna a la temperatura de cocinado apenas se vio modificada al aplicar ultrasonidos, como en el caso de la rehidratación a temperatura ambiente. Por tanto, aparentemente la reducción del tiempo óptimo de cocinado de los garbanzos se debería a una mejora en la transferencia de calor al aplicar ultrasonidos, de forma similar a los observado para el



cocinado de pasta en campo ultrasónico a temperaturas de 100 °C. Al igual que en aquel caso, sería necesario hacer estudios específicos con el fin de dilucidar el posible mecanismo implicado en el mayor ablandamiento de los garbanzos en el cocinado a sobrepresión asistido por ultrasonidos.



**Figura 6.25.** Diferencia entre la humedad externa y la humedad interna de los garbanzos de los diferentes lotes investigados cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado.

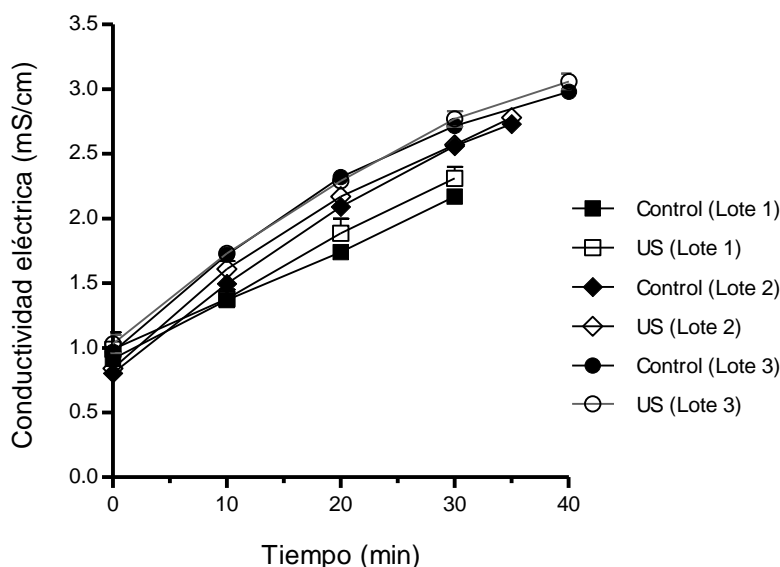


**Figura 6.26.** Humedad total, interna y externa de los garbanzos cocinados durante 40 minutos con (izquierda) y sin aplicación de ultrasonidos (derecha).

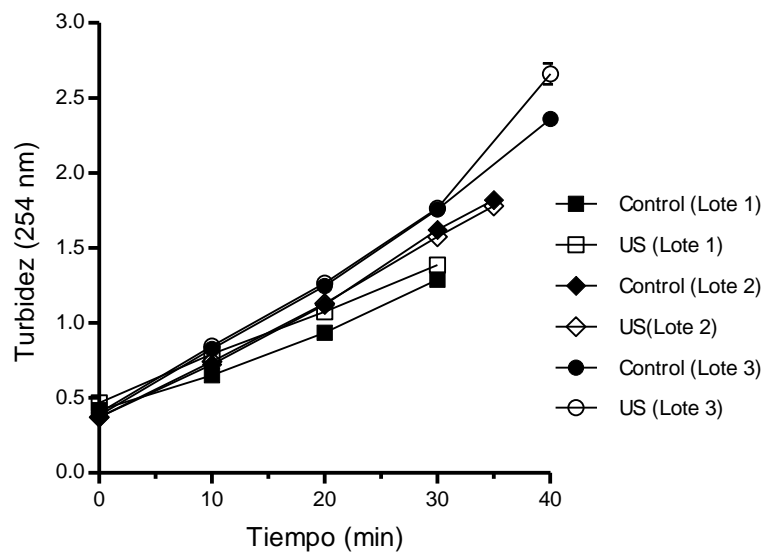
6.3.3.3. Conductividad eléctrica y turbidez del agua de cocción

Las Figuras 6.27 y 6.28 representan la evolución de la conductividad eléctrica y de la turbidez del agua de cocinado de los garbanzos, de los tres lotes investigados, durante su cocinado a sobrepresión aplicando o no ultrasonidos. Como se aprecia, ambos parámetros incrementaron con el tiempo de cocinado. No obstante, para el mismo tiempo de cocinado, no se vieron afectados de manera estadísticamente significativa por la aplicación de ultrasonidos ( $P > 0,05$ ). Únicamente se puede destacar que el peso de los garbanzos influyó ligeramente en estos parámetros, observándose una mayor conductividad eléctrica y turbidez para los lotes de garbanzo de menor tamaño.

En definitiva, la aplicación de ultrasonidos no tuvo un efecto significativo en la modificación de la conductividad eléctrica o la turbidez del agua de cocinado a diferencia de lo que sucedía en la rehidratación. Esta circunstancia indicaría que a las temperaturas de cocinado investigadas en el cocinado a sobrepresión (119-120°C), el efecto del calor predominaba sobre el de los ultrasonidos enmascarando la posible mejora de la transferencia de masa que se observó en la rehidratación.



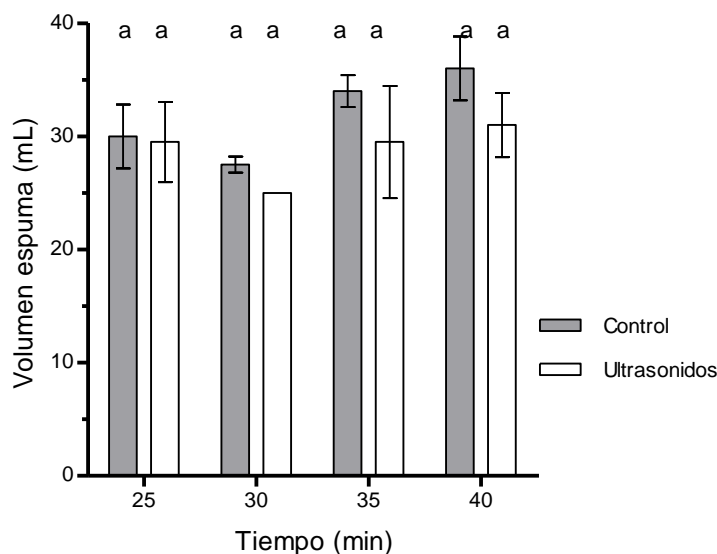
**Figura 6.27.** Conductividad eléctrica del agua de cocinado de los garbanzos de distintos lotes cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos (US) a lo largo del tiempo de cocinado.



**Figura 6.28.** Turbidez del agua de cocinado de los garbanzos de distintos lotes cocinados con sobrepresión (0,9 atm), sin (control) y con aplicación de ultrasonidos (US) a lo largo del tiempo de cocinado.

#### 6.3.3.4. Liberación de saponinas

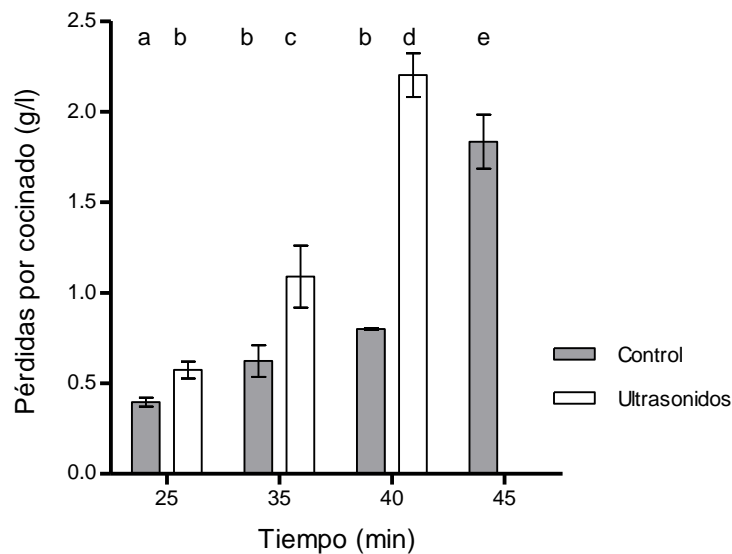
Directamente relacionado con el apartado anterior y al igual que ocurrió con la conductividad eléctrica y la turbidez, la aplicación de ultrasonidos durante el cocinado a sobrepresión no fue relevante en la liberación de saponinas al agua ( $P > 0,05$ ). La Figura 6.29 representa el volumen de espuma formado en el agua de cocción en función del tiempo de cocinado control y en campo ultrasónico. En la rehidratación, sí se observó mayor formación de espuma en el agua de remojo de los garbanzos rehidratados con ultrasonidos; la ausencia de efecto en el agua de cocción podría deberse a que el efecto del calor predominó sobre el de los ultrasonidos, enmascarando el posible efecto de estos.



**Figura 6.29.** Volumen de espuma formado a partir del agua de cocción de los garbanzos tras distintos tiempos de cocinado con sobrepresión (0,09 MPa), sin (■) y con (□) aplicación de ultrasonidos durante 25, 30, 35 y 40 min. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.

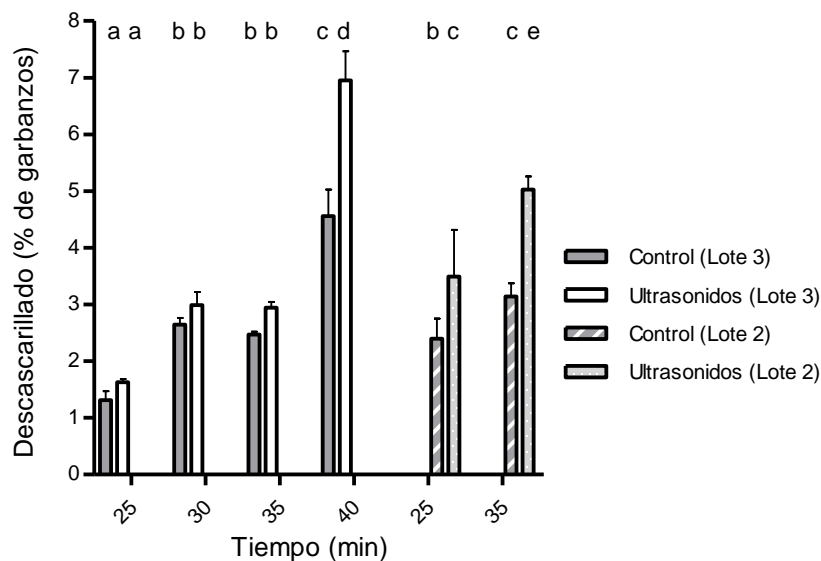
#### 6.3.3.5. Pérdidas por cocinado y grado de eliminación de la cubierta de los granos

Una forma de evaluar la calidad de la pasta alimenticia es la medida de los residuos en el agua de cocción o pérdidas por cocinado (AACC, 2000; Tudoriča *et al*, 2002). En este caso, se empleó este método para estudiar el impacto de los tratamientos en la calidad de los garbanzos. La Figura 6.30 muestra la concentración de residuos sólidos depositados en el fondo de la olla o en suspensión en el agua de cocinado tras distintos tiempos. En general, se produjeron mayores pérdidas cuando se aplicaron ultrasonidos. Este aumento fue muy significativo para tiempos de cocinado de 40 minutos aplicando ultrasonidos, llegando prácticamente a triplicarse los valores obtenidos con respecto al control. No obstante, teniendo en cuenta la masa inicial de garbanzos, 250 g, tras 40 minutos de cocinado asistido con ultrasonidos las pérdidas únicamente supusieron un 1,32 % del total. Es de destacar que estos resultados sugieren que, aun trabajando a 120 ° C y sobrepresiones de 0,09 MPa los ultrasonidos, a la densidad de potencia aplicada (27,8 W/l), ejercieron cierto efecto físico. Por tanto, sería interesante comprobar estos efectos físicos durante el cocinado de otros productos a presión, ya no solo legumbres sino productos cárnicos como estofados.



**Figura 6.30.** Influencia de la aplicación de ultrasonidos durante distintos tiempos de cocinado de garbanzos con sobrepresión (0,09 MPa), sin (■) y con (□) aplicación de ultrasonidos en la liberación de sólidos (pérdidas por cocción) al agua de cocción. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.

Finalmente, se observó que tras el cocinado los garbanzos perdían la cubierta aparentemente en mayor medida al aplicar ultrasonidos. Es por ello que se decidió evaluar la influencia en este aspecto de la aplicación de ultrasonidos tras distintos tiempos de cocinado. En la Figura 6.31 se representa el porcentaje de garbanzos descascarillados tras distintos tiempos de cocinado, sin y con ultrasonidos, en dos lotes de garbanzos. El cocinado a sobrepresión aplicando ultrasonidos produjo una mayor eliminación de las cubiertas de los garbanzos en comparación con el cocinado sólo con sobrepresión ( $p > 0,05$ ), aunque el efecto dependió del lote de garbanzo, siendo más manifiesto el efecto en garbanzos de mayor peso (lote 2) o a tiempos más prolongados cuando el peso era menor (lote 3). Así, por ejemplo, tras 40 min. de cocción, se desprendieron un 7 % de las cubiertas al aplicar ultrasonidos frente a un 4,5 % tras el cocinado control. Este efecto podría ser consecuencia de la cavitación acústica sobre la superficie de los garbanzos o a la ligera mayor hidratación de la superficie de los garbanzos al aplicar ultrasonidos, anteriormente descrita.



**Figura 6.31.** Influencia de la aplicación o no de ultrasonidos durante distintos tiempos de cocinado con sobrepresión (0,09 MPa) de dos lotes de garbanzos en el porcentaje de garbanzos descascarillados. Las letras distintas indican la existencia de diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) en los resultados obtenidos para el mismo tiempo de cocinado.

#### 6.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que, para el cocinado de garbanzos, los ultrasonidos podrían aplicarse en dos etapas de su preparación culinaria: la rehidratación y el cocinado.

La aplicación de los ultrasonidos durante la rehidratación redujo el tiempo de rehidratación a la mitad, estando condicionado este efecto, en parte, por la mejora de la transferencia de masa debida a los ultrasonidos y por otra al calor generado por los mismos. Los ultrasonidos favorecerían la entrada de agua hacia el interior del garbanzo, consiguiendo una rehidratación más uniforme, y la salida de compuestos solubles entre los que podrían incluirse factores antinutritivos. Para confirmar esto último, sería necesaria hacer una investigación más detallada del tipo de productos liberados.

Independientemente de los efectos observados de los ultrasonidos en la rehidratación de los garbanzos, los resultados más interesantes corresponden al cocinado a sobrepresión a temperaturas superiores a los 100 °C. La aplicación de ultrasonidos, (40 kHz, 27,8W/kl) a temperaturas entre 119 y 120 °C, y una sobrepresión de 0,09 MPa, redujo la dureza de garbanzos sin una rehidratación previa entre un 7,7 y

---

un 18,5% tras tiempos de cocinado que variaban entre los 25 y 40 min. de cocción, respecto a las muestras control. Es de destacar que el peso de los garbanzos tuvo un efecto marcado en el tiempo de cocinado, siendo mayores dichos tiempos a mayor peso. Los resultados obtenidos permitieron desarrollar una ecuación matemática que relacionaba el peso de los garbanzos, el tiempo de cocinado y la potencia ultrasónica aplicada con la dureza de estos. La menor dureza al cocinar en presencia de ultrasonidos estaría relacionada con una mejora en la transferencia de calor, más que en la transferencia de masa. En este sentido, los ultrasonidos no afectaron a la liberación de compuestos solubles ya que la turbidez y la conductividad eléctrica del medio de cocción no se vieron afectadas. Del mismo modo, tampoco se vio favorecida la rehidratación de los garbanzos, aunque se evidenció un ligero incremento en humedad superficial de los garbanzos cocinados en campo ultrasónico que podría influir en la menor dureza de los garbanzos.

La reducción de la dureza con el cocinado asistido con ultrasonidos se tradujo en un ahorro de tiempo de cocinado de 5 min para alcanzar el punto óptimo de cocinado respecto al control, es decir una disminución del 12 %, lo que supuso un 6% de reducción del consumo energético con los equipos utilizados.





# 7. Preparación de emulsiones huevo-aceite (mayonesa) mediante batido asistido con ultrasonidos



## 7.1. Introducción

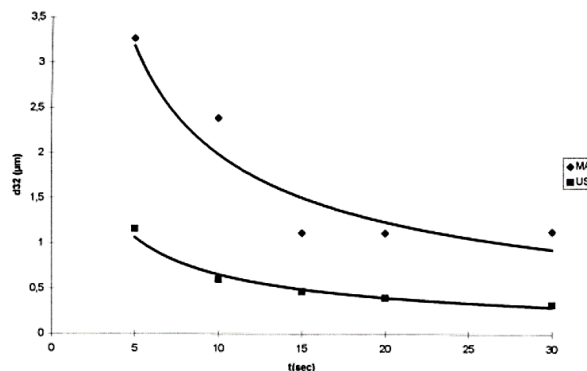
Una emulsión es un sistema heterogéneo formado por dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se encuentra disperso en el otro en forma de pequeñas partículas. En general, las emulsiones se clasifican en función de su composición. Así, se denominan emulsiones aceite/agua (p. ej. mayonesa), a aquellas en las que las gotas de aceite se encuentran dispersas en el seno de un líquido acuoso y emulsiones agua/aceite, a aquellas en las que la fase dispersa es acuosa y la fase dispersante es el aceite (p. ej. mantequilla) (Chung y McClements, 2014). Existe otra clasificación atendiendo al tamaño de partícula de la fase dispersa, diferenciándose en: nanoemulsiones, de radio de partícula entre 10 y 100 nm; miniemulsiones, de radio entre 100 y 1000 nm; y macroemulsiones, con radio de partícula entre 1000 nm y 1000  m (Chung y McClements, 2014; Santana *et al.*, 2013).

Con el fin de conseguir la emulsión estable de líquidos inmiscibles, se hace necesaria la aplicación de una agitación muy intensa o de un batido mecánico. Sin embargo, estos sistemas presentan, en general, una baja estabilidad, que puede mejorarse con aditivos tales como agentes emulsionantes o surfactantes, sólidos finamente divididos, etc. Existen diversos equipos para la producción de emulsiones en la industria alimentaria, sobre todo mediante agitación mecánica, como las mezcladoras de alta presión, microfluidizadores, molinos coloidales o sistemas de membranas (Weiss, 2008). La preparación de emulsiones es una de las primeras aplicaciones de los ultrasonidos en la industria alimentaria (Gaikwad y Pandit, 2008; Mason *et al.*, 1996). En la producción de nanoemulsiones, las tecnologías de elección actualmente son la homogenización por alta presión, que incluye la microfluidización (proceso que implica pasar una emulsión gruesa a través de una cámara con un dispositivo de bombeo con alta presión), y los ultrasonidos de alta potencia, utilizando cuernos de ultrasonidos (Peshkovsky y Bystryak, 2014). La emulsión con ultrasonidos en continuo de sistemas aceite/agua ha obtenido resultados comparables a los homogenizadores de alta presión (Behrend y Schubert, 2000; Jafari *et al.*, 2006, 2007 y 2008) por lo que muestran un gran interés, aunque a día de hoy su uso no est  muy extendido a nivel industrial, centrándose su aplicación a escala de laboratorio. Para aplicaciones en laboratorio e industriales, en la producción de nanoemulsiones, la microfluidización a diferencia de la ultrasonicación produce emulsiones con distribuciones de tamaño más estrechos y con un menor efecto térmico. Por ello, la microfluidización cada vez recibe más atención en tecnología de alimentos. Sin embargo, existe poca información sobre el efecto de las condiciones de procesamiento

para producir nanoemulsiones por microfluidización, además los equipos son costosos, y de difícil limpieza (Barbar *et al.*, 2013; Maa y Hsu, 1999; Yang *et al.*, 2012).

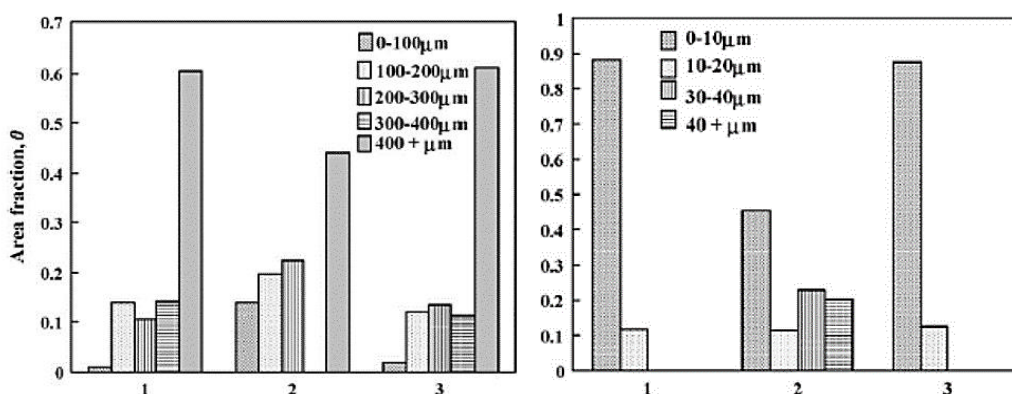
Existe un mecanismo de acción de la capacidad emulsionante de los ultrasonidos, propuesto por Li y Fogler (1978a y 1978b) y posteriormente corroborado mediante observación con fotografía de alta velocidad por Cucheval y Chow (2008), que está ampliamente aceptado. Según este mecanismo, los ultrasonidos actuarían en dos pasos: en primer lugar, las ondas ultrasónicas producirían la inestabilidad de la interfase, provocando la eyección de gotas grandes de aceite hacia la fase acuosa; después, la cavitación transitoria, capaz de originar microcorrientes y fuerzas de cizalla, rompería las gotas grandes de aceite en gotas más pequeñas, reduciendo el tamaño de las partículas (Canselier *et al.*, 2002; Leong *et al.*, 2017; Thomson y Doraiswamy, 1999). La naturaleza de las fuerzas, hidrodinámicas y fisicoquímicas, implicadas en la emulsión con ultrasonidos es la misma que en otros procesos emulsionantes. Estas fuerzas pueden resumirse en el número de Weber, que expresa la ratio entre las fuerzas dinámicas y la tensión superficial de las gotas (Gaikwad y Pandit, 2008).

Gran parte de los trabajos sobre la utilización de los ultrasonidos en la producción de emulsiones aceite/agua, suelen comparar los resultados con la agitación mecánica que se considera el sistema de referencia para la preparación de emulsiones. Así, Abismaïl *et al.* (1999), utilizando un modelo aceite/agua (keroseno/agua de fracción de aceite,  $\phi = 0,25$ ) para comparar las características de emulsiones generadas mediante agitación mecánica con Ultraturrax (10000 rpm, 170 W) y mediante un cuerno de ultrasonidos (20 kHz, 130 W), observaron que, tras 30 s de emulsión, el tamaño de diámetro  $d_{32}$  (diámetro de la partícula de superficie media) fue 3 veces menor con ultrasonidos que con agitación (Fig. 7.1). Además, las emulsiones preparadas con ultrasonidos resultaron menos polidispersas y más estables.



**Figura 7.1.** Diámetro  $d_{32}$  ( $\mu\text{m}$ ) en función del tiempo (s) de procesado para emulsiones aceite en agua ( $\phi=0,25$ ) preparadas mediante agitación mecánica (MA, 170 W) y con ultrasonidos (US, 130 W) (Abisma il *et al.*,1999)

Resultados similares fueron obtenidos por Freitas *et al.* (2006) utilizando aceite de oliva y agua. Ramachandran *et al.* (2006) prepararon emulsiones de aceite de palma en agua, para un posterior estudio enzimático, mediante agitación con turbina a 1000 rpm durante 5 min y con un cuerno de ultrasonidos durante 1 min (24 kHz, 175 W). Según los resultados, cuando se utilizaban ultrasonidos, el área media de la interfase generada fue 67 veces mayor y la distribución del tamaño de partícula más estrecha (0,82-44,6  $\mu\text{m}$ ) que con agitación (8,1-610  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 7.2).



**Figura 7.2.** Distribución del tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de emulsiones de aceite de palma en agua (20 % v/v) producidas: a) mediante agitación mecánica (1000 rpm, 5 min) y b) mediante ultrasonidos, para 1, 2 y 3 ciclos de procesado.

Cucheval y Chow (2008) estudiaron la emulsión de un sistema aceite/agua (5 % de aceite de soja, 1 % Tween80) usando una sonda de ultrasonidos de 20 kHz a tres potencias distintas: 18, 30 y 47 W. El tamaño de partícula, expresado como el diámetro de partícula de volumen medio,  $D_{43}$ , disminuyó con el tiempo de procesado más rápidamente cuando la potencia aplicada fue mayor. También detectaron un tamaño

mínimo de partícula que se alcanzó a los 5 min de emulsión, independientemente de la potencia ultrasónica.

En resumen, de los estudios existentes en la literatura sobre el uso de los ultrasonidos para preparar emulsiones se concluye que existe un umbral de potencia ultrasónica para que comience a producirse la emulsión y que este umbral de cavitación es mayor cuanto más viscoso es el sistema; por otro lado, la estabilidad de las emulsiones mejora con la potencia ultrasónica suministrada al sistema debido a que el tamaño de partícula disminuye y la proporción de fase dispersa emulsionada aumenta (Gaikwad y Pandit, 2008; Manconsky y Milling, 2011). Comparado con una agitación mecánica, los ultrasonidos permiten por tanto obtener emulsiones con un menor tamaño de gotas, lo que las hace más estables, requiriendo una menor adición de emulsionantes necesarios para la estabilización de las emulsiones.

Si bien son numerosos los trabajos sobre el uso de los ultrasonidos como sistema emulsionante para aplicaciones a distintos niveles en la industria alimentaria, no se han encontrado estudios publicados sobre las potenciales aplicaciones de esta tecnología a escala doméstica. Esta aplicación resultaría de gran interés ya que las potencias ultrasónicas requeridas serán menores que para aplicaciones industriales por los menores volúmenes de trabajo. En esta línea, los resultados deberían ser comparados con sistemas domésticos de agitación mecánica, como la batidora, utilizando como referencia una emulsión comúnmente preparada como es la mayonesa.

La mayonesa es una de las salsas más utilizadas como acompañamiento de muchos platos. Es definida como un alimento semi-sólido preparado con aceite de origen vegetal (al menos con un 65 % de contenido de aceite), vinagre o zumo de limón como agente acidificante, yema de huevo o huevo entero como agente emulsionante y, opcionalmente, sal, endulzantes y especias (FDA, 21CFR169.140). El color de la mayonesa es crema o amarillo pálido. En las mayonesas y en general en las emulsiones aceite/agua, el valor de la coordenada de claridad,  $L^*$ , es mayor cuanto más pequeñas son las partículas de la fase dispersa y cuanto más concentrada esté (Chantrapornchai *et al.*, 1998). En lo referente a su textura puede variar entre la de una crema a la de un gel más compacto. Dicha viscosidad depende en gran medida de la cantidad de fase dispersa de forma que incrementa al hacerlo esta. El contenido en aceite también contribuye a diversos atributos sensoriales, como la viscosidad, cohesividad, cremosidad y lubricidad, así como el

aspecto brillante y el sabor, contribuyendo, además, a la solubilización de los nutrientes lipofílicos (Ma y Boye, 2013).

Debido a una mayor concienciación del impacto del estilo de vida en la salud, existe una tendencia de demanda de productos alimenticios con un menor contenido en grasas, colesterol y aditivos por parte de los consumidores (Nikzade *et al.*, 2012; Ma y Boye, 2013). Sin embargo, con frecuencia, reducir el contenido en grasa de los alimentos supone un detrimento para la calidad sensorial, lo que afecta especialmente a un producto como es la mayonesa. En la industria alimentaria, se emplean distintas estrategias para paliar esta pérdida de calidad y obtener productos bajos en grasa sensorialmente aceptables y lo más parecidos posible al correspondiente producto no desgrasado. Para ello, se generan emulsiones múltiples, emulsiones con aire, con partículas de hidrogel, multicapa o *microclusters* (Chung y McClements, 2014). Las emulsiones múltiples, fundamentalmente agua/aceite/agua o aceite/agua/aceite, implican un tamaño de partícula relativamente grande, por lo que tienen mayor tendencia a la coalescencia, floculación y formación de crema. Para evitarlo y estabilizar la emulsión, se suele requerir de grandes cantidades de surfactante (Leong *et al.* 2017). En las emulsiones con aire, parte del aceite es remplazado por burbujas de aire estabilizadas mediante un recubrimiento proteico. Proteínas ricas en cisteína, como las de la yema de huevo, han sido empleadas para producir emulsiones con burbujas de aire mediante ultrasonidos (Tchuenbou-Magaia y Cox, 2011). Patist y Bates (2008) prepararon emulsiones de mayonesa con ultrasonidos y obtuvieron un color de emulsión más claro, lo que reflejó el menor tamaño de partícula, que con agitación mecánica. Es preciso tener en cuenta que algunos autores han hallado presencia de sabores no deseables y un incremento en el índice de peróxidos debido a la oxidación lipídica causada por reacciones sonoquímicas (Chemat *et al.*, 2004a; Chemat *et al.*, 2004b; Jahouach-Rabai *et al.*, 2008). Sin embargo, en estas investigaciones, los tratamientos de ultrasonidos fueron aplicados a densidades de potencias ultrasónicas bastante altas (4,5 kW/l, 1,5 kW/l y 7,5 kW/l, respectivamente) y de forma directa con cuernos de ultrasonidos. Es posible que reduciendo la potencia ultrasónica puedan obtenerse resultados similares en cuanto a tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula y estabilidad de la emulsión, evitando la degradación lipídica.

Según estos resultados, ser a de interés el uso de los ultrasonidos como método para preparar emulsiones de alimentos con una mejor textura y posiblemente con un menor contenido en aceite o grasa, no solo a escala doméstica sino también a nivel

industrial. Por otro lado, y aunque existen, como ya se ha mencionado, numerosos trabajos en la literatura acerca de la capacidad emulsionante de los ultrasonidos en sistemas aceite/agua frente a la agitación mecánica, apenas hay estudios que utilicen ambos métodos de forma simultánea en alimentos. Por tanto, el objetivo principal de esta investigación fue evaluar el potencial de los ultrasonidos aplicados por sí solos o en aplicación simultánea con una agitación mecánica para la preparación de emulsiones aceite/agua, haciendo un especial hincapié en la preparación de mayonesa. A fines comparativos, las emulsiones preparadas por estos sistemas se caracterizarán y compararán con las obtenidas únicamente mediante agitación mecánica, proceso habitualmente usado en el ámbito doméstico.

### **7.2. Material y métodos**

#### *7.2.1. Matrices utilizadas*

Se estudiaron las propiedades emulsionantes de varios tipos de emulsiones:

- a) Agua (50 ml) y aceite de girasol (50 ml).
- b) Disolución de huevo al 5% en agua (50 ml) y aceite de girasol (50 ml), según el método llevado a cabo en la Tesis Doctoral de Monfort (2012) que se detalla más adelante.
- c) Mayonesa: preparada con un huevo ( $72 \pm 0,3$  g) y 200 ml aceite de girasol, que fue el volumen de aceite más adecuado para obtener una mayonesa de una alta consistencia, según estudios previos (datos no mostrados). Todos los ingredientes se adquirieron en un supermercado local.

#### *7.2.2. Equipamiento empleado para la preparación de las emulsiones*

En este estudio, se compararon tres procesos distintos: agitación mecánica, emulsión mediante ultrasonidos y un tercer método combinado de agitación mecánica y ultrasonidos. La agitación mecánica se llevó a cabo empleando una batidora de tipo doméstico Bosch Powermaxx (750W) (Fig. 7.3 a) y, cuando se estudió la influencia de la velocidad de batido, una batidora Bapi 600 W (Taurus, España) con 10 velocidades (Fig. 7.3 b). Los ultrasonidos se aplicaron de dos modos distintos: directamente, en la emulsión mediante ultrasonidos, utilizando una sonda o cuerno de ultrasonidos Branson de 20 kHz



de frecuencia y 450 W de potencia (Emerson, EE. UU.) (Figura 7.3 c) e, indirectamente, en el proceso combinado, con un baño comercial de ultrasonidos (Elma, Alemania) empleado frecuencias de 35 y 130 kHz y varias amplitudes desde 0 al 100 % de amplitud (140 W – 4 transductores de 35 W cada uno) (Fig. 7.3 d). Para el proceso combinado de ultrasonidos y batido, los ingredientes utilizados para hacer la emulsión, agua/aceite/huevo o la mayonesa, se dispusieron en un vaso de batidora que se colocó en el baño de ultrasonidos y en el que se introducía la batidora. Se prepararon las emulsiones funcionando ambos equipos al mismo tiempo.



**Figura 7.3.** Batidora (BOSH Powermaxx 750W) (A); batidora (Taurus Bapi 600W) (B); cuerno de sonicación 450 W (Branson) (C), baño de ultrasonidos (ELMA 35-130 kHz, 4x35W) (D).

### 7.2.3. Metodología analítica

#### 7.2.3.1. Capacidad emulsionante

La capacidad emulsionante se evaluó según el método llevado a cabo en la Tesis Doctoral de Monfort (2012), el cual es una adaptación del método descrito por Sathe *et al.* (1981) y Zhao *et al.* (2007). Para ello, se preparó una emulsión con 50 ml de aceite de girasol y 50 ml de una disolución de huevo líquido al 5% en agua destilada, bien con aplicación de ultrasonidos, bien mediante agitación con paletas (modelo RZR1, Geildolph Instruments, Schwabach, Alemania) (Fig. 7.4) durante 5 min a una velocidad de 280 r.p.m. El volumen de emulsión se dividió en tres tubos de centrífuga que se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 90 min, tiempo tras el cual se midió el volumen de la capa de emulsión formada.

La capacidad emulsionante (% *CEM*) se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ CEM} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 7.1}$$

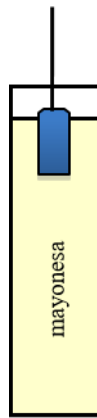
donde  $V_2$  es el volumen de la capa de emulsión formada y  $V_1$  es el volumen inicial en el tubo de centrífuga.



**Figura 7.4.** Agitador de paletas (modelo RZR1, Geildolph Instruments, Schwabach, Alemania)

#### 7.2.3.2. Viscosidad

La determinación de la viscosidad de la mayonesa se llevó a cabo mediante un test de viscosidad relativa con un viscosímetro que consiste en un vástago cilíndrico de acero inoxidable de 5 cm de longitud y 1 cm de diámetro (Fig. 7.5). Éste se sumergía en una probeta graduada de 100 ml que contenía la muestra y se determinaba el tiempo necesario para que el vástago recorriese una distancia de 10 ml. Este tiempo era directamente proporcional a la viscosidad de la mayonesa. Se realizaron al menos 3 réplicas por muestra con 10 determinaciones en cada caso. Estos resultados se confirmaron con medidas reológicas como se indica a continuación.



**Figura 7.5.** Viscosímetro consistente en un vástago de acero inoxidable.

### 7.2.3.3. Reología

La caracterización reológica de las emulsiones se realizó con un reómetro MCR 301 (Anton Paar Physics, Austria) equipado con el software Rheoplus 32 V3.4, usando geometría plato/plato y una sonda PP50 (50 mm, 1mm). Se llevó a cabo un test de curva de flujo, a 25  C y se midió la viscosidad aparente,  $\eta$  (Pa.s), con la variación de la velocidad de deformación (*shear rate*) desde 0,1 hasta 140 s<sup>-1</sup> al ser la mayonesa un fluido pseudoplástico (su viscosidad disminuye con la velocidad de deformación). Es decir, fue necesario realizar una curva de flujo ya que no era posible determinar su viscosidad a un *shear rate* constante, como sucede con los fluidos newtonianos. Una vez obtenida la curva de flujo para cada una de las muestras, se eligió un valor de *shear rate* intermedio (70 s<sup>-1</sup>) y se determinó la viscosidad en ese punto con el fin comparar la viscosidad entre diferentes muestras. Los tests se llevaron a cabo por triplicado.

### 7.2.3.4.  ndice de peróxido

El grado de oxidación lipídica de las mayonesas se determinó mediante el método del índice de peróxido (PV) RE: CEE 2568/91. Se diluyeron 2 g de mayonesa en 10 ml de cloroformo (Merk, Alemania). Posteriormente, se añadieron 15 ml de ácido acético glacial y 1 ml de una disolución saturada de yoduro de potasio (Merk, Alemania). Las muestras se agitaron manualmente durante 1 min y se dejaron en oscuridad a 20   1  C, 5 min. Después, se adicionaron 75 ml de agua destilada y una vez homogeneizada la muestra, se valor  con una disolución de tiosulfato de sodio (0,01 N), usando como indicador almidón (10 g/l). El  ndice de peróxido (PV), en miliequivalentes de oxígeno activo por kg, se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$PV = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{P} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

donde V, es el volumen final en ml de la muestra valorada, N, es la concentración de la disolución de tiosulfato y P, el peso inicial (g) de la muestra. La determinación se llevó a cabo por triplicado.

### 7.2.3.5. Estudio de la microestructura de las emulsiones

Las mayonesas preparadas por distintos procedimientos se diluyeron en agua destilada (50 % v/v) y se depositó una gota sobre un portaobjeto y se cubrió extendiéndola. Inmediatamente, se observó la estructura de las emulsiones al microscopio

de luz polarizada Eclipse E400 (Nikon, Japón). Utilizando una cámara digital (Nikon, Japón), se tomaron micrografías de las muestras con ayuda del programa Zen 2012 (Carl Zeiss Microscopy, Alemania).

### 7.2.3.6. Medida del tamaño de partícula

Para llevar a cabo el análisis, debido a la naturaleza de la muestra, fue preciso diluir todas las mayonesas preparadas por los distintos métodos previamente con agua destilada hasta 100 ppm. Las propiedades ópticas se definieron como índice de refracción, 1,46 y absorción, 0,00. El tamaño de partícula, expresado como diámetro del volumen medio ( $D_{43}$ ), se midió mediante dispersión láser con Mastersizer 2600 (Malvern, Reino Unido). También se determinó la distribución del tamaño de las partículas, representada como concentración (% v/v) por rango de tamaño. Estos análisis fueron realizados por el Laboratorio de Investigación en Fluidodinámica y Tecnologías de la Combustión – LIFTEC – del CSIC/Universidad de Zaragoza.

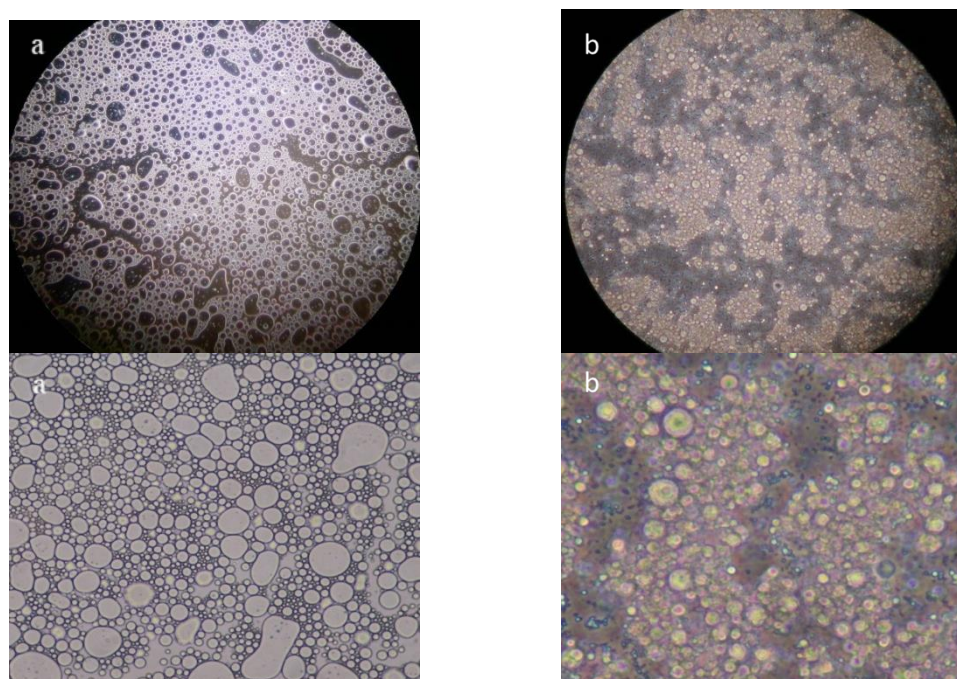
## 7.3. Resultados y discusión

La capacidad emulsionante de los ultrasonidos es bien conocida y ha sido estudiada su aplicación a la preparación de emulsiones aceite/agua, sin y con agentes emulsionantes, obteniendo menores tamaños de partícula y distribuciones más estrechas que con la agitación mecánica, como se trató en el apartado de Introducción (Abismaïl *et al.*, 1999; Cuheval y Chow, 2008; Freitas *et al.*, 2006; Ramachandran *et al.*, 2006). Sin embargo, no existen datos sobre la capacidad emulsionante de los ultrasonidos cuando se aplican de forma simultánea a una agitación mecánica como la que se consigue con un batido. Es por ello que este fue el objetivo de este trabajo. Previamente a investigar este proceso, se llevaron a cabo unas pruebas iniciales preparando emulsiones de aceite en agua mediante la aplicación directa de ultrasonidos utilizando una sonda de ultrasonidos para así evaluar la capacidad emulsionante de los ultrasonidos descrita en la literatura.

En una primera parte de la investigación, se evaluó el efecto de los ultrasonidos a diferentes amplitudes (5, 10, 50 y 100%), tiempos de sonicación (1 – 5 min) y diámetro del cuerno (1 y 3 cm), utilizando como matriz agua y aceite de girasol (50 % v/v). En ninguna de las condiciones investigadas, se pudo formar una emulsión de aceite en agua. En las muestras obtenidas con ultrasonidos, se observaron dos fases: aceite en la

superficie y una “pseudoemulsi n” de agua en aceite en la zona inferior, donde se apreciaban gotas de aceite macroscópicas. Además de no conseguir formar una emulsión, los ultrasonidos produjeron un notable incremento de la temperatura y las muestras obtenidas de este modo presentaban olor a rancio. Por el contrario, la utilización de una batidora convencional permitió obtener emulsiones adecuadas de aceite en agua tras 1 minuto a la máxima velocidad de batido.

Se tomaron muestras de aquellas regiones de “pseudoemulsi n” obtenidas con ultrasonidos y se observaron al microscopio las emulsiones preparadas con los dos sistemas, batidora y cuerno de ultrasonidos. Las emulsiones obtenidas con ultrasonidos presentaron gotas de tamaño más pequeño que las obtenidas con batidora (Fig. 7.6 a y b), lo que podría indicar que los ultrasonidos homogeneizan en lugar de emulsionar. Este hecho podría deberse a un problema de estabilidad debido al pequeño tamaño de las gotas y a la inexistencia de un agente emulsionante. Por lo que el siguiente estudio se realizó adicionando huevo.



**Figura 7.6.** Micrografías de emulsiones de aceite en agua preparadas durante 1 minuto con batidora (a) y con cuerno de ultrasonidos (b).

En una segunda parte del estudio, se empleó como matriz 50 ml una disolución de huevo al 5 % (v/v) en agua y 50 ml de aceite de girasol (aceite/agua/huevo). La adición

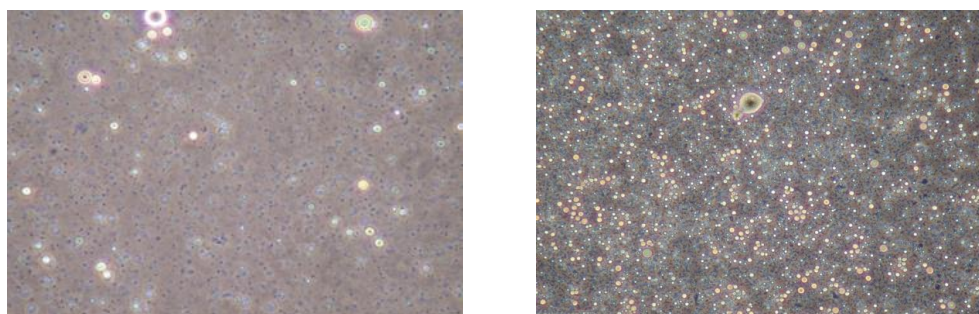
de huevo como agente emulsionante permitió obtener emulsiones con el cuerno de ultrasonidos, pero tras tiempos muy prolongados (más de 5 minutos), produciéndose un gran calentamiento de la muestra y la aparición de olores anómalos (a oxidado).

Con el fin de conocer el motivo de la dificultad de formar emulsiones mediante US, se investigó dónde tenía lugar la cavitación. Para ello, se aplicaron tratamientos con el cuerno de ultrasonidos sobre la mezcla aceite-agua y únicamente sobre el aceite (Fig. 7.7 a y b). En la Figura 7.7 a, se observa una gran agitación, pero sin llegar a producirse el mezclado de las fases. La cavitación era muy intensa y donde tenía lugar, homogenizaba en vez de emulsionar; para que se forme una emulsión, es necesario un efecto de mezclado que no se conseguía con la cavitación. En la Figura 7.7 b, se aprecia la formación de burbujas en el agua que contiene el aceite, por lo tanto, la cavitación parece que se producía en la fase acuosa y no en el aceite. Este hecho indicaría que cuando se produce la cavitación, si hay aceite, homogeneiza, lo que justificaría que no se formara emulsión.



**Figura 7.7.** Preparación de una emulsión de agua en aceite mediante el cuerno de ultrasonidos(a) y la aplicación de ultrasonidos sobre aceite (b).

Debido a que la aplicación directa de los ultrasonidos resultó demasiado intensa, se evaluó el efecto de los ultrasonidos aplicados de modo indirecto utilizando el baño de ultrasonidos a varias frecuencias (35 y 130 kHz) y varias amplitudes o potencias ultrasónicas (10-100%). La hipótesis de utilizar ultrasonidos de forma indirecta era que, al ser tratamientos menos intensos, podrían no llegar a producir homogeneización y sí provocar la inestabilidad de las fases, iniciando la formación de la emulsión. Sin embargo, este hecho no tuvo lugar y, en este caso, tampoco se consiguió formar una emulsión adecuada, tal y como se observa en la Figura 7.8.



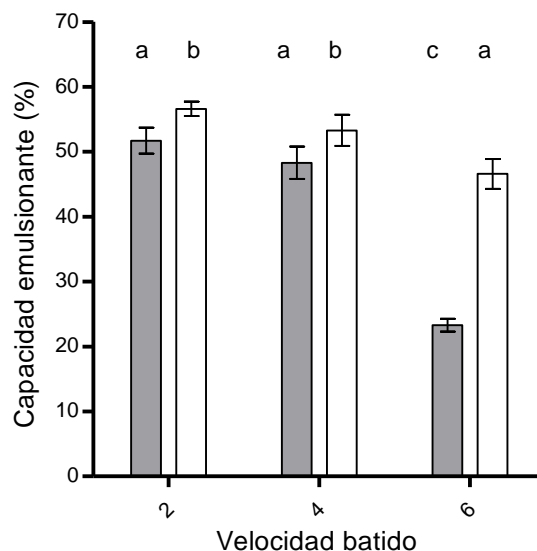
**Figura 7.8.** Observación al microscopio de emulsiones de aceite/agua/huevo preparadas durante 1 minuto con baño de ultrasonidos (a) y con el cuerno de ultrasonidos(b).

Según estos resultados, la cavitación producida por la aplicación directa con la sonda de ultrasonidos, incluso a la menor amplitud, resultó demasiado intensa. Se observó una homogeneización más que la formación de emulsiones, así como calentamiento e incluso olor a rancidez. Por otro lado, la cavitación producida por el baño de ultrasonidos resultó insuficiente para producir efecto mezcla, necesario para la formación de la emulsión. Por todo ello, parecía claro que, para obtener emulsiones adecuadas sin llegar a homogeneizar, ser a necesario el uso de ultrasonidos de forma indirecta combinando con el efecto mezcla de las fases conseguido con la batidora.

Con el objetivo de comprobar esta hipótesis, se prepararon emulsiones aceite/agua/huevo preparadas mediante batido (B) o batido y ultrasonidos (B+US) a distintas velocidades de batido. A fin de evaluar el efecto del proceso, se determinó la capacidad emulsionante de las emulsiones obtenidas por ambos procedimientos. Así, la Figura 7.9 muestra la influencia de la velocidad de batido en la capacidad emulsionante de emulsiones de huevo al 5 % en agua y aceite, preparadas por ambos métodos. Como se observa, a velocidades menores de batido (2 y 4), la capacidad emulsionante de las emulsiones obtenidas con B+US fue un 10% superior a la de las preparadas únicamente por agitación. Mientras que, a la velocidad máxima estudiada, el proceso B+US permitió mejorar en un 100% la capacidad emulsionante. No se aplicaron velocidades de agitación superiores a 6 ya que se formaba espuma que dificultaba la evaluación de esta propiedad. Estos resultados demostrar an la hipótesis planteada de que los ultrasonidos mejorar an la capacidad emulsionante del batido, especialmente a mayor velocidad de agitación. Sin embargo, la capacidad emulsionante en la emulsión modelo utilizada se redujo al aumentar la velocidad de batido. Una posible explicación a este hecho es que a velocidades altas de batido puede ocurrir el denominado efecto de “sobre-procesado”.



Cuando se aplican velocidades de deformación elevadas, las gotas de la emulsión pueden llegar a coalescer y se desestabiliza la emulsión (Jafari *et al*, 2006; Kentish *et al.*, 2008). En este caso, cuando se aplicaron los ultrasonidos se evitó el sobre-procesado y permitió obtener una emulsión estable.

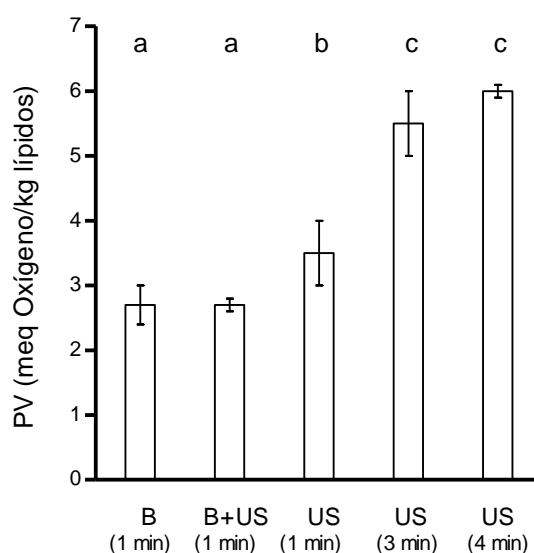


**Figura 7.9.** Capacidad emulsionante de emulsiones de aceite-agua-huevo preparadas mediante batido (■) o mediante batido y US (en baño de US a 35 kHz) (□) durante 1 minuto a diferentes velocidades (con agitador de paletas). Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Una vez demostrado el efecto combinado de los ultrasonidos y batido en la formación de emulsiones en una emulsión modelo, en una segunda parte de este estudio se confirmó dicho efecto en la preparación de una emulsión alimentaria común, la mayonesa. Previamente a realizar esta investigación, fue necesario definir las condiciones óptimas (cantidad de aceite y huevo, velocidad y tiempo de batido, potencia y amplitud ultrasónica, etc.) para la obtención de mayonesas mediante el uso de batidora y batidora en combinación con baño de ultrasonidos. En este punto, también se hizo una comparativa con la capacidad emulsionante de los ultrasonidos por sí solos, utilizando el cuerno de ultrasonidos. Como en el caso de la emulsión anterior, el cuerno de ultrasonidos no fue adecuado para la obtención de mayonesas, ya que fueron necesarios tiempos de batido mucho más prolongados (más de 5 minutos) y unas 8 veces superiores que con la batidora (datos no mostrados). El largo tiempo de sonicación provocaba un calentamiento excesivo de la muestra y la aparición de intensos olores a rancio, lo que indicaba una posible oxidación lipídica. Con el fin de cuantificar este efecto, la Figura 7.10 muestra el



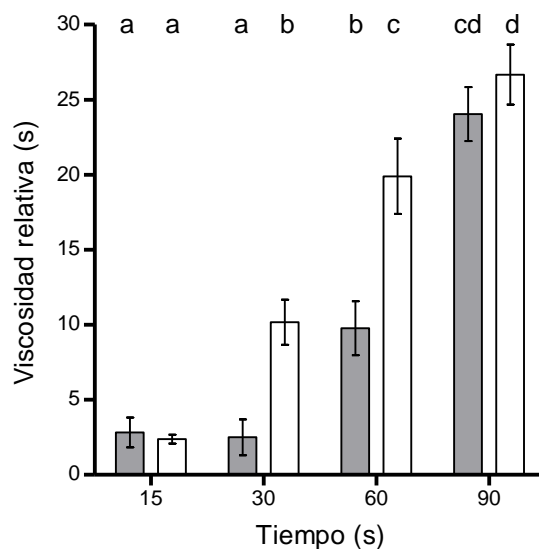
 ndice de peróxidos (PV) de mayonesas preparadas tras 1 minuto de batido (B), batido y ultrasonidos aplicados en un baño ultrasónico (B+US) y mediante la aplicación directa con sonda de ultrasonidos (US) durante distintos tiempos (1, 3 y 4 minutos). Como se observa, la aplicación directa de ultrasonidos tras 1 minuto produjo mayores niveles de oxidación que los dos otros procesos, sin haberse generado la emulsión. La prolongación del tiempo para preparar la mayonesa incrementó notablemente la oxidación de la misma, aumentando los valores de PV entre un 30 y un 130% respecto a la mayonesa B. Por esta razón, se decidió descartar la emulsión mediante cuerno de ultrasonidos en lo sucesivo. Por el contrario, las mayonesas B+US mostraron valores similares de índice de peróxidos a las elaboradas mediante batido y además no se detectó sensorialmente desarrollo de olores no deseables, indicadores de oxidación (datos no mostrados). Por lo tanto, la oxidación lipídica parece estar relacionada con la aplicación directa de los ultrasonidos a la muestra mediante sonda o cuerno de ultrasonidos, además de la potencia o intensidad ultrasónica aplicada. Otros autores también han descrito el desarrollo de aromas y sabores no deseables asociados a la oxidación lipídica debido a la aplicación directa de ultrasonidos en la preparación de emulsiones (Chemat *et al.*, 2004a, 2004b; Jahouach-Rabai *et al.*, 2008).



**Figura 7.10.**  ndice de peróxido (PV), expresado en meq de oxígeno/kg de lípidos, de las mayonesas elaboradas mediante batido (B), batido y aplicación simultánea de ultrasonidos (B+US) y aplicación directa con cuerno de ultrasonidos (US) durante 1, 3 y 4 min. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

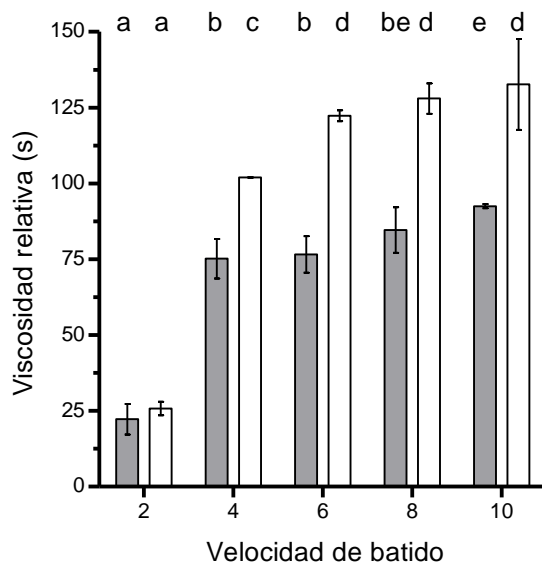
Según estos estudios preliminares, la combinación de batidora y aplicación indirecta de ultrasonidos permitió obtener mayonesas similares a las preparadas con la batidora, incluso en menos tiempo de batido. Además, aparentemente, las mayonesas obtenidas con B+US presentaban una mayor consistencia que las obtenidas mediante B. Esta circunstancia hizo que se investigase y caracterizase con mayor detalle las mayonesas preparadas con el proceso combinado de batido y ultrasonidos y se comparan con las obtenidas con el proceso tradicional utilizando la batidora. Para dicha caracterización, se estudió la viscosidad de mayonesas preparadas por ambos procedimientos con distintos tiempos y velocidades de batido, así como las distribuciones del tamaño de partícula ( $D_{43}$ ) de dichas mayonesas.

La Figura 7.11 muestra la viscosidad relativa de las mayonesas preparadas mediante B y B+US tras distintos tiempos de preparación. Como se observa, el proceso combinado de agitación mecánica y aplicación indirecta de ultrasonidos obtuvo mayonesas con una viscosidad relativa superior a la preparada únicamente con batidora. Por ejemplo, tras 60 s de procesado, la viscosidad relativa de la mayonesa resultó un 104 % superior al aplicar ultrasonidos de forma indirecta durante el batido. Por otro lado, para obtener una mayonesa con la misma viscosidad, se requería menos tiempo de batido (tiempo de hasta 1,5 minutos) con el proceso B+US. Así, para generar una emulsión de viscosidad relativa de 10 s, el proceso tradicional mediante batido requirió 60 s de preparación, mientras que el método combinado redujo el tiempo de elaboración a la mitad. Este menor tiempo de preparación podría suponer además un ahorro energético del proceso haciéndolo más eficiente. Por ejemplo, con los equipos empleados, si se compara una mayonesa obtenida tras 60 segundos de batido con la batidora de 750 W, con otra de igual viscosidad preparada en 30 segundos con un baño de ultrasonidos de 50W y batidora simultáneamente, se conseguiría una reducción del 47% del consumo energético (0,0315 kW·h del proceso conjunto frente a los 0,067 kW·h con batidora).



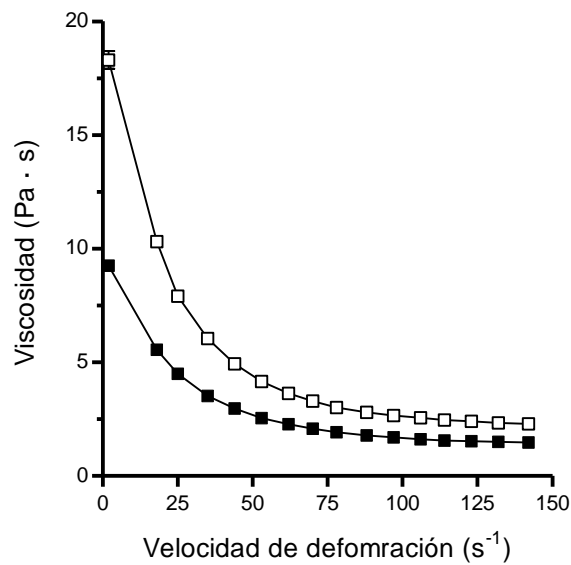
**Figura 7.11.** Viscosidad relativa de las mayonaises elaboradas únicamente por batido (■) o por aplicación simultánea de batido y ultrasonidos (baño de US a 35 kHz) (□) tras diferentes tiempos de batido. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Con el fin de evaluar el efecto de la velocidad de batido en la formación de la mayonesa como se había visto en la emulsión modelo, se realizó un estudio similar al anterior, pero a diferentes velocidades de batido y para un tiempo de batido constante de un minuto. La Figura 7.12 muestra la viscosidad relativa de mayonaises preparadas a distintas velocidades de batido con el proceso B y B+US. Como se observa y con la excepción de la velocidad 2, la más baja de la batidora, en la que la viscosidad fue muy similar entre las mayonaises B y B+US, la viscosidad de la mayonesa B+US fue superior a la preparada sólo con B para todas las velocidades de batido. Según estos resultados, habr a un umbral de velocidad de agitación por debajo del cual las gotas de aceite resultar an demasiado grandes y ser a necesario prolongar el tiempo de procesado para disminuir el tamaño de partícula. Con velocidades de batido de 4 a 10, la viscosidad resultó significativamente superior ( $p < 0,05$ ) al aplicar ultrasonidos, llegando hasta un incremento del 60 % a velocidad 6 respecto a la mayonesa B.



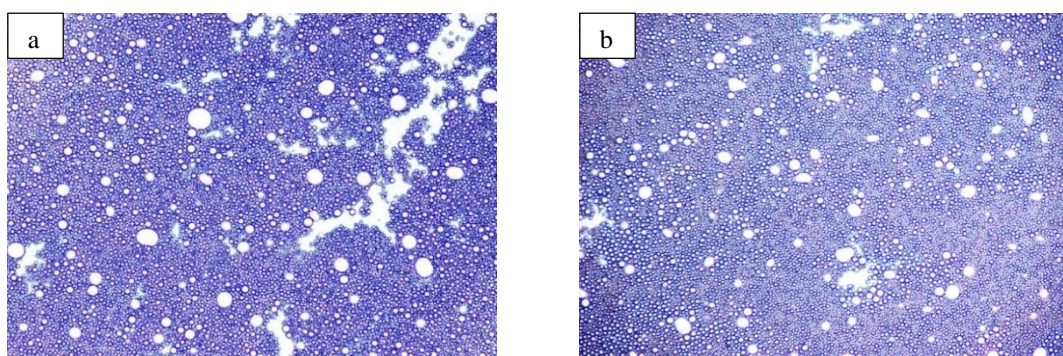
**Figura 7.12.** Viscosidad relativa de las mayonesas elaboradas únicamente por batido (■) o por aplicación simultánea de US (baño de US a 35 kHz) y batido (□) a diferentes velocidades (batidora Taurus Bapi 600W, tiempo de batido: 1 min.). Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Además de las medidas relativas de viscosidad obtenidas en este estudio, se determinaron los valores reales de viscosidad con el reómetro. Para el análisis reológico, se prepararon mayonesas B y B+US (35 kHz; 50W) a velocidad de batido 6, durante un minuto de procesado en ambos casos. La Figura 7.13 muestra, a modo de ejemplo, la curva de flujo (viscosidad de la mayonesa en Pa·s) frente a la velocidad de deformación o *shear rate* obtenida a 25°C de una mayonesa B y otra B+US. Debido a que la mayonesa es un fluido pseudoplástico, la viscosidad disminuyó con la velocidad de deformación, como se puede observar en las curvas de flujo. Debido a ello, se eligió un valor de velocidad de deformación intermedio,  $70 \text{ s}^{-1}$ , con el fin de comparar la viscosidad entre las muestras. Para dicha velocidad de deformación, la viscosidad de las emulsiones preparadas mediante B+US resultó un 58 % más alta que para las preparadas de la forma tradicional. Estos resultados confirmaban los observados comparando viscosidades relativas de ambas mayonesas preparadas en condiciones similares.



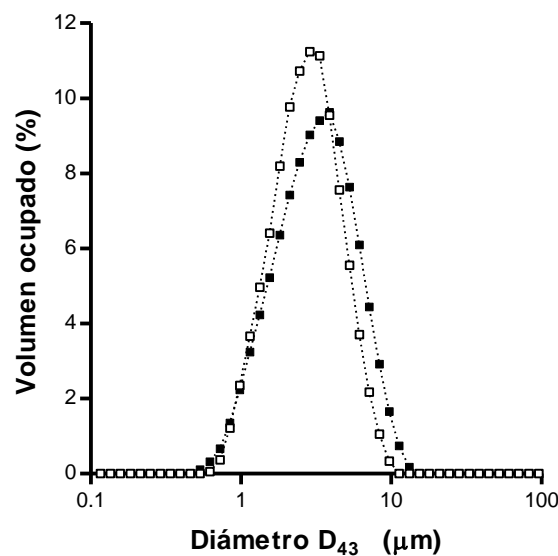
**Figura 7.13.** Curvas de flujo de las mayonesas obtenidas con batidora (■) o por aplicaci3n simultánea de US (35 kHz; 50W) y batido (batidora Taurus Bapi 600W, velocidad de batido 6 y 1 minuto de tiempo de batido) (□) en funci3n de la velocidad de deformaci3n o *shear rate* (s<sup>-1</sup>).

Tras observar el efecto que tenían los ultrasonidos en la reducci3n del tamaño de los gl3bulos grasos de las emulsiones de aceite en agua con un 5% de huevo (Fig. 7.14), se decidi3o hacer un estudio similar en las mayonesas obtenidas con B y B+US. La microestructura de las mayonesas se analiz3o en primer lugar mediante observaci3n al microscopio 3ptico. Además, se obtuvieron micrografías de las emulsiones, mostradas en la Figura X. Las mayonesas B+US presentaron en general menor tamaño y mayor concentraci3n de los gl3bulos grasos que las obtenidas solo mediante batido. Estas características de las emulsiones preparadas en campo ultras3nico explicar an su superior viscosidad a las preparadas con un batido tradicional



**Figura 7.14.** Micrografías de las mayonesas preparadas con los procesos B (a) y B+US (b) durante 1 min (batidora Taurus Bapi 600W, velocidad 6; ultrasonidos 35 kHz y 50W).

Para comprobar estas observaciones microscópicas y cuantificar esas diferencias en la microestructura, el tamaño medio y la concentración de partículas, así como la distribución de tamaños, fueron determinados mediante dispersión láser. La Figura 7.15 muestra el porcentaje de volumen ocupado por las partículas con base en su tamaño medido como el diámetro  $D_{43}$ . Se halló que el diámetro  $D_{43}$ , o diámetro de partícula de volumen medio de la mayonesa, disminuyó de 3,64 a 3,06  $\mu\text{m}$ , es decir una reducción de 19,7 % cuando el batido era asistido con ultrasonidos. Además, la distribución del tamaño de partículas de la mayonesa B+US resultó más estrecha y en un rango de diámetros menor que la de la mayonesa B



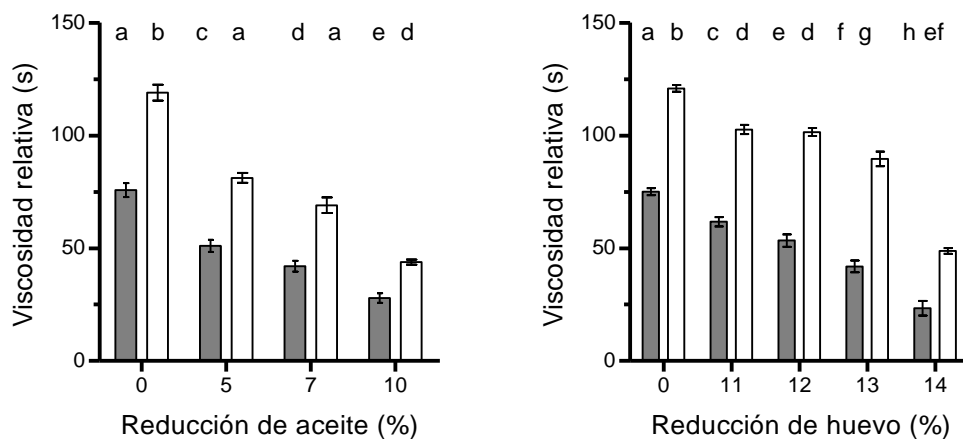
**Figura 7.15.** Distribuciones del tamaño de partícula ( $D_{43}$ ) de las mayonesas preparadas con el proceso B (■) y con el proceso combinado B+US (□) durante 1 min. (batidora Taurus Bapi 600W, velocidad 6; ultrasonidos 35 kHz y 50W).

El menor tamaño medio de partícula y la menor dispersión podrían ser responsables de las diferencias reológicas, concretamente de la mayor viscosidad hallada al aplicar ultrasonidos durante el batido. La agitación mecánica ayudaría al mezclado inicial y facilitaría la formación de gotas grandes de aceite en la fase acuosa, mientras que la cavitación acústica provocaría la ruptura en gotas de menor tamaño que las que se producirían solamente con batido (Canselier *et al.*, 2002; Leong *et al.*, 2017; Thomson y Doraiswamy, 1999). Estos fenómenos tendrían lugar de forma simultánea al combinar los dos métodos, batido y ultrasonidos de forma indirecta. El volumen de fase dispersa, en

---

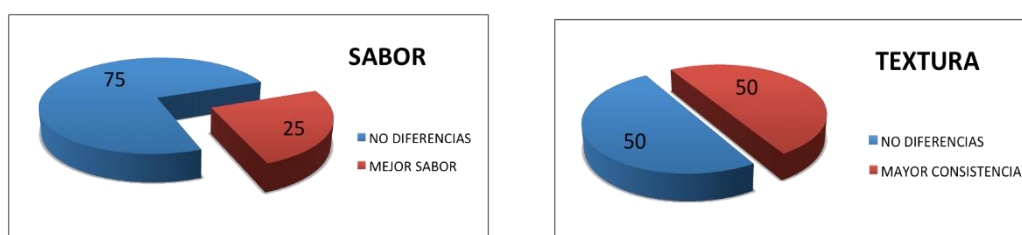
este caso, el contenido de aceite de girasol, contribuye a la viscosidad, cohesividad y cremosidad de la emulsión (Ma y Boye, 2013).

Dado que la aplicación de ultrasonidos incrementó la viscosidad para una misma concentración de aceite, se investigó la posibilidad de preparar una mayonesa mediante batido y ultrasonidos, con un menor contenido en grasa o con un menor contenido en huevo que aquella preparada con batidora, pero de la misma viscosidad. Para ello, se elaboraron mayonesas con 1 min de batido (velocidad 6 con la batidora Taurus Bapi 600W) sin y con aplicación de ultrasonidos, reduciendo el contenido en aceite de girasol, entre un 0 y un 10 %, o de huevo entre un 0 y un 14 %, y se determinó su viscosidad relativa (Fig. 7.16). Si se toma como valor de referencia de viscosidad aquella de la mayonesa elaborada mediante batido, 75,8 s, al aplicar ultrasonidos de forma simultánea, ser a posible reducir el contenido de aceite de girasol hasta en un 7 % manteniendo esa viscosidad (Fig. 7.16 a). De la misma forma, al preparar la mayonesa con B+US, se podría disminuir el contenido de huevo hasta en un 13 % (Fig. 7.16 b). En este caso, no solo la viscosidad no se ver a reducida si no que ser a un 20 % superior a la de referencia. Los efectos de la cavitación acústica, principalmente las fuerzas de cizalla y las microcorrientes lograr an reducir las gotas de aceite a menor tamaño que el batido por sí solo. Así, ser a más fácil obtener emulsiones de tamaño de partícula menor lo que mantendr a la viscosidad aún en condiciones de menor volumen de aceite o contenido de proteínas emulsionantes del huevo. Según estos resultados, el proceso B+US podría permitir obtener una mayonesa con un menor contenido en aceite, menos grasa, o con un menor contenido en colesterol al requerirse menos cantidad de huevo que la preparada mediante batido tradicional, sin perder viscosidad y consistencia.



**Figura 7.16.** Viscosidad relativa en función de la reducción del contenido de aceite (izquierda) y del contenido de huevo (derecha) para las mayonesas preparadas con el proceso B (■) y con el proceso combinado B+US (□), de tratamiento: Baño de US de 35 kHz y 50W; y batidora Taurus Bapi 600W, 1 min. de tiempo de batido y velocidad 6. Las letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Finalmente, si bien se comprobó que la combinación de ultrasonidos y batido no producía un mayor nivel de oxidación que el de las emulsiones obtenidas con batidora (Fig. 7.17), se realizó un estudio preliminar sobre la posible influencia de los tratamientos de ultrasonidos en la aceptación sensorial de los consumidores. Para ello se prepararon mayonesas, utilizando la batidora por sí sola o con el proceso combinado B+US, y se llevó a cabo un análisis hedónico sencillo con 10 catadores no entrenados. Las condiciones de preparación de las mayonesas fueron las mismas que las utilizadas en apartados anteriores: baño de ultrasonidos de 35 kHz y 50W; y batidora Taurus Bapi 600W, 1 min de tiempo de batido y velocidad 6.



**Figura 7.17.** Resultado del análisis hedónico para mayonesas B (azul) y B+US (rojo).

Según los resultados de la prueba, el 25% de los catadores opinó que la mayonesa B+US tenía mejor sabor que la obtenida únicamente por batido, mientras que el 75% restante no observó diferencias en el sabor entre ambos tipos de mayonesas. En cuanto a la textura, el 50% de los catadores detectó una mayonesa de mayor consistencia para la



---

B+US considerándolo como un aspecto positivo del producto. De forma general, según estos resultados, la mayonesa preparada con aceite de girasol utilizando el proceso B+US fue mejor valorada sensorialmente, tanto en textura como en sabor, que la preparada únicamente con la batidora. No obstante, ser a de interés realizar un análisis sensorial más exhaustivo, con catadores entrenados.

#### **7.4. Conclusiones**

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que los ultrasonidos aplicados de forma indirecta en combinación con el batido permitieron obtener, en el mismo tiempo, una mayonesa de mayor viscosidad que la obtenida únicamente con batido. Además, a diferencia de lo que sucedía con su aplicación directa, las mayonesas preparadas con aplicación indirecta de ultrasonidos (B+US) no presentaron mayor índice de peróxidos, indicativo de oxidación lipídica, que las elaboradas mediante batido tradicional. Es más dichas mayonesas fueron mejor valoradas desde un punto de vista sensorial que las preparadas de forma tradicional mediante batido.

Por otro lado, la mayor viscosidad de las mayonesas preparadas por el proceso combinado de ultrasonidos y batido podría estar relacionada con la formación de un mayor número de glóbulos grasos de menor tamaño. Esa mayor viscosidad, permitir a reducir el tiempo de batido a la mitad para conseguir emulsiones de la misma viscosidad, lo que supondr a un menor coste energético (un 47% menos que con el uso de sólo la batidora). Además, gracias a los ultrasonidos, se pudo obtener una mayonesa de la misma viscosidad, pero con menor contenido en aceite o menor contenido en huevo que la preparada con la batidora.



8. Evaluación de la  
capacidad de calentamiento  
de alimentos sólidos  
mediante pulsos eléctricos  
de alto voltaje (PEAV)

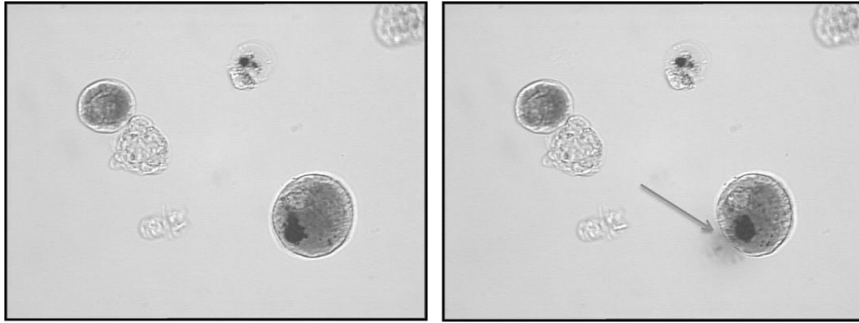


---

## 8.1. Introducción

### 8.1.1. Pulsos eléctricos de alto voltaje

El tratamiento por Pulsos Eléctricos de Alto Voltaje (PEAV) consiste en aplicar a un producto (sólido o líquido) colocado entre dos electrodos, campos eléctricos de alta intensidad (0,5-50 kV/cm) de forma intermitente durante períodos de tiempo del orden de microsegundos (1-100  $\mu$ s) (Zhang *et al.*, 2011). Estos campos eléctricos de alta intensidad inducen un incremento de la conductividad eléctrica y de la permeabilidad de la membrana citoplasmática de las células (Kotnik *et al.*, 2015). Este fenómeno, denominado electroporación, es debido a la formación de poros en las membranas celulares, afecta tanto a los microorganismos, como a las células eucariotas, de los tejidos vegetales o animales. Dependiendo de la intensidad del tratamiento y de las características de la célula, una vez finalizada la aplicación del campo eléctrico, la membrana puede recuperarse y volver a su estado original, denominándose electroporación reversible, o la electroporación puede ser permanente o irreversible, causando la muerte celular (Raso *et al.*, 2016). La electroporación reversible se ha empleado en el campo de la biomedicina en la introducción de genes y fármacos en células diana (Granot y Rubinsky, 2008; Mir *et al.*, 1995) y la irreversible, en extracción de biomoléculas (Sack y Mueller, 2016) y destrucción de tejidos tumorales (Bhatia *et al.*, 2015). En la industria alimentaria, los PEAV presentan tres aplicaciones principales, basadas en la electroporación irreversible: la inactivación de microorganismos, la mejora de procesos de transferencia de masa facilitando la extracción de componentes localizados en el interior de las células y la modificación de la estructura de los alimentos lo que facilita su corte o incluso el pelado (Fig. 8.1) (Raso *et al.*, 2016; Teissié *et al.*, 2002).



**Figura 8.1.** Microfotografía de una célula epitelial de hollejo de uva tinta sin tratar (izquierda) y tratada (derecha) por PEAV, cedida por Knorr y Heinz (2007). La flecha verde indica la formación de un poro en la envoltura celular y la salida del material intracelular al exterior.

### 8.1.2. Mecanismo de acción

Desde hace décadas, es conocido que la aplicación de un campo eléctrico externo en forma de pulsos de corta duración provoca un incremento de la permeabilidad de la membrana celular de las células, tanto procariontas como eucariotas. Este efecto fue descrito por primera vez en células en 1958 (Stampfli, 1958) y en vesículas y bicapas lipídicas en 1974 y 1979, respectivamente (Neumann y Rosenhec, 1972; Shillcock y Seifert, 1998). La membrana plasmática ha sido señalada como estructura diana de los PEAV. A lo largo de estas últimas décadas, se han propuesto diversas teorías para explicar el incremento de permeabilidad de la membrana plasmática sometida a un campo eléctrico, sin embargo, la que actualmente goza de mayor aceptación es la teoría de los poros hidrofílicos. La membrana plasmática consiste principalmente en una bicapa formada por fosfolípidos, que orientan su parte lipofílica hacia el interior y su parte hidrofílica hacia el exterior. De esta forma, el interior hidrófobo de la membrana resulta prácticamente impenetrable para los iones y compuestos polares situados a ambos lados de la misma. Sin embargo, no es una barrera perfecta, ya que iones, moléculas de agua y otras moléculas hidrofílicas pueden filtrarse pasivamente a través de la membrana. La explicación mayoritariamente aceptada para este fenómeno es que se forman poros acuosos espontáneamente, de forma que la difusión resulta energéticamente favorable al no interaccionar los compuestos con los lípidos del interior de la membrana. Según la teoría de los poros hidrofílicos (Glaser *et al.*, 1988; Weaver y Chizmadzhev, 1996), al aplicar un campo eléctrico externo, se induce un potencial a través de la membrana plasmática que reduciría la energía necesaria para la formación de poros hidrofílicos y, en consecuencia, provocaría la aparición de un mayor número de poros y más estables que en ausencia del campo eléctrico. Aunque aún no han sido observados directamente,

se ha comprobado mediante simulación con la técnica de Dinámica Molecular la formación de poros hidrofílicos cuando la membrana plasmática es sometida a un campo eléctrico de suficiente intensidad (Tielman *et al.*, 2003)

### 8.1.3. Los PEAV en la industria alimentaria

Uno de los aspectos que caracterizan a los PEAV, y que ha provocado su interés para la conservación y procesado de alimentos en la industria alimentaria, es que los efectos de estos tratamientos se pueden conseguir sin apenas incrementar la temperatura. Esto es debido a que la energía eléctrica requerida para generar los campos eléctricos de alto voltaje es pequeña al aplicarse los tratamientos en forma de pulsos de muy corta duración. La generación de un de una diferencia de potencial entre los electrodos separados una determinada distancia para generar un campo eléctrico requiere un paso de corriente que provoca el calentamiento del producto por efecto Joule. Este calentamiento viene definido según la siguiente ecuación:

$$W = \int_0^{\infty} k \cdot E_t dt \quad \text{Ecuación 8.1}$$

donde  $k$  es la conductividad eléctrica del medio de tratamiento (S/m),  $E$  es la intensidad del campo eléctrico aplicado (V/m) y  $dt$ , el diferencial del tiempo (s) durante el cual se aplica el campo eléctrico.

En el caso de los PEAV y para las aplicaciones comentadas, los campos eléctricos (0,5 a 50 kV/cm) se aplican en el rango de microsegundos lo que reduce enormemente el calentamiento óhmico. Además, estos pulsos se aplican con frecuencias relativamente bajas (1-100 Hz), permitiendo que parte del calor generado se disipe en la zona de tratamiento a través de los electrodos. La posibilidad de incrementar la permeabilidad de las células sin aumentar significativamente la temperatura del producto es el verdadero atractivo de esta tecnología. Por ejemplo, la electroporación de los microorganismos permite pasteurizar líquidos como zumos de fruta a temperaturas inferiores que las utilizadas en la pasteurización térmica y de este modo preservar las características organolépticas del producto además de conseguir un alimento seguro desde el punto de vista sanitario. También se han empleado los PEAV para mejorar la posterior extracción de compuestos intracelulares de interés. Mediante tratamientos con energías de 1 a 10 kJ/kg, aplicados a temperatura ambiente, se ha mejorado la extracción, entre otros compuestos, del colorante betalaína a partir de remolacha roja, de clorofila y carotenoides

de microalgas, de licopeno a partir de piel de tomate o de polifenoles de la piel de la uva (Raso *et al.*, 2014).

Aunque durante años ha clasificado los PEAV como tecnología no térmica de procesado de los alimentos, según el protocolo de aplicación de estos tratamientos podría utilizarse como un nuevo sistema de calentamiento ultrarrápido tanto de alimentos líquidos como sólidos. Esto es debido a la posibilidad de incrementar la frecuencia de tratamiento por lo que es posible liberar en el producto una gran cantidad de energía eléctrica en periodos de tiempo muy cortos por lo que se provoca un incremento importante de la temperatura. Las principales ventajas del uso de esta tecnología como sistema de calentamiento están relacionadas no solo con la velocidad de calentamiento si no también con la posibilidad de conseguir un calentamiento homogéneo en alimentos sólidos.

### *8.1.4. Parámetros de los PEAV*

Los principales parámetros que caracterizan un tratamiento por PEAV son la intensidad del campo eléctrico, la anchura y forma del pulso, el tiempo de tratamiento, la energía específica y la frecuencia. La intensidad del campo eléctrico se define como la fuerza por unidad de carga que recibe la matriz situada entre los dos electrodos. En cámaras de electrodos paralelos, se puede definir como la diferencia de potencial establecida entre los dos electrodos, dividido por la distancia entre ellos.

En cuanto a la forma del pulso, las más comunes son de caída exponencial y de onda cuadrada. En los pulsos de caída exponencial, se produce un aumento rápido del voltaje y una posterior disminución exponencial, debido a la descarga de los condensadores de forma completa. En los de onda cuadrada, una vez producido el incremento del voltaje, se mantiene un tiempo determinado y vuelve a caer rápidamente (Evrendilek y Zhang, 2005). Ambos pueden ser de tipo monopolar o bipolar. En general, se consideran más efectivos los de onda cuadrada por practicidad en la determinación del tiempo de tratamiento y mayor eficiencia energética (Zhang *et al.*, 1995).

El tiempo de tratamiento se define como el tiempo total efectivo durante el cual se aplica el campo eléctrico y se calcula multiplicando en número de pulsos por la anchura o duración del pulso. La anchura de pulso suele ser de 1ns a 1s, lo que permite clasificar los tratamientos en nanosegundos, microsegundos y milisegundos. La frecuencia se



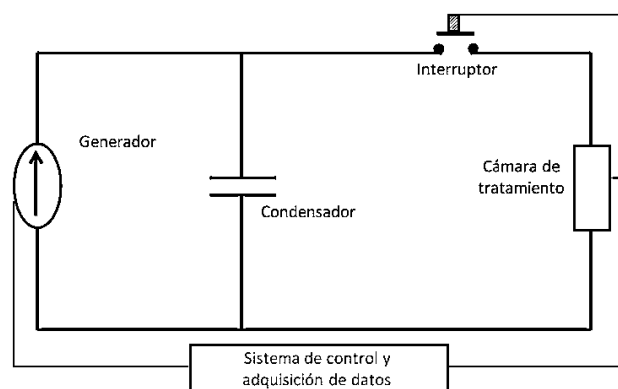
define como el número de pulsos aplicados por unidad de tiempo, variando entre 1 y 5000 Hz. La energía aplicada por pulso puede calcularse con la siguiente ecuación, para pulsos de onda cuadrada, como los empleados en este trabajo:

$$W = E^2 \sigma \tau \quad \text{Ecuación 8.2}$$

donde E es el campo eléctrico aplicado (V/m),  $\sigma$  es la anchura de pulso (s) y  $\tau$  es la conductividad eléctrica de la cámara (S/m). Por tanto, la energía total suministrada en un tratamiento de PEAV, será igual a la energía aplicada por pulso (W) multiplicada por el número de pulsos (n).

#### 8.1.5. Generación- de los PEAV

Los componentes principales de un equipo de PEAV son el generador de pulsos y la cámara de tratamiento (de Haan, 2007). Aunque hay múltiples configuraciones, un equipo básico de PEAV consiste en un generador de pulsos que transforma la corriente alterna de la red eléctrica en corriente continua, con la que carga uno o varios sets de condensadores donde se almacena la energía eléctrica. La descarga de la energía eléctrica en la cámara de tratamiento, donde se encuentra el alimento o producto a tratar, está controlada por un interruptor. Éste suele ser el componente más crítico de la instalación pues debe controlar el paso de una corriente eléctrica de alto voltaje e intensidad de forma intermitente en fracciones de microsegundos. La cámara de tratamiento consta de dos electrodos, uno conectado al generador y el otro a tierra, separados por un material aislante. Para la realización de estudios básicos a escala de laboratorio, como los que se han realizado en este trabajo, generalmente se utilizan cámaras estáticas cuyos electrodos se disponen en paralelo; aunque existen configuraciones para su aplicación en líquidos en flujo continuo. La Figura 8.2 muestra un esquema de un sistema de generación de PEAV.



**Figura 8.2.** Esquema de un sistema de generación de pulsos eléctricos de alto voltaje.

### 8.1.6. Calentamiento por PEAV

El calentamiento que producen los PEAV es un calentamiento óhmico debido al paso de corriente eléctrica a través del producto a tratar. En los sistemas tradicionales de calentamiento óhmico, se recurre al empleo de corriente alterna de baja frecuencia (50-60 Hz). La energía eléctrica se transforma en energía térmica en el interior del producto de forma similar a como sucede en el calentamiento por microondas o en el dieléctrico. Sin embargo, se diferencia de estos últimos en que la profundidad de penetración es prácticamente ilimitada y en que la eficiencia energética es muy elevada, del orden del 90% (Sastry, 2005).

La ventaja del calentamiento óhmico frente a otros sistemas de calentamiento es que permite un calentamiento de alimentos sólidos rápido y uniforme, siendo también atractivo para el calentamiento uniforme de productos que contienen partículas, (Knirsch *et al.*, 2010; Sastry y Barach, 2000). Estas ventajas hacen que se esté investigando el uso de esta técnica como alternativa a los sistemas tradicionales de calentamiento con objeto de obtener productos sanitariamente seguros y estables, con una alta calidad organoléptica.

Debido a que para que se produzca el calentamiento óhmico es necesario que el producto conduzca la electricidad (Ecuación 8.1), es una tecnología apta para la mayoría de los alimentos, ya que su contenido en agua y de sales disueltas permiten el paso de corriente. Además, dado que el incremento de la temperatura es igual en la superficie del alimento que en su interior y que la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura, las curvas de calentamiento por procesos óhmicos implican calentamientos prácticamente uniformes en todo el producto y una velocidad de calentamiento creciente a medida que aumenta la temperatura del producto (Sastry, 2005). Esta relación entre la conductividad eléctrica y el calentamiento óhmico ha provocado la búsqueda de sistemas para aumentar la conductividad eléctrica de los alimentos, como la inyección de salmueras entre otros, pero éstos pueden llegar a modificar las características organolépticas y nutritivas del alimento (Knirsch *et al.*, 2010, Sarang *et al.*, 2007).

Si bien el calentamiento óhmico presenta numerosas ventajas, muestra limitaciones. Una de ellas es la necesidad de que los electrodos estén en contacto directo con el alimento. Este hecho, junto con el paso de corriente, produce la generación de fenómenos electrolíticos en el alimento y los electrodos. Este fenómeno puede llegar a

---

afectar a la calidad del alimento, así como a la vida útil de los componentes electrónicos del equipo. Por esta razón, se buscan sistemas que reduzcan este fenómeno, como es la utilización de electrodos de materiales resistentes como el titanio y/o la aplicación de la corriente alterna a frecuencias superiores a los 50-60 Hz (Samaranayake *et al.*, 2005).

Los Pulsos Eléctricos de Alto Voltaje podrían proporcionar ventajas adicionales al calentamiento óhmico tradicional que lo posicionarían como un sistema con un gran potencial para el calentamiento de alimentos sólidos:

- Los PEAV trabajan en rangos de campos eléctricos (500 a 50.000 V/cm) muy superiores al calentamiento óhmico tradicional o incluso a sistemas más recientes como los MEF (*moderate electric fields*) que aplican tratamientos a voltajes de 1 a 1000 V/cm (Yoon *et al.*, 2002). Si bien se requieren equipos más potentes para su aplicación que puede encarecer la aplicación, la energía térmica que pueden generar incrementa con el cuadrado del campo eléctrico (Ecuación 8.2), con lo que la capacidad de generación de calor es muy superior a los sistemas tradicionales.

- La electroporación conduce a la salida de material intracelular, entre otros, iones que incrementan la conductividad eléctrica del producto, lo que conlleva una mayor capacidad de calentamiento conforme se aplica el tratamiento (Ecuación 8.1). Esta mayor capacidad, actuaría sinérgicamente con la temperatura debido a la relación directa que hay entre ambos parámetros. En definitiva, a mayor grado de electroporación, mayor velocidad calentamiento. Además, ese aumento de conductividad eléctrica reduce la posible existencia de “puntos fríos” en el alimento, mejorando la uniformidad del calentamiento en todo el producto. Todo ello permitiría calentar alimentos sólidos muy rápidamente, afectándose mínimamente a la calidad nutritiva y sensorial del alimento. Es decir, podría permitir aplicar en alimentos sólidos tratamientos alta-cortos similares a los aplicados en alimentos líquidos como la leche (ej. tratamiento UHT),

- Los PEAV se pueden aplicar con frecuencias superiores a 60 Hz, incluso hasta 1000 Hz, lo que permitirían reducir los efectos electroquímicos. Además, al trabajar con pulsos del rango de microsegundos, también se reducen estos fenómenos (Lubicki y Jayaram, 1997), más aún cuando se aplican pulsos de menos de 20  $\mu$ s (Ho y Mittal, 2000), circunstancia totalmente viable con los PEAV.

- La electroporación de las células de los tejidos de los alimentos como consecuencia de la aplicación de los campos eléctricos permiten obtener otros efectos

adicionales al calentamiento como cambios en la texturas y funcionalidad de los alimentos.

- Entre los nuevos efectos de los PEAV y la electroporación, que se están investigando a nivel industrial pero no se han evaluado a nivel doméstico, cabe destacar: la salida de material del interior de las células que forman los tejidos por lo que, de aplicarse en el cocinado, permitirá obtener platos con más sabor, aroma, color, etc. Además, la electroporación permite obtener nuevas texturas al ablandar tejidos rígidos, como ocurre en las frutas y verduras; o facilitar las operaciones de pelado como se ha descrito en la industria del tomate lo que reduce los costes energéticos del proceso (Raso *et al.*, 2015).

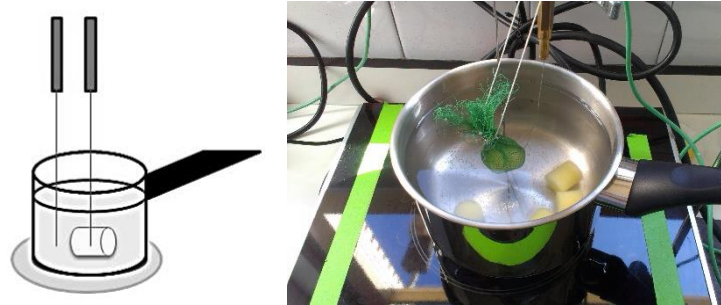
Con base en las potenciales ventajas anteriormente descritas, la finalidad principal de este trabajo es evaluar la tecnología de PEAV como sistema de calentamiento ultrarrápido de alimentos sólidos y determinar su impacto en parámetros nutricionales y de calidad de los alimentos. En este caso, se ha tomado como alimento de referencia patata cortada en cilindros.

## **8.2. Material y métodos**

### *8.2.1. Tratamientos térmicos*

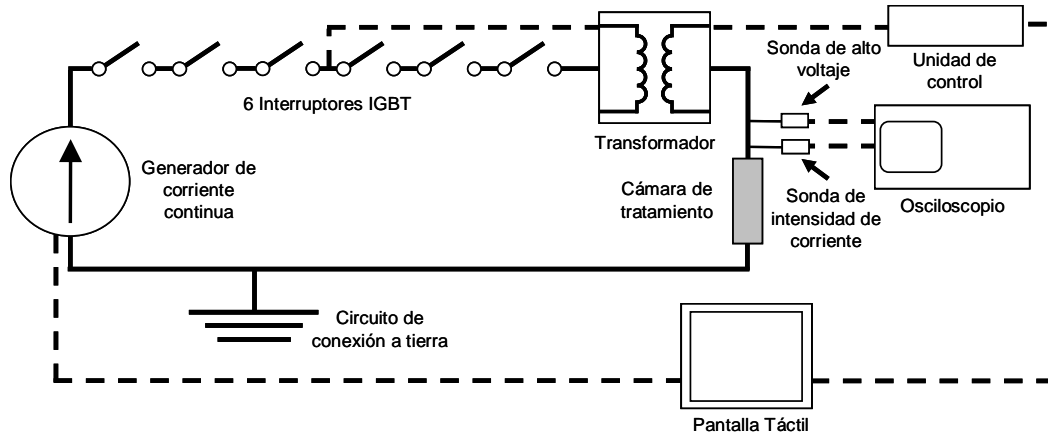
En este estudio, se utilizó como alimento de referencia cilindros de patata de 2 cm de alto por 2 cm de diámetro. La patata se sometió a dos tratamientos: una cocción convencional en agua con placa de inducción, empleada como control o referencia y un calentamiento mediante PEAV.

El cocinado tradicional se realizó sumergiendo las muestras en un cazo de 13 cm de diámetro (Carrefour Home) que contenía 1000 ml de agua una vez que se habían alcanzado una temperatura de 97,5 °C (Fig. 8.3). Para mantener la temperatura constante, evitando la ebullición, se seleccionó en la placa de inducción (placa BOSH 2000W) una potencia de 5 sobre el máximo de 9. La temperatura del agua y la temperatura alcanzada en el centro del cilindro se midieron mediante sondas termopar tipo K (Alhborn, Alemania).



**Figura 8.3.** Esquema e imagen de la configuración para el cocinado tradicional de cilindros de patata.

Para llevar a cabo el tratamiento con PEAV, se empleó un equipo Modulator PG (Scandinova, Suecia) (Fig. 8.4). Consta básicamente de un transformador (DCPS D10-400, ScandiNova) que convierte la corriente trifásica alterna (380 V, 16 A) en corriente continua de 1 kV, la cual es transferida a 6 interruptores IGBT conectados en serie (Switch rack SR-6, ScandiNova). Una señal eléctrica externa (TTL, 5 V) controla la apertura y cierre de los módulos IGBT, provocando la descarga de la corriente de 1 kV en una primera señal pulsante de onda cuadrada. Finalmente, un transformador de pulsos (Pulse transformer, ScandiNova) convierte esa primera señal pulsante en la señal de alto voltaje deseada. Con este circuito, el equipo es capaz de generar pulsos de onda cuadrada de 3  $\mu$ s de duración y de hasta 30 kV de voltaje y 200 A de intensidad, a una frecuencia de hasta 300 Hz. El equipo está diseñado para trabajar con una cámara de tratamiento con una resistencia eléctrica óptima entre 100 y 170  $\Omega$ . En estas condiciones, se consigue un pulso totalmente cuadrado. Para determinar el voltaje y amperaje realmente aplicados y así conocer las condiciones efectivas de tratamiento, el sistema se completa con una sonda de alto voltaje (P6015A, Tektronix, EE.UU.) y una sonda de amperaje (Stangenes Industries, EE.UU.) conectadas a la salida del equipo, cuyas lecturas son registradas en un osciloscopio digital de dos canales (TDS 220, Tektronix)



**Figura 8.4.** Configuración del equipo de PEAV empleado en el estudio (Puértolas *et al.*, 2013)

Se construyó una cámara de electrodos paralelos, separados por un cilindro hueco de teflón donde se colocaban los cilindros de patata. El cilindro de teflón disponía de un orificio en el centro que se dejaba abierto para tratamientos en los que la temperatura final no superaba los 100 °C y que se podía cerrar con un tornillo de teflón para temperaturas por encima de los 100 °C (Fig. 8.5). Además, los electrodos se fijaban al teflón evitando los posibles problemas debido a sobrepresiones con sendos tornillos de acero inoxidable. Con el fin de caracterizar el calentamiento, se determinó la temperatura alcanzada en el centro geométrico del cilindro mediante una sonda termopar K (Alhborn, Alemania).



**Figura 8.5.** Cámara de tratamiento empleada en este estudio.

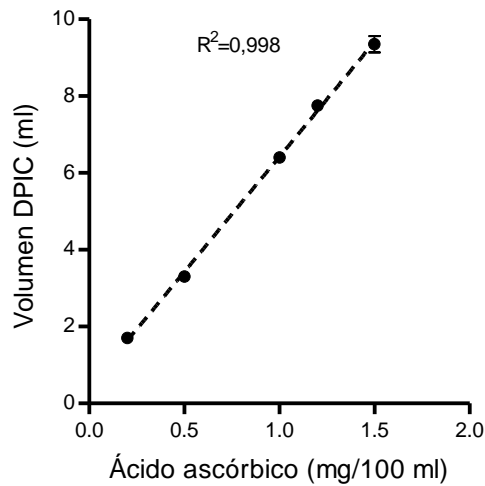
Para comparar el calentamiento por inmersión en agua caliente con el calentamiento óhmico producido por los tratamientos de PEAV se midió la dureza (fuerza máxima) de los cilindros de patata tratados a distintos tiempos, mediante un test de compresión y se determinó el contenido de vitamina C (AOAC, 1990).

### 8.2.2. Análisis de textura

Los ensayos de firmeza de los cilindros de patata se realizaron con un texturómetro TA.XT.plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems, Godalming, UK), equipado con célula de carga de 30 kg y dotado de su correspondiente software Exponent 6.1.8.0 (TextureExpert, Stable Micro Systems, Godalming, UK) y sonda P/20 de 2 cm de diámetro. Se llevó a cabo un test de compresión al 50 %, con velocidad de ensayo 0,8 mm/s, tomando el parámetro dureza como el pico de fuerza máxima. Las muestras se analizaron por duplicado.

### 8.2.3. Determinación del contenido en vitamina C

El método oficial de determinación de ácido ascórbico de la AOAC (1990) se basa en la titración con 2,6-diclorofenolindolfenol (DCIP) (Merk, Alemania). En primer lugar, los cilindros de patata, crudos o tratados mediante cocción o PEAV, fueron pesados y machacados en un mortero. Tras un batido previo, se procesaron en ultraturrax con 25 ml de una disolución de ácido metafosfórico (3% p/v) y ácido acético (8 % v/v) (Panreac, España) en agua. Posteriormente, se filtraron las muestras, se llevaron a un volumen final de 100 ml con agua destilada y se titularon con una disolución de 0,5 mg/ml de DCIP, hasta obtener un color rosa persistente durante 15 s. Se realizó una curva de calibración (Fig. 8.6) partiendo de una disolución madre de ácido ascórbico de 1mg/ml. La regresión lineal de los datos, dio como resultado la Ecuación 8.3 ( $R^2=0,998$ ). La concentración de vitamina C de las muestras de patata se calculó por interpolación y se expresó en mg de vitamina C por 100 g de patata.



**Figura 8.6.** Curva de calibración para la determinación de vitamina C.

$$\text{Volumen DPC} = 6,05 [\text{VitC}] + 0,455$$

Ecuación 8.3

#### 8.2.4. Medida de la conductividad de la patata

Para la determinación de la conductividad de la patata se utilizó un impedanciómetro (DIL, Alemania). Este equipo aplica un potencial de 1,5 V y mide la conductividad de la muestra en un rango de frecuencias de 500 Hz a 5 MHz. Para medir la impedancia, existe un compartimento cilíndrico de 2 cm de longitud y 2 cm de diámetro donde se coloca la muestra, en este caso el cilindro de patata. A ambos lados del cilindro, se sitúan los electrodos que generan la diferencia de potencial.

### 8.3. Resultados y discusión

En este trabajo se ha evaluado por primera vez la posibilidad de utilizar la tecnología de los PEAV como sistema de calentamiento de alimentos sólidos. Si bien se ha descrito que los PEAV producen el calentamiento de líquidos por el efecto Joule (Reineke et al., 2015), en el caso de los sólidos no hay datos publicados al respecto. Es por ello, que previamente a la obtención de resultados, fue necesario construir una cámara de pulsos eléctricos que permitiera soportar presiones y temperaturas de hasta 120 °C, como se ha descrito en el apartado de material y métodos. Una vez construida la cámara, se procedió a evaluar el efecto del calentamiento por PEAV en el cocinado de patata. Para poder comparar resultados, en una primera parte se evaluó el efecto de un cocinado tradicional sumergiendo los cilindros de patata en agua a una determinada temperatura.



8.3.1. Efecto del cocinado tradicional sobre los parámetros de referencia en la patata

La Figura 8.7 muestra la evolución de la temperatura del agua de cocinado y del centro del cilindro de patata. Aproximadamente a los 8 min de calentamiento, el interior de la patata alcanzó la temperatura del agua. Se midió la textura cada minuto hasta los 14 min para determinar la dureza en el tiempo óptimo de cocinado, establecido sensorialmente. El contenido en vitamina C se determinó en la patata cruda (t=0) y en el intervalo del tiempo óptimo de cocinado, a los 9, 10, 11 y 12 min de cocción.

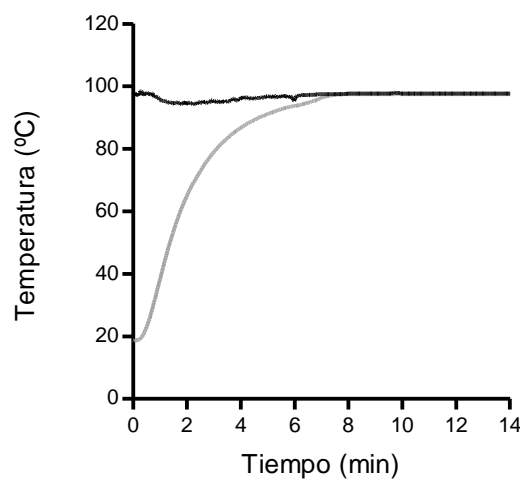


Figura 8.7. Evolución de la temperatura (°C) del agua (negro) y en el interior del cilindro de patata (gris).

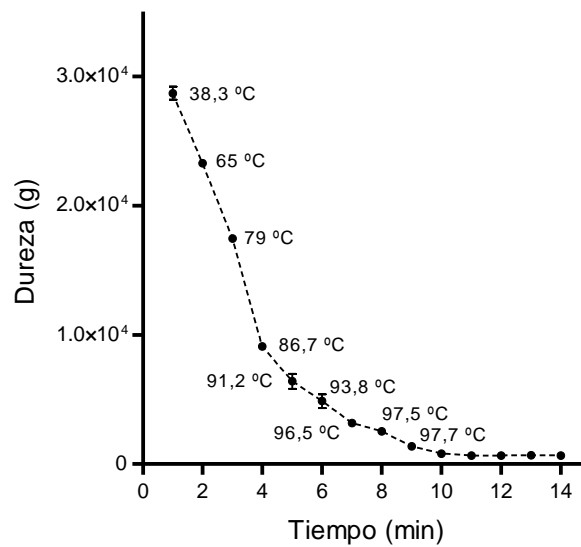
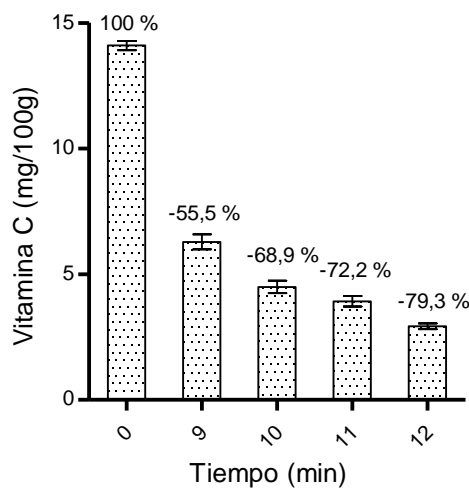


Figura 8.8. Evolución de la dureza de los cilindros de patata a lo largo del cocinado tradicional.

La Figura 8.8 representa la evolución de la dureza de la patata a lo largo del tiempo de cocinado. Se ha incluido la temperatura alcanzada en cada momento en el interior del cilindro. Como se observa, la dureza fue disminuyendo exponencialmente con el tiempo hasta los 10 minutos de cocción en el agua, tiempo en el que alcanzó una dureza de unos 800 g y una temperatura interna de 97,7 °C. De los 10 a los 14 min de cocción, prácticamente no se encontró variación en la dureza. A partir de estos resultados y a un análisis sensorial que se realizó en paralelo, este tiempo (10 minutos) se consideró como el necesario para conseguir una textura óptima (800 g) de los cilindros de patata en las condiciones de cocinado utilizadas.

La concentración de ácido ascórbico en la patata cruda fue de 14,1 mg por 100 g de patata. Al tratarse de una vitamina termolábil, su concentración se ve afectada durante el cocinado. Según los resultados (Fig. 8.9), en el punto de cocinado óptimo, 10 min, la concentración retenida fue de 4,5 mg/100 g, es decir, la cocción redujo en un 69 % el contenido de vitamina C. A los 12 min de cocción, tan solo se mantuvo el 20 % de la concentración inicial. A partir de los resultados se halló la Ecuación 8.4, que permite calcular el contenido de vitamina C en función del tiempo de procesado en las condiciones de estudio:

$$[\text{Vitamina C}] = -0,1038 * t + 0,5703 \quad (R^2=0,9773) \quad \text{Ecuación 8.4}$$

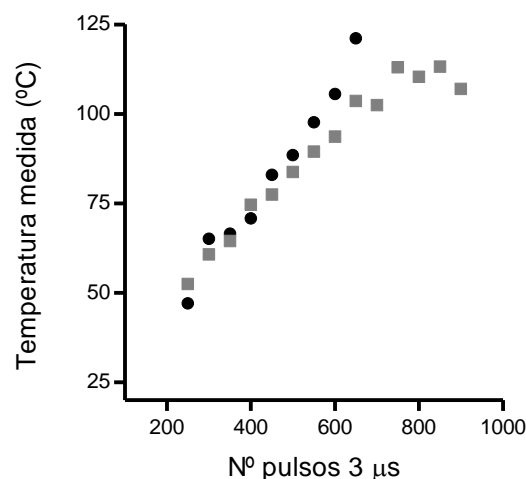


**Figura 8.9.** Evolución del contenido en vitamina C de cilindros de patata de 2 x 2cm, a lo largo del tiempo de cocinado en 1 l de agua a 97,7 °C. Se ha incluido los porcentajes de pérdida para cada tiempo de cocinado respecto a la patata cruda.

En resumen, para un cilindro de patata de dimensiones 2 x 2cm sumergido en 1 l de agua a 97,7 °C, serían necesarios 10 minutos de cocinado para alcanzar una textura adecuada para su consumo (800 g), lo que supone una reducción en el contenido en vitamina C de un 68% con respecto al producto sin cocinar.

### 8.3.2. Caracterización del calentamiento de patata mediante PEAV y comparación con el cocinado tradicional

Con el objetivo de comprobar el incremento de temperatura de la patata debido al tratamiento de PEAV, inmediatamente tras el tratamiento, se midió la temperatura del centro de la patata introduciendo una sonda termopar K de 2 mm de grosor por el orificio situado en la cámara de tratamiento. Se aplicó distinto número de pulsos de 5 kV/cm, a diferentes frecuencias y tiempos totales de tratamiento, para determinar la influencia de estos parámetros en la temperatura alcanzada en la patata. La Figura 8.10 muestra la evolución de la temperatura de la patata tras distintos tratamientos aplicados durante tiempos de procesado total de por ejemplo 5 y 10 segundos. Como se observa, el incremento fue prácticamente lineal, alcanzándose temperaturas de aproximadamente 110 y 120 °C en tiempos de tan solo 5 y 10 segundos respectivamente.



**Figura 8.10.** Evolución de la temperatura medida en el centro de un cilindro de patata de 2 x 2 cm tras la aplicación de distinto número de pulsos de 3 μs y 5 kV/cm en tiempos totales de procesado de 5 s (●) y 10 s (■).

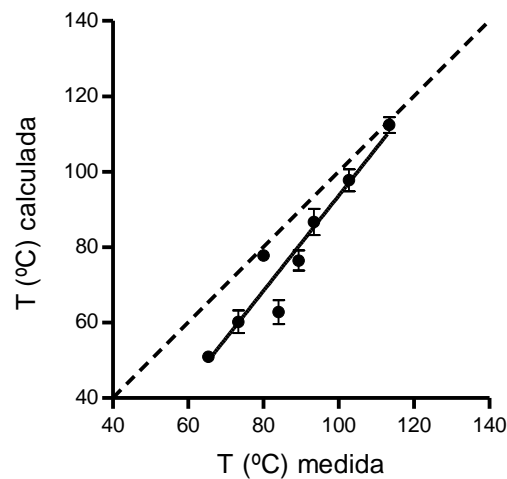
En la curva correspondiente a los 10 s de calentamiento, se aprecia una pérdida de la linealidad a partir de los 700 pulsos. Esto podría ser consecuencia de la disipación de calor en el tiempo transcurrido desde el final del tratamiento hasta la introducción de la sonda.

A partir de estos resultados, mediante herramientas de regresión múltiple se obtuvo la Ecuación 8.5 que permitía estimar la temperatura final ( $T$ , expresada en °C) del centro de la patata tras la aplicación de pulsos de 5 kV/cm durante un determinado tiempo de procesado ( $t$ , en segundos) a una frecuencia ( $f$ , en Hz) determinada de pulsos:

$$T = -28,14 + 6,287 * t + 0,173 * f - 0,097 * t^2 + 0,057 * t * f + 0,006 * f^2$$

Ecuación 8.5

Empleando esta ecuación, se estimó la temperatura alcanzada en los tratamientos PEAV, sobre todo a temperaturas superiores a los 100 °C, en los que el orificio de la cámara permanecía cerrado. La cámara de tratamiento se comportaba como un sistema adiabático debido que durante el corto tiempo de procesado no se produce intercambio de calor con el ambiente. Esto permitió determinar el número de pulsos requeridos para alcanzar una determinada temperatura. Es decir, se puede definir el tratamiento a aplicar para alcanzar una determinada temperatura de una forma sencilla, permitiendo un perfecto control del tiempo y temperatura de cocinado. La Figura 8.11 muestra la relación entre la temperatura medida inmediatamente tras el tratamiento (datos de la Figura 8.10) con la estimada mediante la Ecuación 8.5. Para la realización de los cálculos se consideró que, según las medidas realizadas con un impedanciómetro, la conductividad eléctrica de la patata era de 6 mS/cm. Habría que tener en cuenta que probablemente al aumentar la temperatura de la patata y producirse la lisis celular, la conductividad sea mayor de la medida a temperatura ambiente en los tratamientos más intensos. Sin embargo, al tratarse de tratamientos muy cortos, se optó por ceñirse a dicho valor. Como se observa, hay una correlación con un  $R^2$  del 0,90 entre los valores reales y los estimados, si bien la temperatura teórica es ligeramente superior a la real. Esto podría deberse a que la cámara posee un orificio que salvo en los tratamientos más intensos, se mantuvo abierto, o también al tiempo transcurrido desde el final del tratamiento hasta la introducción de la sonda y la lectura de la temperatura, aunque sólo se trataba de unos segundos. Por otro lado, en el tratamiento en que se mantuvo cerrado el orificio (80 Hz, 12 s), la temperatura alcanzada podría acercarse más a la estimada



**Figura 8.11.** Relación entre la temperatura estimada en base a la Ecuación 8.5 y la temperatura real, medida en el centro de la patata tras distintos tratamientos de pulsos (3  $\mu$ s, 5 kV/cm) de 10 s de duración y frecuencias 34, 40, 45, 48, 52, 55, 62 y 70 Hz, tomando un valor de conductividad de la patata de 6 mS/cm.

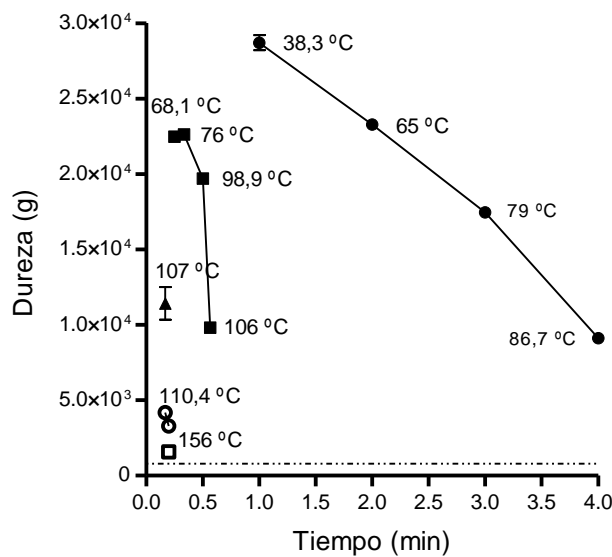
En la imagen de la Figura 8.12 puede apreciarse el aspecto de cilindros de patata tras distintos tratamientos de PEAV en la cámara, indicando las temperaturas finales alcanzadas. Para alcanzar mayores temperaturas finales fue necesario aplicar un mayor número de pulsos aumentando la frecuencia de tratamiento.



**Figura 8.12.** Imagen de los cilindros de patata tras diferentes tratamientos de PEAV de 5 kV/cm y 10 s de duración a distintas frecuencias.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos con los PEAV con los del cocinado tradicional en cuanto a textura, se construyó la Figura 8.13. Se incluyeron aquéllos tratamientos estudiados en que se alcanzaban temperaturas superiores a la de gelatinización del almidón de la patata (63 °C aproximadamente) (Bello Gutiérrez, 1998).

En ella, se muestra la dureza de los cilindros de patata tras los distintos tratamientos aplicados en el cocinado tradicional y con los PEAV, con la cámara abierta y con la cámara cerrada, tras distintos números de pulsos aplicados, a distintas frecuencias y tiempos totales de tratamiento. Se incluye también la temperatura alcanzada en el centro de los cilindros de patata en los distintos calentamientos, medida en todos los casos, salvo en los tratamientos a 80 Hz, en los que se incluye la temperatura teórica (156 °C). Como se observa, la aplicación de PEAV permitió medir temperaturas de hasta 110 °C. Con tratamientos de 80 Hz aplicados en un tiempo de cocinado de 12 segundos y con la cámara cerrada, se consiguió reducir la dureza (1000 g) a niveles similares a los conseguidos con el cocinado tradicional en 10 min (800 g). Esa diferencia en dureza no afectó al análisis organoléptico realizado. Es decir, los PEAV permiten alcanzar en mucho menos tiempo (12 segundos) temperaturas más elevadas que en el cocinado tradicional obteniendo un producto similar desde un punto de vista de la textura.

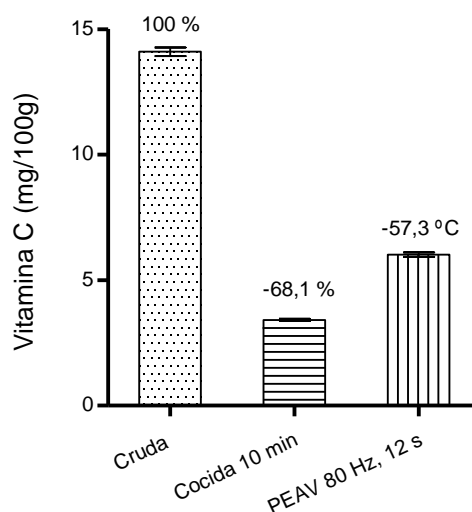


**Figura 8.13.** Variación de la dureza de los cilindros de patata cocinados tradicionalmente mediante cocción en 1 l de agua a 97,7 °C (●) y con tratamientos de PEAV de 5 kV/cm, aplicados a 14 Hz con cámara abierta (■), 62 Hz con cámara abierta (▲), 80 Hz con cámara abierta (○) y 80 Hz con cámara cerrada (□).

Según estos resultados, el calentamiento mediante PEAV permitió reducir el tiempo de cocinado de 10 min a 12 s, es decir, una reducción del tiempo de cocinado del 98 %.

Con el fin de determinar el efecto de los tratamientos sobre la calidad nutricional del nuevo proceso de cocinado, la Figura 8.14 muestra el contenido de vitamina C de los

cilindros de patata cocinados por el sistema tradicional durante 10 minutos o mediante la aplicación de PEAV durante 12 segundos a una frecuencia de 80 Hz (960 pulsos de 3  $\mu$ s). Con fines comparativos, se muestra el contenido de vitamina C de la patata no cocinada. Como se muestra, el tratamiento de PEAV produjo una menor pérdida de vitamina C que el cocinado tradicional, manteniendo un contenido de un 9% superior de esta vitamina. Esta pérdida podría incluso ser menor si el tiempo de procesado fuera inferior aplicando los mismos pulsos, pero a frecuencias más elevadas. Estos resultados indican por tanto que el tratamiento PEAV no afectó negativamente al contenido nutricional de la patata. Por el contrario, permitió retener una mayor cantidad de vitamina C, aunque la temperatura final fuera superior en el caso de los PEAV, probablemente debido a la rapidez del tratamiento.



**Figura 8.14.** Contenido en vitamina C de cilindros de patata de 2 x 2 cm en distintas condiciones de cocinado: patata cruda, patata cocida en 1000 ml de agua durante 10 minutos en placa de inducción y patata cocinada mediante PEAV de 5 kV/cm a 80 Hz, 12 s con la cámara de tratamiento cerrada. Se incluyen los porcentajes de pérdida de vitamina C.

Finalmente, se estimaron los costes energéticos del calentamiento mediante PEAV. En la Tabla 8.1 se recogen los datos de los cálculos realizados al respecto. En el cocinado tradicional se habrían consumido previamente para llevar a ebullición 1000 ml de agua con la placa de inducción funcionando a potencia máxima de unos 245 kJ en 3 min. Una vez alcanzada la temperatura, se introdujo la muestra y se redujo la potencia a 5/9, durante los 10 minutos de cocinado. En esta fase el consumo sería de 180 kJ. En el caso de los PEAV, con el equipo utilizado y en las condiciones de trabajo, el consumo medio durante 12 s medido con un vatímetro fue de 0,77 kW, resultando la energía total

requerida de 9,24 kJ. Por tanto, el gasto energético del calentamiento mediante PEAV fue un 97,8 % menor que el necesario para cocinar los cilindros de patata de forma tradicional.

**Tabla 8.1.** Consumos (W) y energía requerida (kJ) para los dos procesos definidos de cocinado tradicional y mediante PEAV.

<i>Tratamiento</i>	<i>Consumo (W)</i>		<i>Tiempo de procesado (min)</i>		<i>Energía (kJ)</i>	<i>Energía %</i>
<i>Cocción</i>	1360	300	3	10	424,80	100
<i>PEAV</i>	770		0,2		9,24	2,18

#### 8.4. Conclusiones

En resumen, mediante la aplicación de PEAV se consiguió cocinar cilindros de patata (producto sólido) en tiempos muy reducidos (en este caso, 12 segundos) alcanzándose temperaturas medidas de 110-120 °C, obteniéndose un producto de textura similar y con un contenido de vitamina C un 9% superior en comparación con el cocinado tradicional en agua durante 10 minutos.



# 9. Conclusiones



---

1. El objetivo principal de esta investigación fue la evaluación de las potenciales ventajas de los ultrasonidos aplicados durante el cocinado de alimentos. Con objeto de poder realizar el estudio, se desarrolló un prototipo de recipiente con ultrasonidos, denominado U-Pot. La U-Pot constaba de seis transductores de 40 kHz y 50 W, resultando una densidad de potencia ultrasónica de hasta 44 W/l en los protocolos de funcionamiento empleados. Una versión del prototipo permite el cocinado a presión asistido con ultrasonidos, alcanzando temperaturas de hasta 120 °C. Así mismo, se diseñó un programa informático, Transducers Controller, y un equipo de control para cada recipiente que permiten dirigir el funcionamiento de los transductores. Las pruebas iniciales con estos recipientes mostraron indicios de mejora de la transferencia de energía y de masa en el calentamiento de alimentos, tanto a temperaturas inferiores como superiores a 100 °C. De la evaluación del cocinado asistido con ultrasonidos a temperaturas de ebullición y a temperaturas superiores, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

I. El cocinado de pasta asistido con ultrasonidos (40 kHz, 25 W/l), redujo el tiempo óptimo de cocinado en 20 % respecto al cocinado tradicional y un 10 % el consumo energético asociado al proceso. La pasta cocinada con ultrasonidos presentó un menor contenido en almidón digestible, sin verse afectado el contenido en almidón resistente, comparada con la pasta control. Además, al aplicar ultrasonidos, se preservó mejor el color característico amarillo y el producto resultó menos adhesivo.

II. La preparación de té verde asistida con ultrasonidos en la U-Pot III logró, en general, mayor extracción de compuestos de interés, polifenoles, taninos y antocianos, a todas las temperaturas de estudio (30°, 60°, 80° y 90 °C), aunque el efecto fue menor al aumentar la temperatura. Concretamente la aplicación de ultrasonidos en modo 2T (40 kHz, 25 W/l) durante 5 min, permitió reducir la temperatura a 60 °C para obtener una infusión con una concentración similar en polifenoles y taninos y cinco veces superior en antocianos que la preparación tradicional a 80 °C. En estas condiciones de extracción con ultrasonidos, se obtuvo una mayor concentración de aminoácidos y cafeína y el contenido de las catequinas EGC y EGCG aumentó en un 7 % y un 28 % respectivamente, repercutiendo en un incremento del 5 % de la actividad antioxidante.

III. El cocinado asistido con ultrasonidos de garbanzos no rehidratados previamente, redujo la dureza entre un 7,7 y un 18,5 % para tiempos de cocinado que variaban entre los 25 y 40 min respecto a los controles. Esta reducción de la dureza se tradujo en un ahorro de tiempo de aproximadamente 5 min (12 %) para alcanzar el punto óptimo de cocinado respecto al control y una reducción de la energía de un 6% con los equipos utilizados. La rehidratación, así como la liberación de saponinas, la turbidez y la conductividad eléctrica del medio de cocción no se vieron afectadas al aplicar ultrasonidos en estas condiciones de cocinado.

2. Los ultrasonidos (35 kHz) aplicados de forma indirecta en combinación con agitación mecánica (batido), obtuvieron emulsiones huevo-aceite (mayonesa) más viscosas que el batido por sí solo para un mismo tiempo de preparación, permitiendo reducir el contenido de aceite o huevo. Esto podría atribuirse al menor tamaño de partícula y a una distribución de tamaños más estrecha al aplicar ultrasonidos. Las mayonesas obtenidas con batido y ultrasonidos no presentaron mayor índice de peróxidos, indicativo de oxidación lipídica, que las elaboradas mediante batido tradicional.

3. En la evaluación de la capacidad de calentamiento de alimentos sólidos mediante pulsos eléctricos de alto voltaje (PEAV) de 5 kV/cm, el calentamiento de cilindros de patata durante 12 segundos a una frecuencia de 80 Hz (960 pulsos de 3  $\mu$ s), permitió obtener un producto similar al cocinado tradicional (98 °C, 10 min) desde el punto de vista de la textura, reduciendo el tiempo de tratamiento y el gasto energético en un 98 %. El calentamiento mediante PEAV produjo una menor pérdida de vitamina C, manteniendo un contenido un 9% superior que la patata control.

# 10. Bibliografía



AACC (2000). Approved methods of the American association of cereal chemists (10th ed.). St. Paul, USA.

AOAC (1990) Vitamin C (Ascorbic Acid). Method 967.21. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. (15th ed.). Association of Official Analytical Chemists, USA.

Abısmail. B. *et al.* (1999). Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. *Ultrasonics Sonochemistry*, 6, 75-83.

Abu-Ghannam, N., y McKenna, B. (1997). Hydration kinetics of red kidney beans. *Journal of Food Science*, 62, 520–523.

Acton, E. y Morris, G. (1992). Method and apparatus for the control of solidification in liquids. International Patent W. O., 99, 20420.

Alarcón-Rojo, A. D. *et al.* (2015). Power ultrasound in meat processing. *Meat Science*, 107, 83-96.

Alejandre, M. TFG 2103/14. Aplicaciones de los ultrasonidos para el desarrollo de nuevas funcionalidades en electrodomésticos. Universidad de Zaragoza.

Al-Juboori, R.A. *et al* (2015). Energy characterisation of ultrasonic systems for industrial processes. *Ultrasonics*, 57, 18–30.

Álvarez Lanzarote, I. *et al.* (2014). EP 2 840 866 B1.

Alzamora, S.M. *et al.* (2011). Inactivation of microorganisms. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, pp. 321-344. Nueva York: Springer.

Antunes-Rohling, A. *et al.* Ultrasound as a pretreatment to reduce acrylamide formation in fried potatoes (en prensa).

Antuonwu, J.C. *et al.* (2011). Reducing energy consumption in food drying: opportunities in desiccant adsorption and other dehumidification strategies. *Procedia Food Science*, 1, 1799 – 1805.

Aree, T. y Jongrungruangchok, S. (2016). Enhancement of antioxidant activity of green tea epicatechins in  $\beta$ -cyclodextrin cavity: Single-crystal X-ray analysis, DFT calculation and DPPH assay. *Carbohydrate polymers*, 151, 1139-1151.

Arroyo, C. y Lyng, J.G. (2017). The use of ultrasound for the inactivation of microorganisms and enzymes. In: Villamiel, M. *et al.* (Eds.). *Ultrasound in Food Processing. Recent advances*, pp. 258-278. Chichester: Wiley Blackwell.

Asakura, Y. (2015). Experimental methods in sonochemistry. In: Grieser, F. *et al.* (Eds.). *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, pp. 119-150. Amsterdam: Elsevier.

Ashokkumar, M. *et al.* (2007). Bubbles in an acoustic field: an overview. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 470-475.

Ashokkumar, M *et al.* (2009a). Processing of dairy ingredients by ultrasonication, PCT Int. Appl., WO2009/079691 A1.

Ashokkumar, M. *et al.* (2009b). Sonication increases the heat stability of whey proteins. *Journal of Dairy Science*, 92 5353-5356.

Ashokkumar, M. (2015). Applications of ultrasound in food and bioprocessing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25, 17-23.

Atuonwu, J. C. *et al.* (2016). Reducing energy consumption in food drying: opportunities in desiccant adsorption and other dehumidification strategies. *Procedia Food Science*, 1, 1799-1805.

Awad, T. S. *et al.* (2012). Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review. *Food Research International*, 48, 410-427.

Bagbi, B. *et al.* (2016). Initial growth of sonochemically active and sonoluminescence bubbles at various frequencies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 55-59.

Bakarat, H., Reim, V. y Rohn, S. (2015). Stability of saponins from chickpea, soy and faba beans in vegetarian, broccoli-based bars subjected to different cooking techniques. *Food Research International*, 76, 142-149.



Balachandran, S. et al. (2006). Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 471-479.

Bansal, S. et al. (2013). Tea: A native source of antimicrobial agents. *Food Research International*, 53, 568-584.

Başlar, M., Kiliçli, M y Yalınkılıç, B. (2015). Dehydration kinetics of salmon and trout fillets using ultrasonic vacuum drying as a novel technique. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 495-502.

Bates, D. M. Bagnall, W. A. y Bridges, M. W. (2006). Method of treatment of vegetable matter with ultrasonic energy. International patent application PCT/AU2003/001454.

Behrend, O. et al. (2000). Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 77-85.

Bello Gutiérrez, J. (1998). Procesos culinarios con aplicación de calor. En: *Ciencia y tecnología culinaria*. Madrid: Díaz Santos

Bermúdez-Aguirre, D., Mobbs, T. y Barbosa-Cánovas, G.V. (2011). Ultrasound applications in food processing. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V. y Weiss, J. (Eds.) *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*, pp. 65-106. New York: Springer.

Bevilacqua, M. et al (2007). Life cycle assessment of pasta production in Italy. *Journal of Food Quality*, 30, 932-952

Bhatia, S.S., Arya, R. y Narayanan, M. (2015) Niche Applications of irreversible electroporation. *Techniques in Vascular Interventional Radiology*, 18, 170-175.

Blois, M. S. (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181, 1199-1200.

Bond, L.J. et al (2003). System and technique for ultrasonic determination of degree of cooking. US 7191698 B2.

Bondy, C. y Söllner, K. (1935). On the mechanism of emulsification by ultrasonic waves. *Transactions of the Faraday Society*, 31, 835-843.

Brand-Williams *et al.* (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology*, 28, 25-30.

Branson Ultrasonics (2017). Ultrasonic horns catalogue  
<https://www.emerson.com/documents/automation/160126.pdf> [01/09/2017]

Brennen, C.E. (1995). *Cavitation and bubble dynamics*. New York: Oxford University Press.

Brody, A.L. y Antenevich, J.N. Ultrasonic defrosting of frozen foods. *Food Technology*, 13, 109-110.

Bronner, W. E. y Beecher, G. R. (1998). Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 805, 137-142.

Bonomi, F. *et al.* (2012). Structure–quality relationship in commercial pasta: A molecular glimpse. *Food Chemistry*, 135, 348-355.

Bu, F. *et al.* (en prensa). Characterization of dissolved organic matter and membrane fouling in coagulation-ultrafiltration process treating micro-polluted surface water. *Journal of Environmental Science*, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.04.015>.

Burgos, J., Ordóñez, J.A. y Sala, F. (1972). Effect of the ultrasonic waves on the heat resistance of *Bacillus cereus* and *Bacillus licheniformis* spores. *Applied Microbiology*, 24, 497-498.

Cameron, M., McMaster, L. D. y Britz, T. J. (2009). Impact of ultrasound on dairy spoilage microbes and milk components. *Dairy Science and Technology*, 89, 83-98.

Canselier, J. P. *et al.* (2002). Ultrasound emulsification. An overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23, 333-349.

Cárcel, J. A. *et al.* (2007). High intensity ultrasound effects on meat brining. *Meat Science*, 76, 611-619.

Cárcel, J. A. *et al.* (2012). Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, 2, 200-207.

Cárcel, J. A., *et al.* (2017). Ultrasonically assisted drying. In: Villamiel, M. *et al.* (Eds.). *Ultrasound in Food Processing. Recent advances*, pp. 371-391. Chichester: Wiley Blackwell.

Carlin, B. (1979). *Ultrasonica*. Ediciones Urmo.

Carpenter, J. y Saharan, V. K. (2017). Ultrasonic assisted formation and stability of mustard oil in water nanoemulsion: Effects of process parameters and their optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*, 35, 422-430.

Cavitus. Wine barrel cleaning disinfection system (2017). <http://www.cavitus.com/products/BARREL-CLEANING/wine-barrel-cleaning-disinfection-system>

Cebrián Auré, G. (2009). Mecanismos de inactivación y resistencia de *Staphylococcus aure* a diferentes procesos de conservación de los alimentos. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.

Ceramtec (2017). Piezocerámica. Procesos de manufactura. <http://www.ceramtec.es/materiales-ceramicos/piezoceramica/procesos-de-fabricacion> [28/08/17].

CGIAR. Our Strategy: Chickpea. <http://www.cgiar.org/our-strategy/crop-factsheets/chickpea/> [19/09/17].

Chan, H.T., Bhat, R. y Karim, A.A. (2010). Effects of sodium dodecyl sulphate and sonication treatment on physicochemical properties of starch. *Food Chemistry*, 120, 703-709.

Chan, V. y Perlas, A. (2011). Basics of ultrasound imaging. In: Narouze, N. S. (ed.) *Atlas of ultrasound-guided procedures in interventional pain management*, pp. 13-20. Springer Science + Business Media.

Chan, K. W. *et al.* (2014). Antioxidant activity of phenolics-saponins rich fraction prepared from defatted kenaf seed meal. *LWT - Food Science and Technology*, 56, 181-186.

Chandrapala, J. et al. (2012). Ultrasonics in Food Processing. *Ultrasonic Sonochemistry*, 19, 975-983.

Chantrapornchai, W; Clydesdale, F. y McClements, D.J. (1998). Influence of droplet size and concentration on the color of oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2914-2920.

Charoux, C.M.G. et al. (2017). Applications of airborne ultrasonic technology in the food industry. *Journal of Food Engineering*, 208, 28-36.

Chatel, G. y Colmenares, J.C. (2017). Sonochemistry: from Basic Principles to Innovative Applications. *Topics in Current Chemistry*, 375: 8.

Chemat, F. et al. (2004a). Deterioration of edible oils during food processing by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 13-14.

Chemat, F. et al. (2004b). High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 281-285.

Chemat, F., Huma, Z y Khan M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 813-835.

Chemat, F. et al. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 540-580.

Chendke, P.K. y Fogler, H. S. (1983). Effect of static pressure on the intensity and spectral distribution of the sonoluminescence of water. *Journal of Physical Chemistry*, 87, 1644-164a.

Cheng, X. et al. (2015). The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 576-585

Chenoll, C., Betoret, N. y Fito, P. (2009). Analysis of chickpea (var. "Blanco Lechoso") rehydration. Part I. Physicochemical and texture analysis. *Journal of Food Engineering*, 95, 352-358.

Choi, P.K. (2015). Sonoluminescence. In: Grieser, F. *et al.* (Eds.). *Sonochemistry and the acoustic bubble*, pp 85-116. Elsevier Science.

Chow, R. *et al.* (2003). The sonocrystallisation of ice in sucrose solutions: primary and secondary nucleation. *Ultrasonics*, 41, 595-604.

Chung, C. y McClements, D. J. (2014). Structure-function relationships in food emulsions: Improving food quality and sensory perception. *Food Structure*, 1, 106-126.

Cleaning Technologies Group (2017). Magnetostrictive versus piezoelectric transducers for power ultrasonic applications.

<https://www.ctgclean.com/magnetostrictive-versus-piezoelectric-transducers-for-power-ultrasonic-applications>

Condón, S., Raso, J. y Pagán, R. (2005). Microbial inactivation by ultrasound. In: Barbosa-Cánovas, G.V., Tapia, M.S. y Cano, M.P. (Eds.). *Novel Food Processing Technologies*. Boca Raton: CRC Press.

Condón, S., Mañas, P. y Cebrián, G. (2011). Manothermosonication for microbial inactivation. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G.V. y Weiss, J. (Eds.) *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*, pp. 287-320. New York: Springer.

Condón-Abanto, S. *et al.* (2018). An assessment of the application of ultrasound in the processing of ready-to-eat whole brown crab (*Cancer pagurus*). *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 497-504.

Contreras, M. *et al.* (2018). Intensification of heat transfer during mild thermal treatment of dry-cured ham by using airborne ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 41, 206-212.

Coskuner, Y. y Karababa, K., (2003), Effect of location and soaking treatments on the cooking quality of some chickpea breeding lines. *International Journal of Food Science and Technology*, 38, 751-757.

Cracknell, A. P. (1983). Generación y detección del ultrasonido. En: *Ultrasonidos*, pp. 62-77. Paraninfo.

Crum, L.A. (1980). Measurements of the growth of air bubbles by rectified diffusion. *Journal of the Acoustical Society of America*, 68, 203-211.

Cubadda, R. (2007). Influence of Gluten Proteins and Drying Temperature on the Cooking Quality of Durum Wheat Pasta. *Cereal Chemistry*, 84,48-55.

Cucheval, A. y Chow, R. C. Y. (2008). A study on the emulsification of oil by power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (5), 916-920.

Cunin, C. *et al.* (1995). Structural changes of starch during cooking of durum wheat pasta. *Lebensmittel-Wissenschaft y Technologie*,28, 323-328.

Damiani, E. *et al* (2014). Antioxidant activity of different white teas: Comparison of hot and cold tea infusions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 33, 59-66.

Da Pinto, M. (2013). Tea: A new perspective on health benefits. *Food Research International*, 53, 558-567.

De Haan S.W.H. (2007). Circuitry and pulse shapes in pulsed electric field treatment of food. In: Lelieveld HLM, Notermans S, de Haan SWH (eds). *Food Preservation by Pulsed Electric Fields*. Cambridge: Woodhead.

De Gennaro, L. *et al.* (1999). The use of ultrasound in food technology I: Inactivation of peroxidase by thermosonication. *Journal of Food Engineering*, 39, 401-407.

Degrois, M. *et al.* (1974). The effects of ultrasound on starch grains. *Ultrasonics*, 129-131.

De la Fuente-Blanco, S. *et al.* (2006). Food drying process by power ultrasound. *Ultrasonics* 44, 523–527

De la Rochebrochard, S. *et al.*, 2012. Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 280–285.

Delgado, A.E. y Sun, D.W. (2001). Heat and mass transfer models for predicting freezing process—a review. *Journal of Food Engineering*,47(3), 157–174.

Delmas, H. *et al.* (2015). Optimization of hydrostatic pressure at varied sonication conditions— power density, intensity, very low frequency – for isothermal ultrasonic sludge treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25, 51–59.

Del Moral, A. (2003). Magnetostriction: fundamental principles and novel magnetostrictive materials. *Europhysics News*, 34, 211-214.

Deshpande, U.S. y Deshpande, S.S. (1991). Legumes. In: Salunkhe, D. K. y Deshpande, S. S. (Eds.) *Foods of plant origin. Production, technology and human nutrition*. AVI.

Dexter, J. E. y D'Edigio, M. G. (2016). Grading factors impacting durum wheat processing quality. In: Sissons, M. et al. (Eds.). *Durum Wheat Chemistry and Technology*, pp 235-246. Academic Press, USA.

Díaz Hernández, M. *et al.*, (2006). Movimiento térmico. En: *Física*, pp. 8-81. Méjico: Umbral Editorial.

Dietas.net. Tablas y calculadoras. Cálculo de ingestas diarias recomendadas. <http://www.dietas.net/tablas-y-calculadoras/calculadora-ingestas-diarias/> [16/09/2017].

El-Shahawi, M. S. *et al.* (2012). Analysis of some selected catechins and caffeine in green tea by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 134, 2268-2275.

Entezari, M.H. y Kruus, P. (1996). Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 19-24

Engineering ToolBox. The specific heat of food and foodstuff. [https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-food-d\\_295.html](https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-food-d_295.html) [15/05/2018]

Evrendilek, G.A. y Zhang, Q. H. (2005) Effects of pulse polarity and pulse delaying time on pulsed electric fields-induced pasteurization of *E. coli* O157:H7. *Journal of Food Engineering*, 68, 271–276.

FAO (2015). World tea production and trade Current and future development. FAOSTAT Crops. Chickpeas (2014).

<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. [19/09/2017].

Feng, R. *et al.* (2002). Enhancement of ultrasonic cavitation yield by multi-frequency sonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 231-236.

Fuchs, F.J. (1995) Ultrasonic cleaning. Fundamental theory and application. NASA. Marshall Space Flight Center, Aerospace Environmental Technology Conference; p 369-378.

Fuchs, F. J. (2015). Ultrasonic cleaning and washing of surfaces. In: Gallego-Juárez, J. A. y Graff, K. F. (Eds.) *Power ultrasonics: applications of high intensity ultrasound*, pp. 577-609. Cambridge: Woodhead Publishing.

Fuentes-Zaragoza, E. *et al.* (2010). Resistant starch as functional ingredient: A review. *Food Research International*, 43, 931-942.

Gabaldón-Leyva, C.A. (2007). Effect of ultrasound on the mass transfer and physical changes in brine bell pepper at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 81, 374–379.

Gaboriaud. P.L.F. (1984). Sterilisation des liquides par ultrasons. French Patent 2 575 641 A1.

Gallant, D. *et al.* (1972). Microscopic effects of ultrasound on the structure of potato starch preliminary study. *Starch*, 24, 116-123.

Gallego-Juárez, J. A., Elvira-Segura, L. y Rodríguez-Corral, G. (2003). A power ultrasonic technology for deliquoring. *Ultrasonics*, 41, 255-259.

Gallego-Juárez, J.A. (2010a). High-power ultrasonic processing: recent developments and prospective advances. *Physics Procedia*, 3, 35-47.

Gallego-Juárez, J.A. *et al.* (2010b). Power ultrasonic transducers with extensive radiators for industrial processing. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 953-964.



- Gallego-Juárez, J.A. (2017). Basic principles of ultrasound. In: Villamiel, M. *et al.* (Eds.). *Ultrasound in Food Processing. Recent advances*, pp. 4-26. Wiley Blackwell, Chichester, UK.
- Gambuteanu, C y Alexe, P. (2015). Comparison of thawing assisted by low-intensity ultrasound on technological properties of pork *Longissimus dorsi* muscle. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 2130-2138.
- Gao, S. *et al.* (2014). Inactivation of microorganisms by low-frequency high-power ultrasound: 1. Effect of growth phase and capsule properties of the bacteria. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 446-453.
- García, M.L. *et al.* (1989). Effect of heat and ultrasonic wave son the survival of two strains of *Bacillus subtilis*. *Journal of Applied Bacteriology*, 67, 619-628.
- García-Pérez, J.V. *et al.* (2006). Ultrasonic drying of foodstuff in a fluidized bed: Parametric study. *Ultrasonics* 44, 539–543.
- Garrido Pertierra *et al.* (2006). Aminoácidos: propiedades generales. En: *Fundamentos de Bioquímica Estructural*, pp. 51-69. Madrid, España: Tébar.
- Ghafoor, M. *et al.* (2014). Ultrasound assisted hydration of navy beans (*Phaseolus vulgaris*). *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 409-414.
- Ghasemi, S. y Abbasi, S. (2014). Formation of natural casein micelle nanocapsule by means of pH changes and ultrasound. *Food Hydrocolloids*, 42, 42-47.
- Giuberti, G. *et al.* (2015). Cooking quality and starch digestibility of gluten free pasta using new bean flour. *Food Chemistry*, 175, 43-49.
- Gogate, P.R. Sutkar, V.S. y Pandit, A.B. (2011). Sonochemical reactors: important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011), 1066-1082.
- Gong, C. y Hart, D.P. (1998). Ultrasound induced cavitation and sonochemical yields. *The Acoustic Society of America*, 104, 1–16.

Gowen, A. *et al.* (2007). Modelling the water absorption process in chickpeas (*Cicer arietinum* L.)—The effect of blanching pre-treatment on water intake and texture kinetics. *Journal of Food Engineering*, 78, 810-819.

Granot, Y. y Rubinsky, B. (2008). Mass transfer model for drug delivery in tissue cells with reversible electroporation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 5610–5616

Grieser, F. (2015). Ultrasound in heterogeneous systems and applications in food processing. In: *Sonochemistry and the acoustic bubble*, pp. 251-275. Elsevier.

Güçlü-Üstündağ, Ö y Mazza, G. (2007) Saponins: Properties, applications and processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47:3, 231-258.

Guo, Y.J. *et al.* (2017). An integrated antioxidant activity fingerprint for commercial teas based on their capacities to scavenge reactive oxygen species. *Food Chemistry*, 237, 645-653.

Han, I. H. y Baik, B. (2006). Oligosaccharide content and composition of legume and their reduction by soaking, cooking, ultrasound and high hydrostatic pressure. *Cereal Chemistry*, 83, 428-433.

Harbowy, M. E. (1997). Tea Chemistry. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 16 (5), 415-480.

Hart, E.J. y Henglein, A. (1985). Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (20), 4342-4347.

Hayashi, N. *et al* (2013). Objective evaluation methods for the bitter and astringent taste intensities of black and oolong teas by a taste sensor. *Food Research International*, 53, 816-821.

Henglein, A., Ulrich, R. y Lilie, J. (1989). Luminescence and chemical action by pulsed Ultrasound. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 1974–1979.

Henglein, A. y Gutiérrez, M. (1993). Sonochemistry and sonoluminescence: effects of external pressure. *Journal of Physical Chemistry*, 97, 158-162.

Hernández Bermejo, J. E. y León, J. (1994). FAO Plant Production and Protection Series, 26. Neglected crops: 1492 from a different perspective.

Hielscher (2018). Ultrasonidos con extracción Soxhlet.

<https://www.hielscher.com/es/ultrasonic-soxhlet-extraction.htm>

Ho, S. y Mittal, G.S. (2000). High voltage pulsed electric field for liquid food pasteurization. *Food Reviews International*, 16 (4), 395-434.

Hodnett, M. Choi, M.J. y Zeqiri, B. (2007). Towards a reference ultrasonic cavitation vessel. Part 1: Preliminary investigation of the acoustic field distribution in a 25 kHz cylindrical cell. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 29–40.

Huang, Q., Li, L. y Fu, X. (2007). Ultrasound effects on the structure and chemical reactivity of cornstarch granules. *Starch*, 59, 371-378.

Hu, S. Q. *et al.* (2013). An improvement in the immersion freezing process for frozen dough via ultrasound irradiation. *Journal of Food Engineering*, 114, 22-28.

IA Poultry para la descontaminación de canales de pollos. *SonoSteam*.

<https://sonosteam.com/es/equipamiento-avicola/> [01/03/2018]

Ibisi, M.I. (1966). *The variation of the relative intensity of cavitation with temperature*, Durham theses. Durham University. Available at Durham E-Theses Online: <http://etheses.dur.ac.uk/10416/>.

Iida, Y. *et al.* (2005). Sonochemistry and its dosimetry. *Microchemistry Journal*, 80, 159-164.

Iida, Y. *et al.* (2008). Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 140-146.

Industrial Sonomechanics. High-intensity ultrasound for industrial applications. Barbell horn ultrasonic technology.

[http://sonomechanics.com/technology/barbell\\_horn\\_ultrasonic\\_technology/](http://sonomechanics.com/technology/barbell_horn_ultrasonic_technology/) [04/09/17].

Industrial Sonomechanics. HSP-3000 industrial scale processor.

[http://sonomechanics.com/products\\_services/3000\\_w\\_industrial-scale\\_processor/](http://sonomechanics.com/products_services/3000_w_industrial-scale_processor/)

[10/09/2017]

Interempresas (2017). Ultrawine, innovación tecnológica al servicio de la enología. *Interempresas.net/Industria Vitivinícola*.

<http://www.interempresas.net/Vitivinicola/Articulos/167968-Ultrawine-innovacion-tecnologica-al-servicio-de-la-enologia.html> [12/12/2017]

Islam, N. *et al.* (2014). The effect of ultrasound-assisted immersion freezing on selected physicochemical properties of mushrooms. *International Journal of Refrigeration*, 42, 121-133.

Jacobs, S.E. y Thonrley, M.J. (1954). The lethal action of ultrasonic waves on bacteria suspended in milk and other liquids. *Journal of Applied Bacteriology*, 17, 38-56.

Jafari, S. M., He, Y. y Bhandari, B. (2007). Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidification techniques. *Journal of Food Engineering*, 82, 478-488.

Jahouach-Rabai, W. *et al.* (2008). Influence of bleaching by ultrasound on fatty acids and minor compounds of olive oil. Qualitative and Quantitative analysis of volatile compounds (by SPME coupled to GC/MS). *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 590-597.

Jüschke, M. y Koch, C. (2012). Model processes and cavitation indicators for a quantitative description of an ultrasonic cleaning vessel: Part I: experimental results. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 787-795.

Khan, I. A. y Abourashed, E. A. (2010). *Leung's encyclopaedia of common natural ingredients*, pp. 590-594. Hoboken, New Jersey: Wiley y Sons, Inc.

Kanthale, P.M. *et al.* (2003). Mapping of an ultrasonic horn: link primary and secondary effects of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 331–335

Kay, D. E. (1979). *Legumbres alimenticias*. Editorial Acribia, Zaragoza.

Kendare, S. B. y Singh, R. P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*, 48 (4), 412-422.

Kenneth, J.H. *et al.* (1997). A guide to acid, alkaline, emulsion and ultrasonic cleaning. ASM International.

Kentish, S. y Ashokkumar, M. (2011). The physical and chemical effects of ultrasound. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 1-13. London: Springer. Food Engineering Series.

Kentish, S. (2017). Engineering principles of ultrasound technology. In: Bermúdez-Aguirre, D. (ed.). *Ultrasound: Advances in food processing and preservation*. London: Elsevier Academic Press.

Khokhar, S. y Owusu-Apenten, R.K (2003). Antinutritional factors in food legumes and effects of processing. In: *The role of food, agriculture, forestry and fisheries in human nutrition*, pp. 82-116. Encyclopedia of life support systems (EOLSS). Oxford: EOLSS.

Kinjo, J. *et al.* (2000). Anti-herpes virus activity of fabaceous triterpenoidal saponins. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 23, 887-889.

Kirpalani, D.M. y McQuinn, K.J. (2006). Experimental quantification of cavitation yield revisited: focus on high frequency ultrasound reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 1-5.

Kissam, A.D. *et al.* (1981). Water-thawing of fish using low frequency acoustics. *Journal of Food Science*, 47, 71-75.

Kissam, A. D. (1985). Acoustic thawing of frozen food. *Journal of the Acoustical Society of America*, 78 (2), 819. US 4504498 A.

Knirsch, M., *et al.* (2010). Ohmic heating - a review. *Trends in Food Science y Technology*, 21, 436-441

Kobayashi, T., Chai, X. y Fujii, N. (1999). Ultrasound enhanced cross-flow filtration. *Separation and Purification Technology*, 17, 31-40.

Koda, S. *et al.* (2003). A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (3), 149-56.

Kotnik *et al.* (2015) Electroporation-based applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 33, 8.

Krefting, D., Mettin, R. y Lauterborn, W. (2004). High-speed observation of acoustic cavitation erosion in multibubble systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 119–123.

Krokida, M. K. y Marinos-Kouris, D. (2003). Rehydration kinetics of dehydrated products. *Journal of Food Engineering*, 57, 1-7.

Kuriyama, S. *et al.* (2006). Green tea consumption and mortality due to cardiovascular disease, cancer, and all causes in Japan: The Ohsaki Study. *Journal of the American Medical Association*, 296, 1255-1265.

Kuttruff, H. (1991) Non-Destructive Testing of Materials. In: *Ultrasonics*. Dordrecht: Springer.

Kyllönen, H. M., Pirkonen, P. y Nyström, M. (2005). Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review. *Desalination*, 181, 319-335.

Kyllönen, H *et al.* (2006). Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 295-302.

Lafiandra, D. *et al.* (2016). Kernel components of technological value. In: Sissons, M. *et al.* (Eds.) *Durum Wheat: Chemistry and Technology*. Academic Press.

Latt, K. K. y Kobayashi, T. (2006). Ultrasound-membrane hybrid processes for enhancement of filtration properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13, 321-328.

Lee, Y. P. y Takahashi, T. (1966). An improved colorimetric determination of amino acids with the use of ninhydrin. *Analytical Biochemistry*, 14, 71-77.

Lee, L. S. *et al.* (2013). Optimization of ultrasonic extraction of phenolic antioxidants from green tea using response surface methodology. *Molecules*, 18, 13530-13545.

Legay, M. *et al.* (2011). Enhancement of heat transfer by ultrasound: Review and recent advances. *International Journal of Chemical Engineering*, DOI: 10.1155/2011/670108.

Leighton, T.G. (1997). A strategy for the development and standardisation of measurement methods for high power/cavitating ultrasonic fields: review of cavitation monitoring techniques. ISVR Technical Report No 263.

Leighton, T.G. (2007). What is ultrasound? *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 93, 3–83.

Lentacker, I. *et al.* (2014). Understanding ultrasound induced sonoporation: Definitions and underlying mechanisms. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 72, 49-64.

Lentle, R.G. y Janssen, P.W.R. (2011). *The physical processes of digestion*. Nueva York: Springer.

Leong, T.S.H. *et al.* (2009). Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 721–727.

Leong, T.S.H. *et al.* (2017). Preparation of water-in-oil-in-water emulsions by low frequency ultrasound using skim milk and sunflower oil. *Food Hydrocolloids*, 63, 685-695.

Liang, Y.R. *et al.* (1990). A study on chemical composition of two special green teas (*Camellia sinensis*). *Science of Food and Agriculture*, 53, 541-548.

Li, B. y Sun, D. W. (2002). Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review. *Journal of Food Engineering*, 54, 175–182.

Li, M.K. y Fogler, H. S. (1978a). Acoustic emulsification. Part I. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 88 (3): 499-511.

Li, M.K. y Fogler, H. S. (1978b). Acoustic emulsification. Part II. Breakup of the primary oil droplets in a water medium. *Journal of Fluid Mechanics*, 88 (3): 513-528.

Liu, L. *et al.* (2013). Ultrasonic field distribution and ultrasonic desulfurization efficiency. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 696-702.

Löning, J.M., Horst, C. y Hoffmann, U. (2002). Investigations on the energy conversion in sonochemical processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 169–179.

López, P. *et al.* (1994). Inactivation of peroxidase, lipoxygenase, and polyphenol oxidase by manothermosonication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 252–256.

López, P. *et al.* (1998). Inactivation of tomato pectic enzymes by manothermosonication. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung A-Food Research and Technology*, 207, 249–252.

López, P. *et al.* (1994). Inactivation of peroxidase, lipoxygenase, and polyphenol oxidase by manothermosonication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 252-256.

Louisnard, O. (2012). A simple model of ultrasound propagation in a cavitating liquid. Part II: Primary Bjerknes force and bubble structures. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 66-76.

Louisnard, O. y González-García, J. (2011). Acoustic cavitation. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 1-13. London: Springer. Food Engineering Series.

Lubicki, P. y Jayaram, S. (1997). High voltage pulse application for the destruction of Gram negative bacterium *Yersinia enterocolitica*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 43, 135-141.

Luo, Z. *et al.* (2008). Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties of maize starches differing in amylose content. *Starch*, 60, 646-653.



Luengo Maranillo, E. (2015). *Evaluación de la tecnología de pulsos eléctricos de alto voltaje para la mejora de distintos procesos de extracción*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.

Maa, Y. F. y Hsu, C. C. (1999). Performance of sonication and microfluidification for liquid-liquid emulsification. *Pharmaceutical Development and Technology*, 4, 233-240.

Ma, Z. y Boye, J. I. (2013). Advances in the design and production of reduced-fat and reduced-cholesterol salad dressing and mayonnaise: a review. *Food Bioprocess Technology*, 6, 648-670.

Malykh, N., Petrov, V. y Sankin, G. (2003). On sonocapillary effect. Proceedings of the 5<sup>th</sup> World Congress on Ultrasonics. París. Pp. 1343-1346.

Mancosky, D.G. y Milling, P. (2011). Controlled cavitation for scale-free heating, gum hydration and emulsification in food and consumer products. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 191-211. Springer. Food Engineering Series, London, UK.

Mañas, P., Pagán, R. y Raso, J. (2000a). Predicting lethal effect of ultrasonic waves under pressure treatments on *Listeria monocytogenes* ATCC 15313 by power measurements. *Journal of Food Science*, 65(4), 663–667.

Mañas, P. *et al.* (2000b). Inactivation of *S. typhimurium*, *S. enteritidis* and *S. senftenberg* by ultrasonic waves under pressure. *Journal of Food Protection*, 63, 451–456.

Mark, G. *et al.* (1998). OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution. Part II: terephthalate and Fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrasonics Sonochemistry*, 5, 41-52.

Martín, M. J., Pablos, F. y González, G. (2000). HPLC determination of catechins and caffeine in tea. Differentiation of green, black and instant teas. *Analyst*, 125, 421-425.

Mason, T.J., Paniwnyk, L. y Lorimer, J.P. (1996). The uses of ultrasound in food technology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3, 253-260.

Mason, T.J. (2000). Large scale sonochemical processing: aspiration and actuality. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7, 145-149.

Mason, T.J. *et al.* (2005). Other non-thermal processing techniques: Application of ultrasound. In: Sun, D. W. (ed.). *Emerging Technologies for food processing*, pp.323-345. London: Elsevier Academic Press.

Mason, T.J. (2016). Ultrasonic cleaning: An historical perspective. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 519–523

Mason, T.J. y Vinatoru, M. (2017). Ultrasonically assisted extraction in food processing and the challenges of integrating ultrasound into the food industry. In: Villamiel, M *et al.* (Eds.). *Ultrasound in Food Processing. Recent advances*, pp. 329-353. Wiley Blackwell, Chichester, UK.

Mawson, R. *et al.* (2011). Ultrasound in enzyme activation and inactivation. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 369-404. London: Springer. Food Engineering Series.

Mayonnaise and salad dressing products (2016). In: Featherstone, S. (ed.). *A complete course in canning and related processes* (Fourteenth Edition). Volume 3: Processing procedures for canned food products. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition.

McClements, D.J. (1995). Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 293-299.

McClements, D.J. (2002). Theoretical prediction of emulsion color. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, 63-89.

Mhetre, A.S. y Gogate, P.R. (2014). New design and mapping of sonochemical reactor operating at capacity of 72 L. *Chemical Engineering Journal*, 258, 69-76.

Mir, L.M. *et al.* (1995). Biomedical applications of electric pulses with special emphasis on antitumor electrochemotherapy. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38, 203-207.

Miklavčič, D., Tessié, J. y Neumann, E. (2014). Bio-Electroporation 2013 — New biotechnological and clinical applications. *Bioelectrochemistry*, 100, 1–2.

Miles, C.A., Morley, M.J. y Rendell, M. (1999). High power ultrasonic thawing of frozen foods. *Journal of Food Engineering*, 39, 151-159.

Moholkar, V.S. *et al.* (2002). Characterization of an ultrasonic system using wavelet transforms. *Chemical Engineering Science*, 57, 617 – 629.

Montignac. Factores que modifican el índice glucémico.

<http://www.montignac.com/es/factores-que-modifican-el-ig/>

Morison, K.R. y Hutchinson, C.A. (2009). Limitations of the Weissler reaction as a model reaction for measuring the efficiency of hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 176–183.

Mujumdar, A. S. y Devahastin, S. (2011). Fundamental principles of drying. In: *Industrial Transfer Processes*, pp. 1-22.

Musavian, H.S. *et al.* (2015). Combined steam-ultrasound treatment of 2 seconds achieves significant high aerobic count and Enterobacteriaceae reduction on naturally contaminated food boxes, crates, conveyor belts, and meat knives. *Journal of Food Protection*, 78, 430-435.

Musielak, G., Mierzwa, D. y Kroehnke, J. (2016). Food drying enhancement by ultrasound. A review. *Trends in Food Science and Technology*, 56,126-141.

Muthukumar, S. *et al.* (2005). Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 258, 106–114.

Nakagawa, M. (1970). Electrophysiological study of green tea taste; the predominant effect of (–)-epigallocatechin gallate on the taste nerve response of the toad. *Study of Tea*, 48, 77-83.

Nakagawa, M. (1975). Contribution of green tea constituents to the intensity of taste element of brew. *Agricultural and Biological Chemistry*, 34 (12), 1773-1780.

Jaffrezic-Renault, N. (2010). Sensors for measuring biodegradable and total organic matter in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 848-857.

Nascentes, C. *et al.* (2001). Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimisation conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 12, 57-63.

Nguyen, T.T. *et al.* (2017). Dependence of cavitation, chemical effect, and mechanical effect thresholds on ultrasonic frequency. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 301-306.

Nikzade, V., Tehrani, M. M. y Saadatmand-Tarzjan, M. (2012). Optimization of low-cholesterol-low-fat mayonnaise formulation: Effect on using soy milk and some stabilizer by a mixture design approach. *Food Hydrocolloids*, 28, 344-352.

Nomura, H. y Koda, S. (2015). What is sonochemistry? In: *Sonochemistry and the acoustic bubble*, pp. 1-9.

Noshad, M. *et al.* (2012). Kinetic modelling of rehydration in air-dried quinces pretrated with osmotic dehydration and ultrasonic. *Journal of Food Processing and Preservation*, 36, 383-392.

Oliveira, F.A.R. y Ilincanu, L. (1999). Rehydration of dried plant tissues: basic concepts and mathematical modeling. In: Oliveira, J.C. Oliveira (Eds.). *Processing Foods*, pp. 201–227. Boca Raton: CRC Press.

Olympus Scientific Solutions. What is ultrasound? Ultrasonic flaw detection tutorial.

<https://www.olympus-ims.com/en/ndt-tutorials/flaw-detection/ultrasound/> [17/07/17].

Ordóñez, J.A. *et al.* (1984). A note on the effect of combined ultrasonic and heat treatments on the survival of thermotolerant streptococci. *Journal of Applied Bacteriology*, 56, 175-177.

Ordóñez, J.A. *et al.* (1987). Effect of the combined ultrasonic and heat treatment (thermoultrasonication) on the survival of a strain of *Staphylococcus aureus*. *Journal of Dairy Research*, 54, 61-67.

Ortuño, C. *et al.* (2010). Influence of power ultrasound application on mass transport and microstructure of orange peel during hot air drying. *Physics Procedia*, 3, 153–159.

Pagán, R. *et al.* (1999a). Resistance to heat-shocked cells of *Listeria monocytogenes* to manosoniation and to manothermosonication. *Letters in Applied Microbiology*, 28, 71-75.

Pagán *et al.* (1999b). Bacterial resistance to ultrasonic waves under pressure at non-lethal (manosonication) and lethal (manothermosonication) temperatures. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 297-300.

Pagani, M. A. y Marti, A. (2016). Durum wheat pasta: the past, the present and the future. VI Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Córdoba.

Pan, X., Niu, G. y Liu, H. (2003). Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves. *Chemical Engineering and Processing*, 42, 129-133.

Paniwnyk, L. (2017). Applications of ultrasound in processing of liquid foods: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 794-806.

Pastore, R. L. y Fratellone, P. (2006). Potential health benefits of green tea (*Camellia sinensis*): a narrative review. *Diet and Nutrition*, 6, 531-539.

Patist, A. y Bates, D. (2008). Ultrasonics innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 147-154.

Perva-Uzunalić, A. *et al.* (2006). Extraction of active ingredients from green tea (*Camellia sinensis*): Extraction efficiency of major catechins and caffeine. *Food Chemistry*, 96, 597-605.

Peshkovsky, A.S. y Bystryak, S. (2014). Continuous-flow production of a pharmaceutical nanoemulsion by high-amplitude ultrasound: process scale-up. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82,132-136.

Petigny, L *et al.* (2013). Batch and continuous ultrasound assisted extraction of boldo leaves (*Peumus boldus* Mol.). *International Journal of Molecular Science*, 14, 5750-5764.

Petitot, M. *et al.* (2010). Fortification of pasta with split pea and faba bean flours: Pasta processing and quality evaluation. *Food Research International*, 43, 634–641.

Piorkowski, D.T. y McClements, D.J. (2014). Beverage emulsions: Recent developments in formulation, production and applications. *Food Hydrocolloids*, 42, 5-41.

Piyasena, P., Mohareb, E. y McKellar, R.C. (2003). Inactivation of microbes using ultrasound: a review. *International Journal of Food Microbiology*, 87, 207– 216.

Pohlman, F. W., Dikeman, M. E. y Zayas, J. F. (1997a). The effect of low intensity ultrasound treatment on shear properties, color stability and shelf-life of vacuum-packaged beef semitendinosus and biceps femoris muscles. *Meat Science*, 45, 329-337.

Pohlman, F. W., Dikeman, M. E. y Kropf, D. H. (1997b). Effects of high intensity ultrasound treatment, storage time and cooking method on shear, sensory, instrumental color and cooking properties of packaged and unpackaged beef pectoralis muscle. *Meat Science*, 46, 89-100.

Pohlman, F. W. *et al.* (1997c). Effects of ultrasound and convection cooking to different end point temperatures on cooking characteristics, shear force and sensory properties, composition and microscopic morphology of beef longissimus and pectoralis muscles. *Journal of Animal Science*, 75, 386-401.

Pokhrel, N., Vabbina, P. K. y Pala, N. (2016). Sonochemistry: Science and Engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 104-128.

Pollini, M. *et al.* (2016). Manufacture of pasta products. In: Sissons, M. *et al.* (Eds.). *Durum Wheat Chemistry and Technology*, pp 161-173. Academic Press, USA

Povey, M. J. W. y Mason, T. J. (1998). *Ultrasound in food processing*. London: Blackie Academic and Professional.

Power Ultrasonics. Anatomy of an ultrasonic system (2016).

<http://www.powerultrasonics.com/content/anatomy-ultrasonic-system> [30/08/2017]

Prasad Naidu, D.V. *et al.* (1994). Modelling of a batch sonochemical reactor. *Chemical Engineering Science*, 49, 877-888.

Price, K.R., Johnson, G.R., y Fenwick, G.R. (1987). The chemistry and biological significance of saponins in foods and feedingstuffs. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 26(1), 27–135.

Puértolas, E. *et al.* (2012). Improving mass transfer to soften tissues by pulsed electric fields: fundamentals and applications. *Annual Review of Food Science and Technology*, 3, 263-82.

Puértolas *et al.* (2013). Industrial application of pulsed electric field for food pasteurization: review of its technical and commercial viability. *CyTA – Journal of Food*, 11, 81–88.

Puig, A. *et al.* (2012). Moisture loss kinetics and microstructural changes in eggplant (*Solanum melongena* L.) during conventional and ultrasonically assisted convective drying. *Food and Bioproducts Processing*, 90, 624-632.

Pujolá, M., Ferreras, A. y Casañas, F. (2007). Protein and starch content of raw, soaked and cooked beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Food Chemistry*, 102, 1034-1041.

Pusonics. High frequency ultrasound applications. Defoaming

[http://www.pusonics.es/ultrasonic-defoaming\\_1](http://www.pusonics.es/ultrasonic-defoaming_1) [29/09/17]

Ramachandran, K.B. *et al.* (2006). Kinetic study of hydrolysis of oils by lipase with ultrasonic emulsification. *Biochemical Engineering Journal*, 32, 19-24.

Ramisetty, K.A., Pandit, A.B. y Gogate, P.R. (2015). Ultrasound assisted preparation of emulsion of coconut oil in water: Understanding the effect of operating

parameters and comparison of reactor designs. *Chemical Engineering and Processing*, 88, 70–77.

Rao, P.R. y Rathod, V.K. (2015). Mapping study of an ultrasonic bath for the extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata* using ultrasound. *Industrial Crops and Products*, 66, 312-318.

Rapport Technique CEI IEC 60886 (1987). Recherches sur les méthodes d'essai des appareils pour le nettoyage aux ultrasons

Raso, J. *et al* (1998). Influence of temperature and pressure on the lethality of ultrasound. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, 465-471.

Raso, J., Condón, S. y Álvarez, I. (2014). Nono-thermal processing. Pulsed Electric Fields. In: *Encyclopedia of Food Microbiology* (Second Edition), pp. 966–973.

Raso, J., Ferrari, G. y Miklavčič, D. (2015). Applications of pulsed electric field for food processing — Special issue. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 29, 1.

Raso *et al.* (2016). Recommendations guidelines on the key information to be reported in studies of application of PEF technology in food and biotechnological processes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 37, 312–321.

Rastogi, N. K. (2011). Opportunities and challenges in application of ultrasound in food processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 705-722.

Reineke, K. *et al.* (2015). Sterilization of liquid foods by pulsed electric fields – an innovative ultra-high temperature process. *Frontiers in Microbiology*, 6, 400.

Resmini, P. y Pagani, M. A. (1983). Ultrastructure studies of pasta. A review. *Food Microstructure*, 2, 1-12.

Reto, M. *et al.* (2014). Green tea (*Camellia sinensis*): hypocholesterolemic effects in humans and anti-inflammatory effects in animals. *Food and Nutrition Sciences*, 5, 2185-2194.



Richards, W.T. y Loomis, A.L. (1927). The physical and biological effects of high-frequency sound-waves of great intensity. *Philosophical Magazine*, 4, 417-436.

Riera, E. *et al.* (2004). Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 241-244.

Riera, E., Gallego-Juárez, J.A. y Mason, T.J. (2006). Airborne ultrasound for the precipitation of smokes and powders and the destruction of foams. *Ultrasonic Sonochemistry*, 13, 107-116.

Rodríguez., G. *et al.* (2010). Experimental study of defoaming by air-borne ultrasonic technology. *Physics Procedia*, 3, 135-139.

Rodríguez Vidal, F.J. (2015). Procesos de potabilización del agua e influencia del proceso de ozonización. Ediciones Díaz de Santos. ISBN: 978 84 9052 010 9.

Sack, M. y Mueller, G. (2016). Scaled design of PEF treatment reactors for electroporation-assisted extraction processes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 37, 400-406.

Saeed, M. *et al.* (2017). Green tea (*Camellia sinensis*) and L-theanine: Medicinal values and beneficial applications in humans—A comprehensive review. *Biomedicine y Pharmacotherapy*, 95, 1260-1275.

Sainz, A. (2016). *Descongelación de alimentos asistida con ultrasonidos*. Dirección: Ciudad-Hidalgo, S. y Álvarez, I. Trabajo de Fin de Grado, Universidad de Zaragoza.

Sala, F.J. *et al.* (1992). Procedimiento para la destrucción de microorganismos y enzimas: proceso MTS. Spanish Patent 93/00021.

Sala, F.J. *et al.* (1995). Effect of heat and ultrasound on microorganisms and enzymes. In: Gould, G. W. (ed.). *New Methods of Food Preservation* pp. 176-204. London: Blackie Academic and Professional.

Samaniego-Sánchez, C. *et al.* (2011). The influence of domestic culinary processes on the Trolox Equivalent Antioxidant capacity of green tea infusions. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24, 79-86.

Samaranayake, C.P., Sastry, S.K. y Zhang, H. (2005). Pulsed ohmic heating – a novel technique for minimization of electrochemical reactions during processing. *Journal of Food Science*, 70 (8), 460–465.

Sánchez., E. *et al.* (1999). Influence of ultrasound on mass transport during cheese brining. *European Food Research and technology*, 209, 215-219.

Santana, R.C., Perrechil, F.A. y Cunha, F.L. (2013). High- and Low-energy emulsifications for food applications: A focus on process parameters. *Food Engineering Reviews*, 5, 107-122.

Sarang, S. *et al.* (2007). Product formulation for ohmic heating: blanching as a pretreatment method to improve uniformity in heating of solid-liquid food mixtures. *Journal of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties*, 72(5), 227-234.

Šárka, E. y Dvořáček, V. (2017). New processing and applications of waxy starch (a review). *Journal of Food Engineering*, 206, 77-87.

Sastry, S.K. y Barach, J.T. (2000). Ohmic and Inductive Heating. *Food Science*, 65 (8), 42-46.

Sastry, S.K. (2005). Advances in ohmic heating and moderate electric field (MEF) processing. In: Barbosa-Cánovas, G.V., Tapia, M.S., Cano, M.P. *Novel food processing technologies*. Boca Raton, Florida (EE.UU.): Marcel Dkker/CRC Press.

Sastry, S.K. *et al.* (2008). Ohmic Heating and Moderate Electric Field Processing. *Food Science and Technology International*, 14 (5), 419-422

Sayar, S., Turham, M. y Gunasekaran, S. (2001). Analysis of chickpea soaking by simultaneous water-transfer and water-starch reaction. *Journal of Food Engineering*, 50, 91-98.

Scanlon, M. G., Edwards, M. y Dexter, J. E. (2005). Pasta: strength and structure. *New Food*, 8, 10-15.

Scharbert, S. y Hofmann, T. (2005). Molecular definition of black tea taste by means of quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (13), 5377-5384.

Section II: electromagnetic processes (2011). In: Zhang, G.V. *et al.* (Eds.) *Nonthermal processing Technologies for Food*, pp. 155-201. Oxford: Wiley-Blackwell.

Sereshti, H., Samadi, S. y Jalali-Heravi, M. (2013). Determination of volatile components of green, black, oolong and white tea by optimized ultrasound-assisted extraction-dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1280, 1-8.

Seymour, J.D. Wallace, H. y Gupta, H.B. (1997). Sonochemical reactions at 640 kHz using an efficient reactor. Oxidation of potassium iodide. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 289-293.

Shanmugam, A. y Ashokkumar, M. (2017). Ultrasonic preparation of food emulsions. In: Villamiel, M. *et al.* (Eds.). *Ultrasound in Food Processes. Recent Advances*, pp. 287-310. Chichester: Wiley Blackwell.

Shen, K.C. *et al.* (2015). Use of Adaptive Focused Acoustics™ ultrasound in controlling liposome formation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 638–645.

Shuyuan, L. *et al.* (2017). Effect of steeping temperature on antioxidant and inhibitory activities of green tea extracts against  $\alpha$ -amylase,  $\alpha$ -glucosidase and intestinal glucose uptake. *Food Chemistry*, 234, 168-173.

Siljeström, M. *et al.* (1986). The effects of various thermal processes on dietary fibre and starch content of whole grain wheat and white flour. *Journal of Cereal Science*, 4(4), 315–323.

Singh, B.N. Shankar, S. y Sriavstava, R.K. (2011). Green tea catechin, epigallocatechin-3-gallate (EGCG): Mechanisms, perspectives and clinical applications. *Biochemical Pharmacology*, 82, 1807-1821.

Sissons, M. (2016) Methods used to assess and predict quality of durum wheat, semolina and pasta. In: Sissons, M. *et al.* (Eds.). *Durum Wheat Chemistry and Technology*, pp 213-219. Academic Press.

Soria, A.C. y Villamiel, M. (2010). Effect of ultrasound on the technological properties of food: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 323-331.

Sparg, S. G., Light, M. E. y van Staden, J. (2004). Biological activities and distribution of plant saponins. *Journal of Ethnopharmacology*, 94, 219-243.

Srichuwong, S. y Jane, J. L. (2007). Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: A review. *Food Science and Biotechnology*, 16, 663-674.

Sujka, M. y Jamroz, J. (2013). Ultrasound-treated starch: SEM and TEM imaging and functional behaviour. *Food Hydrocolloids*, 31, 413-419.

Suslick, K. (1990) Sonochemistry. *Science*, 247, 1439–1445.

Suslick, K., Millan M.M. y Ries, J.T. (1997). Chemistry Induced by Hydrodynamic Cavitation. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 9303-9304.

Sutkar, V.S. y Gogate, P.R. (2009). Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, 155, 26–36.

Tao, A.G.J. (1995) FAO Documento Técnico de Pesca, 330. Ictiopatología nutricional. Signos morfológicos de la carencia y toxicidad de los nutrientes en los peces cultivados.

Tao, Y. y Sun, D.W. (2015). Enhancement of Food Processes by Ultrasound: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 570-594.

Tealchemistry.com. Water and brewing temperatures.

<https://tealchemistry.ca/tea-brewing-guide/> [03/01/2018]

Tchuenbou-Magaia, F. L. y Cox, P. W. (2011). Tribological study of suspensions of cysteine-rich protein stabilized microbubbles and subsequent triphasic A/O/W emulsions. *Journal of Texture Studies*, 42, 185-196.

Teissié *et al.* (2002). Recent biotechnological developments of electropulsation. A prospective review. *Bioelectrochemistry*, 55, 107–112.

Terefe, N.S., Buckow, R. y Versteeg, C. (2015). Quality-Related Enzymes in Plant-Based Products: Effects of Novel Food-Processing Technologies Part 3: Ultrasonic Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55, 147–158.

This, H. (1996). *Los secretos de los pucheros*. Editorial Acribia, Zaragoza, España.

Thompson, L. H. y Doraiswamy, L. K. (1999). Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial Engineering and Chemical Research*, 38, 1215-1249.

Toepfl, S. Heinz, V. y Knorr, D. (2006). Applications of pulsed electric fields for the food industry. In: Raso, J., Heinz, V. (Eds.). *Pulsed electric fields technology for the food industry. Fundamentals and applications*, pp. 197-221. Nueva York: Springer.

Toepfl, S. Heinz, V. y Knorr, D. (2007). High intensity pulsed electric fields applied for food preservation. *Chemical Engineering and Processing*, 46, 537–546.

Toma, M. *et al.* (2001). Investigation of the effects of ultrasound on vegetable tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 137-142.

Tsao, R. (2010). Chemistry and Biochemistry of Dietary Polyphenols. *Nutrients*, 2, 1231-1246.

Tudoriča, C.M., Kuri, V. y Brennan, C.S. (2002). Nutritional and physicochemical characteristics of dietary fibre enriched pasta. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 347-356.

Turhan, M., Sayar., S. y Gunasekaran, S. (2001). Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering*, 53, 153-159.

UCA. Tabla periódica. Propiedades del aluminio: anodizado. Universidad de Cádiz.

<http://tablaperiodica.uca.es/Tabla/elementos/Aluminio/Grupo1/Prop.%20Al>  
[20/02/2018].

UNED (2017). El índice glucémico.

[http://www2.uned.es/peanutricionydieteticaI/guia/enfermedades/diabetes/manual\\_el\\_indice\\_glucemi.htm?ca=n0](http://www2.uned.es/peanutricionydieteticaI/guia/enfermedades/diabetes/manual_el_indice_glucemi.htm?ca=n0) [25/11/2017]

UK Tea y Infusions Association

<http://www.tea.co.uk/tea-a-brief-history> [11/12/17]

USDA Research Service. National Nutrient Database for Standard Reference Release 28. Full Report (All Nutrients): 16056, Chickpeas (garbanzo beans, bengal gram), mature seeds, raw.

[https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/4795?fgcd=ymanu=yfacet=yformat=Fullycount=ymax=50yoffset=ySORT=defaultYorder=ascyqllookup=16056yds=yqt=yqp=yqa=yqn=yq=yinq="](https://ndb.nal.usda.gov/ndb/foods/show/4795?fgcd=ymanu=yfacet=yformat=Fullycount=ymax=50yoffset=ySORT=defaultYorder=ascyqllookup=16056yds=yqt=yqp=yqa=yqn=yq=yinq=). [16/09/2017].

US Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations Title 21. Part 69: Food dressings and flavorings. Section 140: mayonnaise.

Van Nieuwenhuijzen, A. y Van der Graaf, J. (2011). *Handbook on particle separation processes*, pp 66-68. Londres: IWA Publishing.

Vansteelandt, J. y Delcour, J.A. (1998). Physical behaviour of durum wheat starch (*Triticum durum*) during industrial pasta processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2499-2503.

Venditti, E., *et al.* (2010). Hot vs. cold water steeping of different teas: Do they affect antioxidant activity? *Food Chemistry*, 119, 1597–1604.

Vercet, A., Lopez, P. y Burgos, J. (1999). Inactivation of heat-resistant pectinmethylesterase from orange by manothermosonication. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 432–437.

Vercet, A., Burgos, J. y Lopez-Buesa, P. (2002). Manothermosonication of heat-resistant lipase and protease from *Pseudomonas fluorescens*: Effect of pH and sonication parameters. *Journal of Dairy Research*, 69, 243–254.

Verhaagen, B. y Fernández Rivas, D. (2016). Measuring cavitation and its cleaning effect. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 619-628.

Villamiel, M. y de Jong, P. (2000). Influence of high-intensity ultrasound and heat treatment in continuous flow on fat, proteins and native enzymes of milk. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 472-478.

Villamiel, M., Verdurmen, R. y de Jong, P. (2000). Degassing of milk by high-intensity ultrasound. *Milchwissenschaft*, 55, 123-125.

Vimini, R.J., Kemp, J.D. y Fox, J.D. (1983). Effects of low frequency ultrasound on properties of restructured beef rolls. *Journal of Food Science*, 48, 1572-1573.

Vindiola, O.L., Seib, P.A. y Hosney, R.C. (1986). Accelerated development of the hard-to-cook state in beans. *Cereal Foods World*, 31, 538-552.

Vuong, Q. *et al.* (2011). Optimizing conditions for the extraction of catechins from green tea using hot water. *Journal of Separation Science*, 34, 3099-3106.

Vuong, Q. *et al.* (2012). Improved extraction of green tea components from teabags using the microwave oven. *Journal of Food Composition and Analysis*, 27, 95-101.

Walking-Ribeiro, M. *et al.* (2009). Shelf life and sensory evaluation of orange juice after exposure to thermosonication and pulsed electric fields. *Food and Bioprocess Processing*, 87, 102-107.

Wambura, P., Yang, W. y Wang, Y. (2008). Power ultrasound enhanced one-step soaking and gelatinization for rough rice parboiling. *International Journal of Food Engineering*, 4, 1-12.

Wang, H. *et al.* (2016). Understanding the structure and digestibility of heat-moisture treated starch. *International Journal of Biochemical Macromolecules*, 88, 1-8.

Wang., R.Y. *et al.* (2000). Development of an automated on-line analysis system using flow injection, ultrasound filtration and CCD detection. *Talanta*, 52, 129-139.

Weiss, J. (2008). Emulsion processing. Homogenization. *Food Emulsions Short Course*. University of Massachusetts. Amherst, MA. November 13-14, 2008.

Weiss, J., Kristbergsson, K. y Kjartasson, G.T. (2011). Engineering food ingredients with high-intensity ultrasound. In: Feng, H., Barbosa-Cánovas, G. V. y Weiss, J. (Eds.). *Ultrasound Technologies for food and bioprocessing*, pp. 239-287. London: Springer. Food Engineering Series.

Weissler, A. (1953). Sonochemistry: The production of chemical changes with sound waves. *The Journal of Acoustical Society of America*, 25, 651.

West, R., Seetharaman, K. y Duizer, L.M. (2013). Effect of drying profile and whole grain content on flavour and texture of pasta. *Journal of Cereal Science*, 58, 82-88.

Wood, R.J., Lee, J. y Bussemaker, M.J. (2017) A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions. *Ultrasonics sonochemistry*, 38, 351-370.

Wróbel y Pawlak (2007). A comparison study of the pulse-echo and through-transmission ultrasonics in glass/epoxy composites. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 22, 51-55.

Xia, T., Shi, S. y Wan, X. (2006). Impact of ultrasonic-assisted extraction on the chemical and sensory quality of tea infusion. *Journal of Food Engineering*, 74, 557-560.

Xin, Y. *et al.* (2014). The effects of ultrasound-assisted freezing on the freezing time and quality of broccoli (*Brassica oleracea* L. var. botrytis L.) during immersion freezing, *International Journal of Refrigeration*, 41, 82-91.

Xin., Y. *et al.* (2015). Research trends in selected blanching pre-treatments and quick freezing technologies as applied in fruits and vegetables: a review. *International Journal of Refrigeration*, 57, 11-25.

Xu, Y. Q. *et al.* (2018). Effect of extraction methods on the chemical components and taste quality of green tea extract. *Food Chemistry*, 248, 146-154.

Yang, D.J., Hwang, L.S. y Lin, J.T. (2007). Effects of different steeping methods and storage on caffeine, catechins and gallic acid in bag tea infusions. *Journal of Chromatography*, 1156, 312-320.



Yang, Y. *et al.* (2012). Fabrication of ultrafine edible emulsions: Comparison of high-energy and low-energy homogenization methods. *Food Hydrocolloids*, 29, 398-406.

Yao, Y. (2016). Enhancement of mass transfer by ultrasound: application to adsorbent regeneration and food drying/dehydration. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 512-531.

Yi, T. *et al.* (2015). Comparison of ten major constituents in seven types of processed tea using HPLC-DAD-MS followed by principal component and hierarchical cluster analysis. *LWT-Food Science and Technology*, 62, 194-201.

Yin, J. F. *et al.* (2014). Effect of Ca<sup>2+</sup> concentration on the tastes from the main chemicals in green tea infusions. *Food Research International*, 62, 941-946.

Yoon, S. W. *et al.* (2002). Leakage of cellular material from *Saccharomyces cerevisiae* by ohmic heating. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 12, 183-188.

Young, F.R. (1989). *Cavitation*. Nueva York: McGraw-Hill.

Yildirim, A., Öner, M. D. y Bayram, M. (2011). Fitting Fick's model to analyze water diffusion into chickpeas during soaking with ultrasound treatment. *Journal of Food Engineering*, 104, 134-142.

Zeqiri, B. y Hodnett, M. (1997). A strategy for the development and standardisation of measurement methods for high power/cavitating ultrasonic fields: review of high power field measurement techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4 (4), 273-288.

Zhang, K. *et al.* (2009). Sonochemical preparation of polymer nanocomposites. *Molecules*, 14, 2095-2110.

Zhang, Q.H., Barbosa-Cánovas, G.V. y Swanson, B.G. (1995). Engineering aspects of Pulsed Electric Field-Pasteurization. *Journal of Food Engineering*, 25, 261-281.

Zhang, X., Inada, T. y Tezuka, A. (2003). Ultrasonic induced nucleation of ice in water containing bubbles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, 71-76.

Zhao, Y. *et al* (2011). Tentative identification, quantitation, and principal component analysis of green, pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/M. *Food Chemistry*, 126, 1269-1277.

Zhao, Y.Y. *et al*. (2014). Effect of pre-emulsification of plant lipid treated by pulsed ultrasound on the functional properties of chicken breast myofibrillar protein composite gel. *Food Research International*, 58, 98-104.

Zhang, Y.Z. *et al* (2013). Evaluation of antioxidant activity of ten compounds in different tea samples by means of an on-line HPLC–DPPH assay. *Food Research International*, 53, 847-856.

Zheng, L. y Sun, D.W. (2005). Ultrasonic assistance of food freezing. In: Sun, D. W. (Ed.) *Emerging Technologies for Food Processing*, pp. 603-626. Elsevier, London, UK.

Zheng, L. y Sun, D.W. (2006). Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes. A review. *Food Science and Technology*, 17, 16-23.

Zhu, F. (2012). Impact of ultrasound on structure, physicochemical properties, modifications, and applications on starch. *Trends in Food Science and Technology*, 43, 1-17.

Zhu, Z. *et al*. (2017). Multistage recovery process of seaweed pigments: Investigation of ultrasound assisted extraction and ultra-filtration performances. *Food and Bioproducts Processing*, 104, 40-47.

Zielinski, A. A. F. *et al*. (2016). Multi-response optimization of phenolic antioxidants from white tea (*Camellia sinensis* L. Kuntze) and their identification by LC-DAD-Q-TOF-MS/MS. *Food Science and Technology*, 65, 897-907.

Zimmermann U., Pilwat G. y Riemann F. (1974). Dielectric breakdown of cell membranes. *Biophysics Journal*, 14, 881-99.

Zinoviadou, K.G. *et al*. (2015). Fruit juice sonication: Implications on food safety and physicochemical and nutritional properties. *Food Research International*, 77, 743-752.

Zisu, B. *et al.* (2010). Ultrasonic processing of dairy systems in large scale reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 1075-1081.

Zisu, B., Schleyer, M. y Chandrapala, J. (2013). Application of ultrasound to reduce viscosity and control the rate of age thickening of concentrated skim milk. *International Dairy Journal*, 31, 41-43.

Zuo, J.Y. *et al.* (2009). The pasting properties of sonicated waxy rice starch suspensions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 462-468.

Zuo, Y.Y.J. *et al.* (2012). Quantification of high-power ultrasound induced damage on potato starch granules using light microscopy. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19, 421-426.

