



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**CAMBIOS EN LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE
ARÁNDANO AZUL (*Vaccinium corymbosum*)
PROVOCADOS POR DIFERENTES FORMAS DE
DESHIDRATACIÓN**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

ANA LILIA ALCALÁ MOJICA



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Alberto Tecante Coronel

VOCAL: Francisco Ruiz Terán

SECRETARIO: Mariana Ramírez Gilly

1er. SUPLENTE: Tania Gómez Sierra

2° SUPLENTE: Roeb García Arrazola

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 313, DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA, CONJUNTO E,
FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALBERTO TECANTE CORONEL _____

SUSTENTANTE:

ANA LILIA ALCALÁ MOJICA _____

ÍNDICE

Resumen.....	12
Abstract.....	13
Introducción.....	14
Hipótesis y Objetivos.....	16
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	17
1.1 Arándano azul.....	17
1.2 Valor nutrimental.....	17
1.3 Producción en México.....	18
1.4 Crecimiento microbiano y actividad de agua.....	18
1.5 Secado.....	19
1.5.1 Curva de secado.....	21
1.5.2 Tiempo de secado.....	24
1.6 Liofilización.....	25
1.7 Deshidratación osmótica.....	28
1.7.1 Método de Peleg.....	30
1.8 Antocianinas.....	31
1.9 Fenoles.....	34
1.10 Antioxidantes.....	34
1.11 Trolox ®.....	36

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	39
2.1 Materia prima.....	39
2.2 Caracterización de materia prima.....	39
2.3 Deshidratación osmótica.....	40
2.4 Secado.....	40
2.5 Actividad de agua (a_w).....	41
2.6 Extracto para análisis.....	41
2.7 Antocianinas. Método de Diferencial de pH.....	42
2.8 Fenoles totales. Método de Folin-Ciocalteu.....	42
2.9 Capacidad antioxidante. Método del Poder Antioxidante de Reducción Férrica (FRAP por sus siglas en inglés).....	43
2.10 Capacidad antioxidante. Método del ácido 2,2'-Azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) (ABTS por sus siglas en inglés).....	43
2.11 Análisis estadístico.....	44
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
3.1 Secado.....	45
3.1.1 Pretratamiento de deshidratación osmótica (DO).....	45
3.1.2 Secado con aire caliente.....	50
3.1.3 Liofilización.....	54
3.1.4 Comparación entre los diferentes métodos de secado.....	57
3.1.5 Comparación con producto comercial.....	60

3.2 Fitoquímicos.....	62
3.2.1 Comparación general con producto comercial.....	62
3.2.2 Comparación entre liofilización A y B.....	64
3.2.3 Efecto de la temperatura.....	64
3.2.3.1 Antocianinas.....	64
3.2.3.2 Fenoles Totales.....	65
3.2.3.3 Capacidad antioxidante ABTS.....	66
3.2.3.4 Capacidad antioxidante FRAP.....	68
3.2.4 Efecto del pretratamiento osmótico.....	69
3.2.4.1 Antocianinas.....	71
3.2.4.2 Fenoles Totales.....	71
3.2.4.3 Capacidad antioxidante ABTS.....	73
3.2.4.5 Capacidad antioxidante FRAP.....	74
3.3 Observaciones al microscopio.....	74
CONCLUSIONES.....	78
REFERENCIAS.....	80
ANEXOS.....	84
Carta psicrométrica 585 mmHg.....	84
Curvas Patrón.....	85
Gráficas para calcular las constantes de Peleg.....	88
Fundamentos de FRAP y ABTS.....	89

LISTA DE ABREVIATURAS

°Bx: grados Brix

cm: centímetros

DO: deshidratación osmótica

g: gramos

h: horas

i.e.: del latín *Id est*, que significa “es decir”

kg: kilogramo

kPa: kilo pascales

M: Molar, mol/litro

mM, μ M: mili molar, micro molar

min: minutos

mL, μ L: mililitro, micro litro

N: Normal, #equivalentes/litro

nm: nanómetros

P: presión

ppm: partes por millón

r^2 : Cuadrado del coeficiente de correlación

s: segundo

t: tiempo

T: temperatura

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Primera curva de secado. Contenido de humedad libre en función del tiempo de secado

Figura 2. Segunda curva de secado.

Figura 3. Diagrama de fases del agua.

Figura 4. Etapas de la liofilización.

Figura 5. Estructura de las antocianinas. Sustituciones en la estructura del catión flavilio para obtener las principales antocianinas.

Figura 6. Estructura de las antocianinas para distinto pH.

Figura 7. Mecanismo de captación de radicales por los antioxidantes fenólicos.

Figura 8. Inhibición por antioxidantes de las reacciones en cadena auto-oxidación.

Figura 9. Estructura del Trolox ®.

Figura 10. Mecanismo de quelación de metales de flavonoide.

Figura 11. Mecanismo de acción del α -tocoferol.

Figura 12. Arándano azul fresco, tratado con oleato de etilo y deshidratado osmóticamente.

Figura 13. Aumento de los grados Brix con el tiempo en la deshidratación osmótica de arándanos azules con sus respectivas desviaciones.

Figura 14. Disminución de la humedad con el tiempo durante la deshidratación osmótica de arándanos azules con sus respectivas desviaciones.

Figura 15. Pérdida de agua (W_L) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

Figura 16. Ganancia de sólidos (S_G) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

Figura 17. Pérdida de masa (W_R) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

Figura 18. Primera curva de secado del arándano con aire caliente.

Figura 19. Primera curva de secado del arándano con aire caliente en el periodo de velocidad constante.

Figura 20. Gráfica de humedad libre vs el inverso del flux de secado (R) en el periodo decreciente de secado.

Figura 21. Arándanos azules secos por liofilización.

Figura 22. Arándano azul deshidratado.

Figura 23. Arándano azul deshidratado comercial

Figura 24. Gráfica de porcentaje de retención de antocianinas de los arándanos azules secos con sus respectivas desviaciones.

Figura 25. Acción de la enzima polifenol oxidasa sobre los fenoles.

Figura 26. Gráfica de porcentaje de retención de Fenoles totales de los arándanos azules secos con sus respectivas desviaciones

Figura 27. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante de los arándanos secos medida por ABTS

Figura 28. Gráfica de porcentaje de retención de la capacidad antioxidante de arándanos secos medida por FRAP.

Figura 29. Oxidación de compuestos fenólicos.

Figura 30. Comparación de la fruta tratada con ósmosis y fruta fresca.

Figura 31. Gráfica de porcentaje de retención de antocianinas de los arándanos secos con y sin deshidratación osmótica, con sus respectivas desviaciones.

Figura 32. Gráfica de porcentaje de retención de fenoles totales con y sin deshidratación osmótica.

Figura 33. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante por la prueba de ABTS con y sin deshidratación osmótica utilizando Trolox® como patrón.

Figura 34. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante por la prueba de FRAP con y sin deshidratación osmótica utilizando Trolox® como patrón.

Figura 35. Observaciones al microscopio con el objetivo 10x de la piel del arándano seco.

Figura 36. Observaciones al microscopio con el objetivo 10x de la piel del arándano seco (fruta deshidratada osmóticamente).

Figura 37. Fundamento del método FRAP que muestra la reducción del 2,4,6-tripiridil-triazina férrica (TPTZ).

Figura 38. Estructura química del 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) ABTS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición nutrimental del arándano azul.

Tabla 2. Actividad de agua y crecimiento microbiano en los alimentos.

Tabla 3. Usos y ventajas de algunos agentes osmóticos.

Tabla 4. Resultado de determinación de °Bx, pH, acidez titulable y humedad de arándanos azules.

Tabla 5. Constantes del modelo de Peleg para la deshidratación osmótica de arándano azul.

Tabla 6. Variables utilizadas en el secado con aire caliente a las dos temperaturas utilizadas.

Tabla 7. Tiempo de secado con aire caliente de arándano azul a las diferentes temperaturas.

Tabla 8. Condiciones de las diferentes liofilizaciones de los arándanos.

Tabla 9. Comparación entre las dos liofilizaciones realizadas a las arándanos enteros (Liofilización A).

Tabla 10. Pérdida de masa del arándano azul en el secado.

Tabla 11. Comparación de sólidos solubles, humedad y a_w de los arándanos azules deshidratados.

Tabla 12. Resultados de las diferentes pruebas realizadas para determinar Fenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante (FRAP y ABTS) en los arándanos azules secos y frescos.

Tabla 13. Comparación del porcentaje de retención (g retenidos/100g de fruta fresca) entre liofilización A y liofilización B

RESUMEN

El arándano azul es reconocido por su alta capacidad antioxidante pero al secar la fruta se puede provocar una disminución en dicha capacidad. En el presente trabajo se determinó el efecto que tienen diferentes formas de secado: aire caliente, deshidratación osmótica, vacío y liofilización, en los componentes que proporcionan la capacidad antioxidante al arándano azul. La deshidratación osmótica se utilizó como pretratamiento, se sumergió la fruta en una disolución de sacarosa de 60 °Bx por 5 h a 50 °C.

Se comparó el efecto de la temperatura y el efecto del pretratamiento osmótico. La capacidad antioxidante se determinó con el ácido 2,2'-Azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) (ABTS por sus siglas en inglés) y con el Poder Antioxidante de Reducción Férrica (FRAP por sus siglas en inglés), los fenoles totales con Folin-Ciocalteu y diferencial de pH para antocianinas. Asimismo, se midieron los sólidos solubles, el contenido de humedad y la actividad de agua para poder asegurar la estabilidad microbiológica.

La cantidad de antocianinas, fenoles totales y capacidad antioxidante por FRAP no se ven afectados por el aumento de la temperatura sino por los largos tiempo de proceso; la fruta liofilizada cortada en cuatro partes mostró los valores más altos de porcentaje de retención de los compuestos mencionados. La fruta pretratada con secado osmótico mostró valores más altos de porcentaje de retención que la fruta sin pretratamiento, excepto para la prueba FRAP.

La forma de secar tiene un impacto significativo en la capacidad antioxidante de la fruta. El tiempo de secado afecta más que la temperatura de secado.

ABSTRACT

Blueberry is recognized for its high antioxidant capacity but drying the fruit can cause a decrease in that capacity. In the present work we determined the effect of different forms of drying: hot air, osmotic dehydration, vacuum and lyophilization, on the components that provide the antioxidant capacity of the blueberry. Osmotic dehydration was used as pretreatment, the fruit was immersed in a 60 °Bx sucrose solution for 5 h at 50 °C.

The effect of temperature and the effect of osmotic pretreatment were compared. Antioxidant capacity was determined with 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonic acid) (ABTS) and with Ferric Reduction Antioxidant Power (FRAP), total phenols with Folin-Ciocalteu and pH differential for anthocyanins. Soluble solids, moisture content and water activity were also measured to ensure microbiological stability.

The amount of anthocyanins, total phenols and antioxidant capacity by FRAP are not affected by the increase in temperature but by the long processing time; freeze-dried fruit cut in four parts showed the highest values of retention percentage of the mentioned compounds. Fruit pretreated with osmotic drying showed higher retention percentage values than fruit without pretreatment, except for the FRAP test.

The method of drying has a significant impact on the antioxidant capacity of the fruit. The drying time affects more than the drying temperature.

INTRODUCCIÓN

El arándano azul o blueberry (*Vaccinium corymbosum*) es un fruto climatérico que tiene una vida máxima de catorce días después de la cosecha. Una manera de conservarlo es deshidratándolo, pero se considera que esta operación puede afectar la cantidad de antioxidantes contenidos en el fruto. Las propiedades antioxidantes son atribuidas a la capacidad antioxidante de diversos fitoquímicos como antocianinas y compuestos fenólicos, i.e., polifenoles, presentes en algunos frutos (FAO, 2003; Malleret et al., 2010).

El secado es uno de los métodos de conservación de alimentos más utilizado en el mundo, pero a su vez es uno de los que tiene mayor impacto sobre la calidad final del producto. La importancia de los cambios físicos, químicos y bioquímicos que tienen lugar en los tejidos vegetales durante la deshidratación depende en gran manera del sistema empleado y de la naturaleza del producto en cuestión. Las características de un determinado producto deshidratado al vacío, deshidratado osmóticamente, deshidratado con aire caliente o liofilizado, son muy diferentes, ya que son muy distintos los factores de estrés a los que se ha sometido el fruto durante el proceso.

Los principales atributos de calidad de los productos deshidratados son el color y el atractivo visual, el sabor, el olor, la composición nutricional, la textura, las propiedades de rehidratación y la estabilidad química y microbiana. La textura de un producto deshidratado depende principalmente del sistema de deshidratación empleado ya que en la mayor parte de los casos se deteriora durante el proceso. Si la deshidratación se realiza a una temperatura elevada se genera a veces, en la superficie del producto, una capa impermeable que le confiere una textura gomosa; en cambio las frutas liofilizadas tienen a conservar la textura semejante a los alimentos congelados.

El principal cambio de color que se produce en los tejidos vegetales desecados, especialmente la fruta, es el pardeamiento, que puede ser enzimático o no enzimático. Durante la deshidratación convencional, i.e., con aire caliente, se

produce una pérdida considerable de compuestos volátiles y como consecuencia de la reacción de Maillard y de otras reacciones químicas, se generan sustancias nuevas. La liofilización permite conservar mejor el aroma original ya que las reacciones químicas y las pérdidas de sustancias aromáticas quedan reducidas al mínimo (Fennema, 1993; Uurrea et al., 2012).

Existen trabajos previos de deshidratación de arándanos azules y medición de sus componentes. Malleret (2010) concluyó que los arándanos azules deshidratados osmóticamente y luego secados con aire caliente a 60 °C muestran una mejor retención de antocianinas y capacidad antioxidante que secándolos a menor temperatura y sin tratamiento osmótico. Hay mayor retención de fenoles a 40 °C con previa deshidratación osmótica. Lohachoompol (2004) reporta que la capacidad antioxidante no se ve afectada significativamente al secar el arándano azul con aire caliente, pero la cantidad de antocianinas disminuye 49 % cuando la fruta es tratada previamente con deshidratación osmótica y 41 % cuando la fruta no es tratada previamente.

HIPÓTESIS

Los arándanos azules liofilizados conservarán la mayor cantidad de fenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante con respecto a la fruta fresca, debido a que su deshidratación no involucra calentamiento.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el contenido de fenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante de arándanos azules deshidratados con aire caliente, a vacío, por liofilización y con deshidratación osmótica, para conocer cual método conserva la mayor cantidad de estos componentes y compararlos con un producto comercial.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el tiempo de secado con aire caliente de los arándanos azules a partir de las curvas de secado para identificar los diferentes periodos de deshidratación y conocer su contribución al tiempo total del proceso.
- Determinar la actividad antioxidante de la fruta mediante los métodos FRAP y ABTS, para saber cuál método es más sensible para detectar los cambios debidos al proceso.
- Deshidratar por liofilización el arándano entero y cortado en cuatro partes iguales para seleccionar la forma que menos afecte la actividad antioxidante de la fruta.
- Evaluar si la deshidratación osmótica previa disminuye el tiempo de secado y ayuda a conservar la capacidad antioxidante de los arándanos azules para usarla como pretratamiento.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 ARÁNDANO AZUL

El arándano azul o blueberry es una baya que pertenece a la familia de las Ericáceas; es de forma esférica y mide de 1 a 2 cm de diámetro, su epidermis está recubierta por una serosidad característica. Es un fruto climatérico por lo que continúa madurando después de ser retirado de la planta (SAGARPA, 2017).

El color de su piel es verde en las primeras etapas de su desarrollo. A medida que avanza la madurez fisiológica, y como resultado de los procesos bioquímicos naturales, se manifiestan las principales características organolépticas que lo hacen apto para consumo. Una de ellas es la síntesis de pigmentos antociánicos a través de la cual el color de la piel toma tonalidades desde rosa al rojo, para finalmente virar al azul–morado característico de la fruta (Feippe et al, 2012).

Su cultivo requiere un determinado número de horas-frío y temperatura inferior a 7 °C para salir de la latencia; durante la floración temperaturas inferiores a -5 °C pueden provocar daños en el fruto. Requiere suelos ácidos con pH 4 - 5, livianos, arenosos, con abundante materia orgánica, bien drenados y con adecuado abastecimiento de agua durante la temporada de crecimiento (INFOAGRO, 2017; SAGARPA, 2017).

1.2 VALOR NUTRIMENTAL

Desde el punto de vista nutritivo, las frutas y hortalizas no son suficientes para satisfacer los requerimientos nutricionales diarios, principalmente por su bajo contenido de materia seca. Poseen un alto contenido de agua y bajo de carbohidratos, de proteínas y de lípidos, pero son, en general, una buena fuente de minerales y vitaminas. El arándano azul es considerado una buena fuente de vitamina C y fibra dietaria según se muestra en la Tabla 1 (FAO, 2003; Barret et al., 2005).

Tabla 1. Composición nutrimental del arándano azul.

Cantidad por 100 g de fruta fresca			
Contenido energético (kcal)	62.62	Calcio (mg)	29
Agua (g)	84.61	Hierro (mg)	0.40
Carbohidratos (g)	14.13	Vitamina C (mg)	12
Fibra dietaria (g)	1.30	Vitamina A (mg)	4
Proteína (g)	0.67	Vitamina E (mg)	2
Lípidos (g)	0.38		
Cenizas (g)	0.21		

1.3 PRODUCCIÓN EN MÉXICO

El arándano azul es originario de Europa, Asia y América. México produce 36,700 toneladas de arándano azul por año, en los estados de Jalisco, Michoacán y Sinaloa, principalmente. Las condiciones edafológicas y climáticas, se reúnen principalmente en Jalisco.

Los Estados Unidos de América son el principal consumidor de arándanos, lo que ha favorecido el crecimiento de la producción y comercialización del fruto con 95.4 % del total comercializado; otros destinos de esta baya son Japón, China, Singapur, Países Bajos, Canadá, Bélgica, Italia, Emiratos Árabes Unidos y Arabia Saudita (Agencia de Servicios a la Comercialización, 2018).

1.4 CRECIMIENTO MICROBIANO Y ACTIVIDAD DE AGUA

Un aspecto fundamental en la conservación de alimentos es conocer cómo está ligada el agua en los alimentos más que la cantidad de agua que realmente contienen. El término actividad de agua (a_w) fue introducido para describir el estado del agua en los productos alimenticios; es un factor primordial en el crecimiento microbiano, la producción de toxinas y las reacciones enzimáticas y no enzimáticas.

La actividad de agua (a_w) es un término utilizado para indicar la relación entre la humedad de un alimento y la humedad relativa de equilibrio de la atmósfera que la rodea. Se define de la siguiente manera

$$a_w = \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Donde a_w es la actividad de agua, p es la presión de vapor del agua en la disolución y p_0 es la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. Se debe especificar la temperatura ya que los valores de a_w dependen de ella.

La mayoría de las bacterias no pueden crecer por debajo de una actividad de agua de 0.90, valor utilizado como regulador por la *Food and Drug Administration* de Estados Unidos de América para alimentos enlatados (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

La estabilidad de los alimentos y la actividad de agua están estrechamente relacionadas. En la Tabla 2 se hace referencia a diversos microorganismos comunes y el intervalo de actividad de agua que permite su crecimiento, también se indican los alimentos comunes categorizados de acuerdo con su actividad de agua (Fennema, 1993).

1.5 SECADO

El secado es una operación de conservación que además de proporcionar un ambiente difícil para el crecimiento microbiano, reduce el costo de transporte y almacenamiento por la disminución de la masa y el volumen de los productos. Paralelamente con estos beneficios se producen efectos secundarios que afectan la calidad del producto. La característica esencial de la operación es la reducción del contenido de agua, o cualquier otro líquido, de un sólido por la conversión en vapor. Se dice que se disminuye la cantidad de *agua libre*. Para llevar a cabo esta operación, se usa energía térmica, i.e., calor. A veces se usan otras formas de energía como, por ejemplo, campos de radiofrecuencia, trabajo mecánico o reacciones químicas, aunque estos casos son especiales (Orrego, 2003).

Tabla 2. Actividad de agua y crecimiento de microorganismos en los alimentos

Intervalo de a_w	Microorganismos generalmente inhibidos por la a_w más baja de este intervalo	Alimentos generalmente comprendidos en este intervalo
1.00 – 0.95	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> , <i>Shigella</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium perfringens</i> , algunas levaduras.	Alimentos altamente perecederos (frescos), frutas enlatadas, verduras, carne, pescado, leche, salchichas cocidas y pan; alimentos que contienen hasta aproximadamente 40 g/100 g de sacarosa o 7 g/100 g de cloruro sódico.
0.95 – 0.91	<i>Salmonella</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>C. botulinum</i> , <i>Serratia</i> , <i>Lactobacillus</i> , <i>Pediococcus</i> , algunos mohos y levaduras (<i>Rhodotorula</i> , <i>Pichia</i>)	Algunos quesos (Cheddar, Swiss, Muenster, Provolone), carne curada (jamón de York), algunos jugos de frutas concentrados; alimentos que contienen 55 g/100 g de sacarosa o 12 g/100 g de NaCl.
0.91 – 0.87	Muchas levaduras (<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i>), <i>Micrococcus</i> .	Embutidos fermentados (salami), dulces esponjosos, quesos secos, margarina; alimentos que contienen 65 g/100 g de sacarosa (saturados) o 15 g/100 g de NaCl
0.87 – 0.80	Mayoría de los mohos (penicilios micotoxigénicos), <i>Staphylococcus aureus</i> , mayoría de sp <i>Saccharomyces (bailii)</i> , <i>Debaryomyces</i> .	Mayoría de los jugos de frutas concentradas, leche condensada edulcorada, jarabe de chocolate, jarabe de arce y frutas, harina, arroz, legumbres con 15 – 17 g/100 g de humedad, tarta de frutas, pasta de azúcar.
0.80 – 0.75	Mayoría de las bacterias halófilas, aspergilos micotoxigénicos	Compota, mermelada, mazapán, frutas glaseadas, algunos pasteles de gelatina
0.75 – 0.65	Mohos xerófilos (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>), <i>Saccharomyces bisporus</i> .	Productos de avena con aproximadamente 10 g/100 g de humedad, muéganos, dulce de chocolate, pasteles de gelatina, jaleas, melazas, azúcar de caña sin refinar, frutos en nuez.
0.65 – 0.60	Levaduras osmófilas (<i>Saccharomyces rouxii</i>), pocos mohos (<i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i>).	Frutas desecadas con 15 – 20 g/100 g de humedad, algunos tofes y caramelos, miel.
0.50	No proliferación microbiana	Pastas con aproximadamente 12 g/100 g de humedad, especias con aproximadamente 10 g/100 g de humedad.
0.40	No proliferación microbiana	Polvo de huevo entero con aproximadamente 5 g/100 g de humedad
0.30	No proliferación microbiana	Galletas, bizcochos, cortezas de pan y similares con 3 – 5 g/100g de humedad
0.20	No proliferación microbiana	Leche entera en polvo con 2 – 3 g/100 g de humedad, verduras desecadas con 5 g/100 g de humedad, palomitas de maíz con 5 g/100 g de humedad, galletas <i>country-style</i> , bizcochos

La transferencia de calor se produce predominantemente por conducción o por convección. Estos mecanismos difieren entre sí; en el primer caso el sólido húmedo se sitúa en un recipiente calentado externamente, que tiene una salida para eliminar el vapor, frecuentemente se mantiene el recipiente a presión reducida con el objeto de aumentar la fuerza impulsora térmica. En el caso del secado por convección, el gas caliente se sopla sobre la superficie del sólido húmedo proporcionando los dos efectos, entregar calor y eliminar el vapor formado, para este caso normalmente se utiliza un horno convectivo de aire caliente (Nonhebel, 1979; Orrego, 2003).

1.5.1 CURVAS DE SECADO

En la operación de secado, los datos suelen expresarse como la variación de la masa del producto con el tiempo. El contenido de humedad del producto se define como la relación entre la masa de agua en el alimento y su masa de sólidos secos y se expresa como

$$X_t = \frac{(W_t - F_s)}{F_s} \quad (2)$$

En ella W_t es la masa del alimento en un tiempo determinado, F_s es la masa de sólidos secos, y X_t es el contenido de humedad expresada como masa de agua/masa de sólido seco. La humedad libre (X) es una variable muy importante en el secado. El contenido de humedad libre se puede determinar si se considera el contenido de humedad de equilibrio

$$X = X_t - X_{eq} \quad (3)$$

En esta expresión X_{eq} es el contenido de humedad de equilibrio. Una curva típica de secado se obtiene al representar X contra el tiempo de secado t .

El "flux" de secado, R , es proporcional al cambio del contenido de humedad libre en función del tiempo (t)

$$R \propto \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

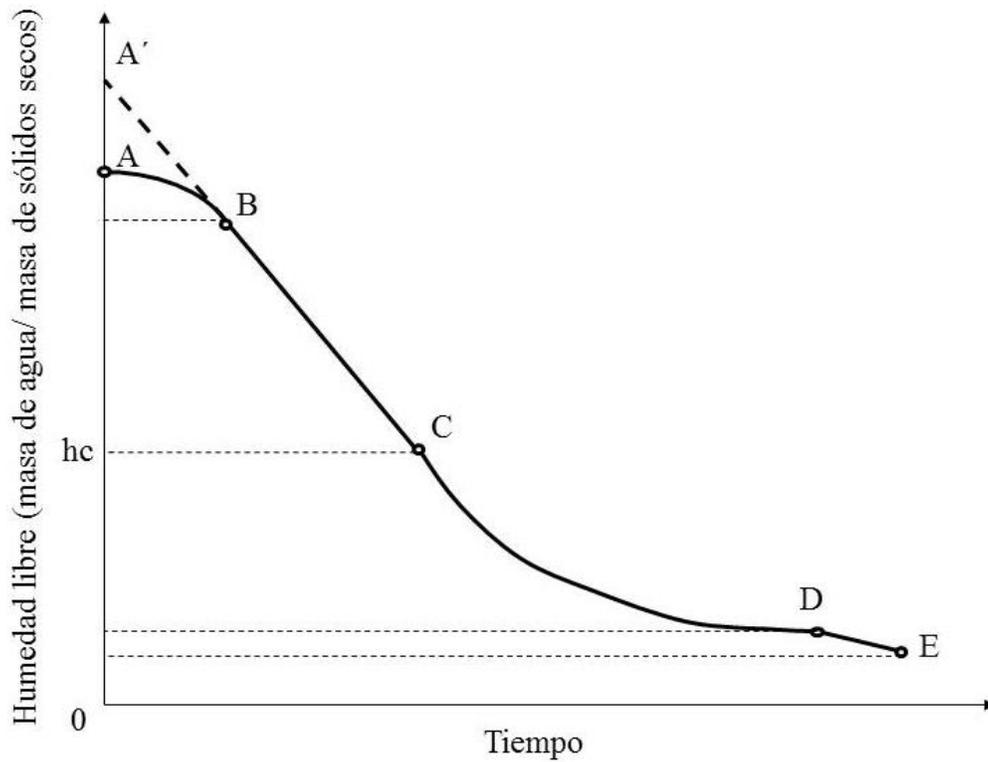


Figura 1. Primera curva de secado. Contenido de humedad libre en función del tiempo de secado.

Con base en la curva de la Figura 1, los valores individuales de dX/dt en función del tiempo, se pueden obtener a partir de la tangente trazada en la curva $X-t$. Sustituyendo la condición de proporcionalidad en la ecuación (4) por F_s/A , el flux de secado se puede expresar como

$$R = - \left(\frac{F_s}{A} \right) \left(\frac{dX}{dt} \right) \quad (5)$$

donde R es el flux de secado y A es el área de la superficie donde tiene lugar el secado. Al representar R contra t se obtiene una curva similar a la que se muestra en la Figura 2. En ella los puntos A y A' representan el inicio del secado para un alimento frío y caliente, respectivamente. El punto B representa la condición de temperatura de equilibrio de la superficie del producto. El tiempo transcurrido en el tramo $A-B$ puede ser bajo y a menudo se desprecia en los cálculos de tiempo de secado. El tramo de la curva $B-C$ es conocido como periodo de secado constante

y está asociado con la eliminación de agua no ligada. El periodo de velocidad constante continúa mientras que el agua evaporada en la superficie pueda ser compensada por la que se encuentra en el interior.

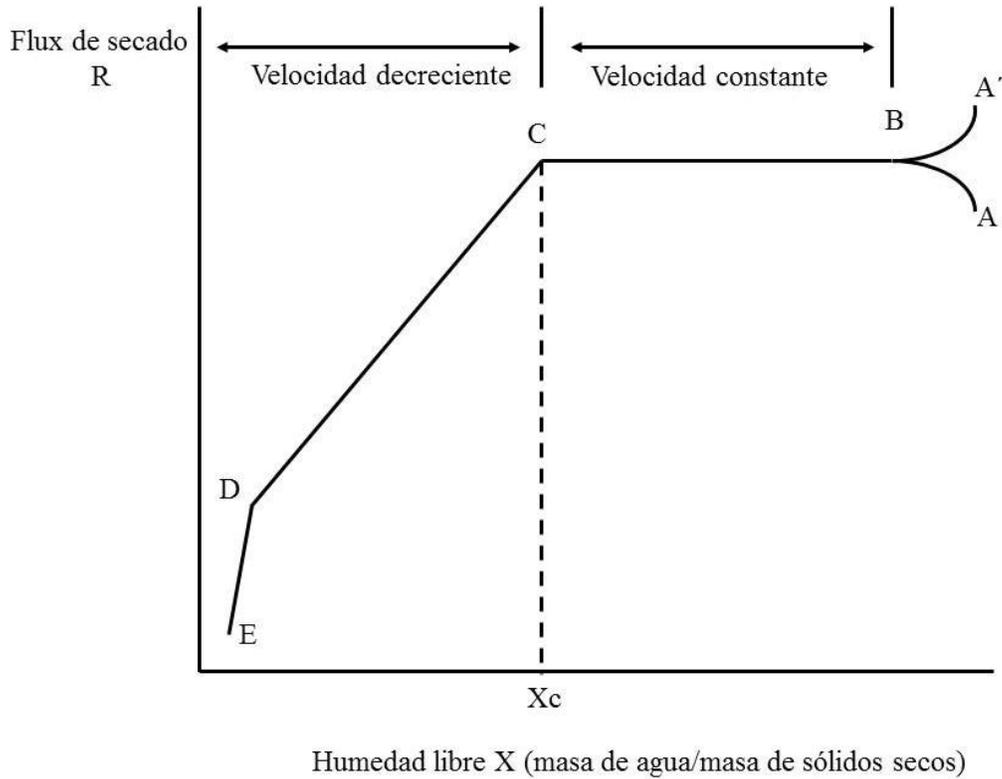


Figura 2. Segunda curva de secado.

El periodo de velocidad decreciente ocurre cuando la velocidad de secado ya no se mantiene constante y comienza a disminuir. En este caso, la velocidad de secado está gobernada por el flujo interno del agua y vapor. El punto C representa el inicio del periodo de velocidad decreciente. En este punto no hay suficiente agua en la superficie para mantener $a_w = 1$. El periodo de velocidad decreciente se puede dividir en dos etapas; la primera ocurre cuando los puntos húmedos en la superficie disminuyen continuamente hasta que la superficie está completamente seca (punto D), mientras que la segunda etapa del periodo inicia en el punto D , cuando la superficie está completamente seca y el plano de evaporación se traslada al interior del sólido. A veces no existen diferencias remarcables entre el primero y segundo periodos. La cantidad de agua eliminada en este periodo puede

ser baja, mientras que el tiempo requerido puede ser largo ya que la velocidad de secado es baja.

El flux de secado R decrece cuando el contenido de humedad libre sobrepasa el contenido de humedad crítico X_c , humedad libre a la cual termina el periodo constante y comienza el decreciente (Figura 2). Para calcular R en el periodo decreciente la ecuación (4) debe resolverse por integración numérica o analítica (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

1.5.2 TIEMPO DE SECADO

El tiempo de secado total (t_T) es la suma del tiempo de secado en el periodo constante (t_c) más el tiempo del periodo decreciente (t_d).

$$t_T = t_c + t_d \quad (6)$$

Para el periodo constante, el flux de secado no cambia (R_c). Al acomodar la ecuación (5) resulta

$$\frac{R_c A}{F_s} dt = -dX \quad (7)$$

Integrando la ecuación (7) en el periodo constante

$$\frac{R_c A}{F_s} \int_0^{t_c} dt = - \int_{X_i}^{X_c} dX \quad (8)$$

donde X_i es la humedad libre inicial del periodo constante. Resolviendo la integral

$$\frac{R_c A}{F_s} (t_c - 0) = -(X_c - X_i) \quad (9)$$

Por lo que la ecuación para calcular el tiempo en el periodo constante es

$$t_c = \frac{F_s}{R_c A} (X_i - X_c) \quad (10)$$

Para calcular el tiempo en el periodo decreciente donde el flux de secado no es constante, la ecuación (5) se expresa de la siguiente manera

$$R(d_t) = \frac{F_s}{A}(-dX) \quad (11)$$

Despejando dt

$$dt = \frac{F_s}{A} \left(-\frac{dX}{R} \right) \quad (12)$$

Integrando la ecuación anterior en el periodo decreciente y tomando en cuenta que R está en función de la humedad libre

$$\int_0^{t_d} dt = -\frac{F_s}{A} \int_{X_c}^{X_f} \frac{dX}{R} \quad (13)$$

$$(t_d - 0) = -\frac{F_s}{A} \int_{X_c}^{X_f} \frac{dX}{R} \quad (14)$$

donde t_d es el tiempo de secado en el periodo decreciente y X_f es la humedad libre final. Para resolver la integral de la ecuación (14) se traza una gráfica; para cada ΔX del periodo decreciente se calcula R con la ecuación (5) y se construye una gráfica 1/R vs X.

$$t_d = -\frac{F_s}{A} (B) \quad (15)$$

Donde B es el área bajo la curva de la gráfica 1/R vs X. Con la ecuación (15) se calcula el tiempo de secado en el periodo decreciente.

1.6 LIOFILIZACIÓN

La liofilización o criodeshidratación es una peculiar modalidad de secado que consiste en la eliminación de agua de un sólido por sublimación de esta. El proceso de liofilización consta de dos etapas: congelación y secado. La congelación debe ser muy rápida con el objeto de obtener un producto con cristales de hielo pequeños y en un estado amorfo. La etapa de secado se realiza a presiones bajas para permitir la sublimación del hielo. Debe trabajarse, por tanto,

por debajo del punto triple del agua (Figura 3), pasando el agua previamente congelada del sólido directamente al vapor (Costa et al., 1991; Fennema, 1993).

En la liofilización se deben considerar tres variables de diseño importantes: (1) el vacío en el interior de la cámara de secado, (2) el flujo de energía radiante aplicado al alimento, y (3) la temperatura del condensador. La velocidad inicial de secado es alta, ya que la resistencia a los flujos de masa y energía es pequeña. Sin embargo, se acumula una pequeña capa alrededor del producto congelado que hace decaer la velocidad de secado a medida que este avanza. Esta capa sirve de aislante y afecta a la transmisión de calor hacia el frente del hielo. Además, la transferencia de materia desde el frente del hielo se reduce a medida que el espesor de la capa seca aumenta. Ello es debido a la reducción de la difusión desde la interfase de sublimación hacia la superficie del producto (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

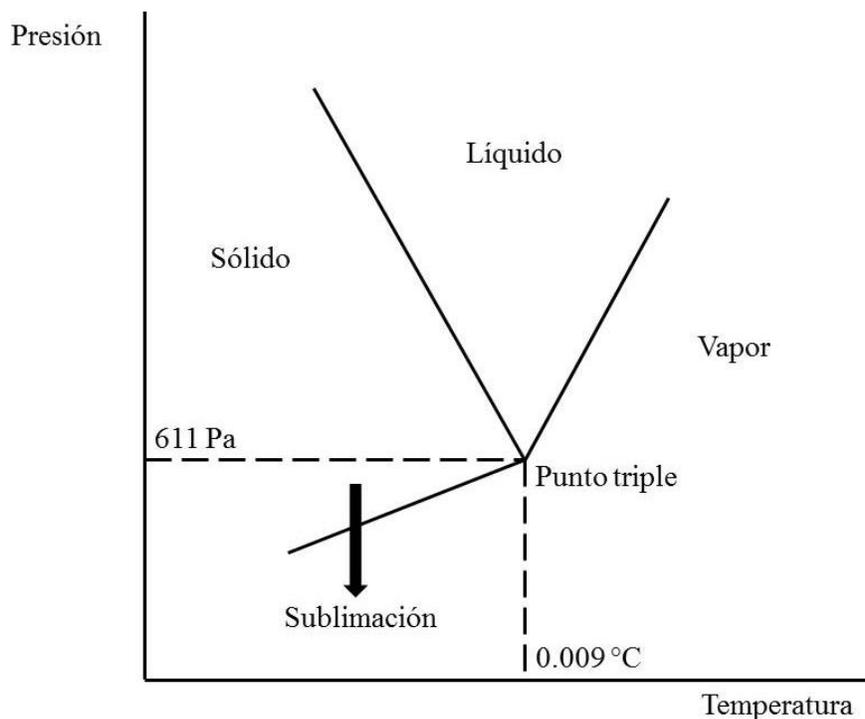


Figura 3. Diagrama de fases del agua.

Etapa de congelación

La temperatura y tiempo de congelación de productos alimenticios está en función de los solutos en disolución que contienen. La temperatura de congelación para el agua pura permanece constante en el punto de congelación hasta que el agua se ha congelado, en cambio para los alimentos, la temperatura de congelación es más baja que para el agua pura, ya que los solutos del agua no congelada se van concentrando y la temperatura de congelación va disminuyendo continuamente hasta que la disolución queda congelada.

Al final de la congelación la masa entera del producto se ha convertido en rígida, formando un eutéctico, que consiste en cristales de hielo y componentes del alimento. Se requiere llegar al estado eutéctico para asegurar la eliminación de agua sólo por sublimación y no por combinación de sublimación y evaporación. Se debe evitar una fusión y una inadecuada congelación ya que provocará la formación de sustancias porosas y gomosas en el producto final.

Durante el proceso de liofilización se pueden distinguir dos etapas de secado (Figura 4); la primera es la sublimación del hielo bajo vacío. El hielo sublima cuando se suministra la energía correspondiente al calor latente debido a una baja presión en la cámara de secado, el vapor de agua generado en la interfase de sublimación es eliminado a través de poros. La fuerza impulsora de la sublimación es la diferencia de presión entre la presión del vapor de agua en la interfase del hielo y la presión parcial del vapor de agua en la cámara de secado. La energía para la sublimación del hielo o calor latente es suministrada por radiación o conducción a través del producto congelado, o por irradiación con microondas de las moléculas de agua.

La etapa secundaria de secado comienza cuando se ha agotado el hielo en el producto y la humedad proviene del agua parcialmente ligada en el material que se está secando. Si la parte sólida del material está demasiado caliente la estructura se colapsa, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de

sublimación de hielo en el producto en el frente de hielo producido (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

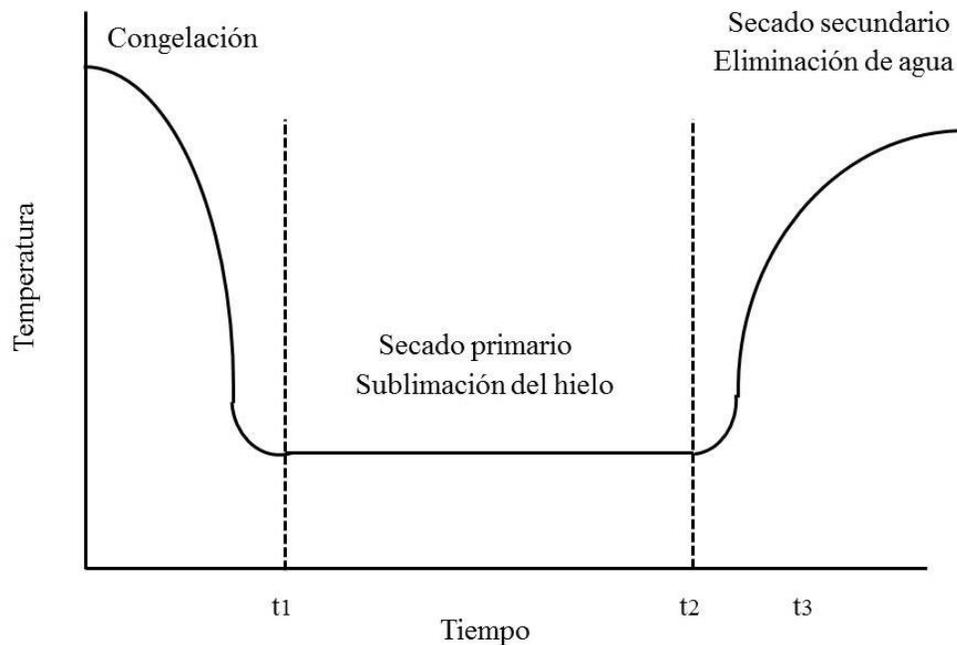


Figura 4. Etapas de la liofilización.

Las ventajas que presenta este procedimiento de secado son:

- La congelación provoca la detención de los fenómenos bioquímicos.
- El vacío o la presencia de inertes y las bajas temperaturas evitan la alteración de las propiedades bioquímicas.
- Se conserva gran cantidad de aromas y se mantiene el volumen inicial del sólido, originando con ello una gran porosidad y por lo tanto una mayor facilidad de rehidratación (Costa et al., 1991).

1.7 DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA

La deshidratación osmótica es un tratamiento en el que se sumerge, principalmente, un fruto o algunos tipos de carnes en una disolución con altas concentraciones de azúcares, lo cual crea un gradiente de potencial químico entre el agua contenida en el alimento y el agua en la disolución, originando el flujo de agua desde el interior del fruto y entrada de solutos al alimento para igualar los

potenciales químicos del agua en ambos lados de las membranas de la célula (Zapata et al, 1999; Barret et al., 2005).

La deshidratación osmótica es una etapa acertada para el procesado previo a la liofilización, secado con aire, secado solar y deshidratación a vacío. Como pretratamiento para alguna de las operaciones mencionadas previamente, la ósmosis aparece a menudo como un medio para reducir el tiempo de procesado y consumo energético. También puede mejorar las características sensoriales del producto final.

La pérdida de agua por parte del alimento, en el secado osmótico, se pueden dividir en dos periodos: (1) un periodo, de alrededor de dos horas, con una alta velocidad de eliminación de agua y (2) un periodo, de dos a seis horas, con una velocidad decreciente de eliminación de agua. La temperatura y concentración de la disolución osmótica afecta la velocidad de pérdida de agua del producto. Comparada con el secado por aire o la liofilización, la deshidratación osmótica es más rápida, ya que la eliminación de agua ocurre sin cambio de fase.

La elección del soluto o solutos de la disolución osmótica está basada en tres factores: (1) las características sensoriales del producto, (2) el coste del soluto y (3) su masa molar. Generalmente, los solutos más usados en la deshidratación osmótica son el cloruro de sodio, la sacarosa, la lactosa, el jarabe de maíz con alto contenido en fructosa y el glicerol. En la Tabla 3 se muestran los usos y ventajas de algunos agentes osmóticos.

Por las características de muchas frutas, que contienen una membrana celular semipermeable y en el interior de la célula del 5 % al 18 % de sólidos disueltos entre ácidos, pigmentos, azúcares, minerales, vitaminas, etc., son adecuadas para la deshidratación osmótica, ya que si se colocaran en un jarabe de alta concentración en un soluto conveniente, se puede formar un sistema donde se desarrolle el fenómeno de la ósmosis.

La manzana, plátano, guayaba, papaya, zapote, cereza, maracuyá, tamarindo y piña han sido procesados utilizando deshidratación osmótica. En cada caso, la

fruta se sumerge en una solución osmótica hasta que alcanza un nivel de actividad de agua particular que va desde 0.3 a 0.6 dependiendo la fruta. (Barbosa-Cánovas et al., 2000).

Tabla 3. Usos y ventajas de algunos agentes osmóticos

Nombre	Usos	Ventajas
Cloruro de sodio	Carnes y verduras Soluciones superiores a 10 g / 100 g	Alta capacidad de disminución de a_w
Sacarosa	Frutas principalmente	Reduce el pardeamiento y aumenta la retención de volátiles
Lactosa	Frutas principalmente	Sustitución parcial de sacarosa
Glicerol	Frutas y verduras	Mejora la textura
Combinación	Frutas, verduras y carnes	Características sensoriales ajustadas, combina la alta capacidad de disminución de a_w de las sales con la alta capacidad de eliminación de agua del azúcar

1.7.1 MODELO DE PELEG

Considerando la primera Ley de difusión de Fick se han desarrollado modelos para describir la cinética de la deshidratación osmótica de varios alimentos. Los modelos empíricos y semiempíricos que se pueden utilizar son el de Peleg y Azuara o el ajuste polinómico. Peleg propuso una ecuación para predecir la absorción de agua durante el remojo de cereales, que igualmente se ha utilizado

para describir los cambios en la humedad durante procesos de deshidratación y secado (Corso et al., 2008; Della et al., 2010).

La ecuación de Peleg se expresa en términos del cambio de W_L , i.e. la pérdida de agua, S_G , la ganancia de sólidos y W_R , la pérdida de masa. La ecuación es

$$C = C_0 \pm \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad (16)$$

Siendo C la concentración o contenido de agua, de sólidos o masa a un tiempo dado t ; C_0 es la concentración inicial, k_1 la constante de velocidad y k_2 la constante de capacidad; constantes de Peleg. En la ecuación “ \pm ” es “+” si el proceso es absorción para S_G y “-” si es de desorción o secado para W_L y W_R . Para obtener el valor de las constantes del modelo de Peleg, la ecuación (16) puede linealizarse a la forma $y = mx + b$

$$\frac{t}{C_0 - C} = k_1 + k_2 t \quad (17)$$

$$\frac{t}{C - C_0} = k_1 + k_2 t \quad (18)$$

La ecuación (17) se utiliza para W_L y W_R ya que la ecuación (16) tiene el signo “-” y la (18) para S_G donde la ecuación (16) toma el signo “+”. Se traza una gráfica $\frac{t}{(C-C_0)}$ vs t que producirá una recta con pendiente k_2 y ordenada al origen k_1 (Corso et al., 2008).

1.8 ANTOCIANINAS

Las antocianinas son un grupo de pigmentos de color rojo, hidrosolubles, ampliamente distribuidos en el reino vegetal. Muchas frutas, hortalizas y flores deben su atractiva coloración a este grupo de sustancias que existen en el jugo celular (Fennema, 1993).

Las antocianinas son glucósidos de antocianidinas, pertenecientes a la familia de los flavonoides, compuestos por dos anillos aromáticos A y B unidos por una

cadena de tres carbonos. Variaciones estructurales del anillo B resultan en seis antocianinas conocidas donde la más común es la Cianidina (Figura 5). Los pigmentos de antocianina se componen de aglicona (antocianidina) esterificada con uno o más azúcares. Solamente se han hallado cinco azúcares como parte de las moléculas de antocianinas. Son, en orden de abundancia relativa, la glucosa, ramnosa, galactosa, xilosa y arabinosa (Fennema, 1993).

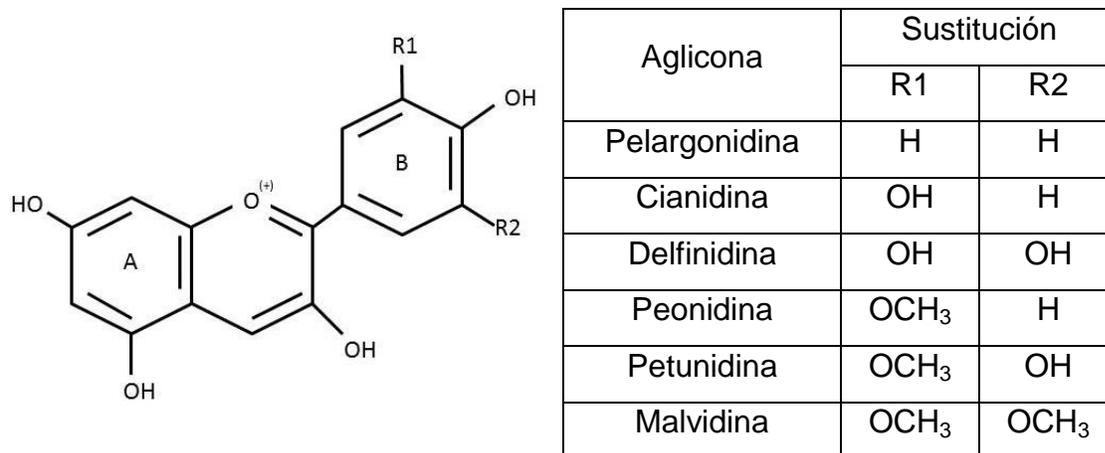


Figura 5. Estructura de las antocianinas. Sustituciones en la estructura del catión flavilio para obtener las principales antocianinas.

Las antocianinas se pueden dividir en grupos que dependen del número de moléculas de azúcar. Los monósidos tienen solo un residuo de azúcar, casi siempre en la posición 3. Los biósidos contienen dos azúcares, bien ambos en la posición 3 o uno en la posición 3 y el otro en la posición 5, o más raramente en la posición 3 y 7. Los triósidos contienen tres azúcares, ordinariamente dos en la posición 3 y uno en la posición 5, a menudo tres en una estructura ramificada o lineal en la posición 3, o más raramente, dos en la posición 3 y uno en la posición 7.

El núcleo flavilio de los pigmentos de antocianina es deficiente en electrones (Figura 5) y por lo tanto muy reactivo. Las reacciones ordinariamente comprenden la decoloración de los pigmentos y son casi siempre no deseables en el procesamiento de frutas y hortalizas. La velocidad de la destrucción de las antocianinas depende del pH y es rápida a valores de pH elevados (Fennema, 1993).

El pH tiene efecto en la estructura y la estabilidad de las antocianinas, en la Figura 6 se encuentran las diferentes estructuras. En disoluciones acuosas a valores de pH inferiores a dos, básicamente todo el pigmento se encuentra como catión flavilio (AH⁺). Para valores de pH más altos ocurre una pérdida del protón y adición de agua en la posición 2, dando lugar a un equilibrio entre la pseudobase carbinol o hemicetal (B) y la forma chalcona (C) o de cadena abierta. Tanto el hemicetal como la chalcona, son formas incoloras y bastante inestables. Incrementos de temperatura resultan en pérdida del azúcar glicosilante en la posición 3 de la molécula y apertura de anillo con la consecuente producción de chalconas incoloras (Garzón, 2008).

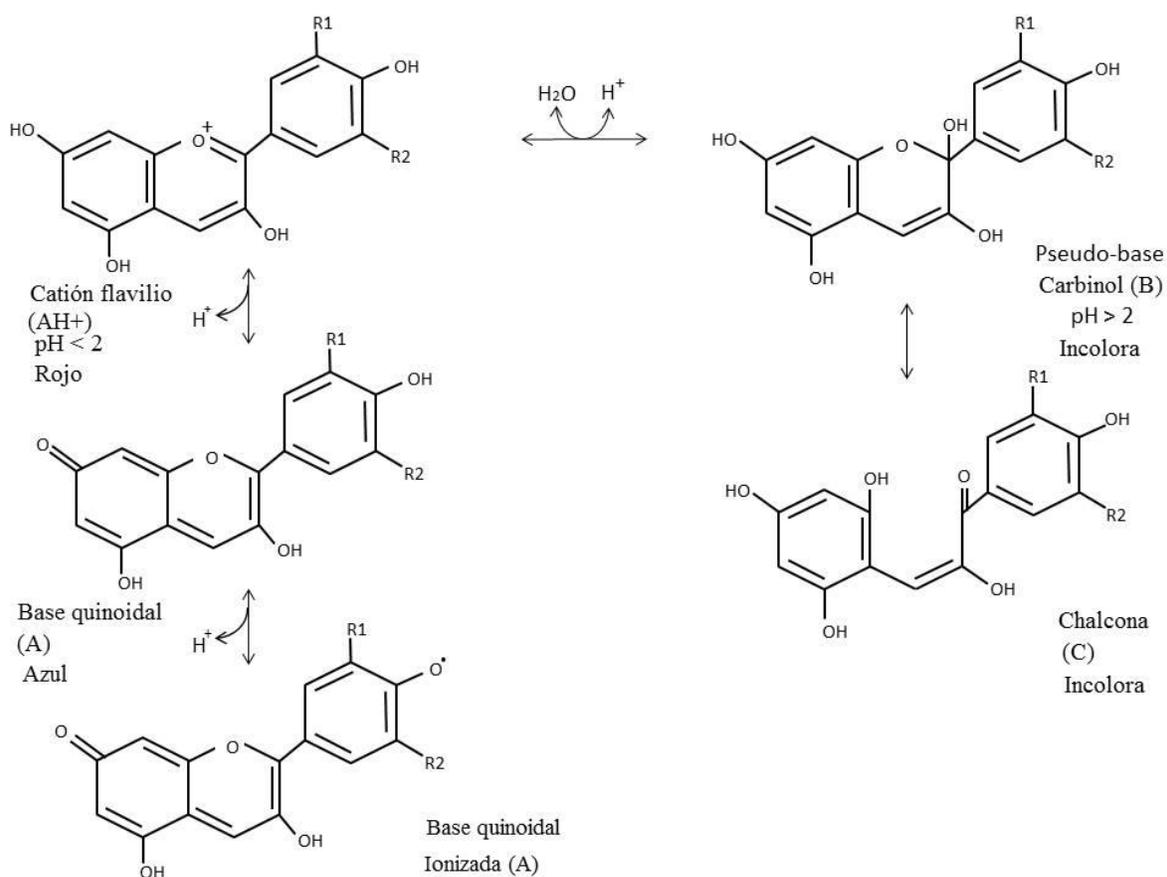


Figura 6. Estructura de las antocianinas para distinto pH

La oxidación del ácido ascórbico es catalizada por el cobre y compuestos de hierro, con la consiguiente mayor velocidad de destrucción de las antocianinas. Inclusive a valores de pH bajo (pH 2), al cual las antocianinas son más estables,

es considerable la destrucción causada por la interacción con el ácido ascórbico. La presencia de iones metálicos puede ejercer un efecto protector ligero a valores de pH bajos, pero este efecto es insignificante comparado con la magnitud de la degradación causada por el ácido ascórbico (Fennema, 1993).

1.9 FENOLES

Existe una gran variedad de compuestos fenólicos que contienen uno a más anillos aromáticos y que son constituyentes naturales de los alimentos, en gran medida constituyen el aroma, sabor, color y textura de los alimentos; algunos de estos compuestos tienden a ser volátiles por lo que disminuyen si se aumenta la temperatura.

Entre los compuestos fitoquímicos, los compuestos fenólicos tienen la reputación de ser los principales responsables de la actividad antioxidante de los extractos vegetales, ya que son los que se encuentran en mayor proporción. Así también se les atribuyen propiedades redox, ya sea en forma individual o interaccionando con otros compuestos, debido a su elevada efectividad sinérgica reductora y captadora de radicales libres (Pokorny et al., 2001).

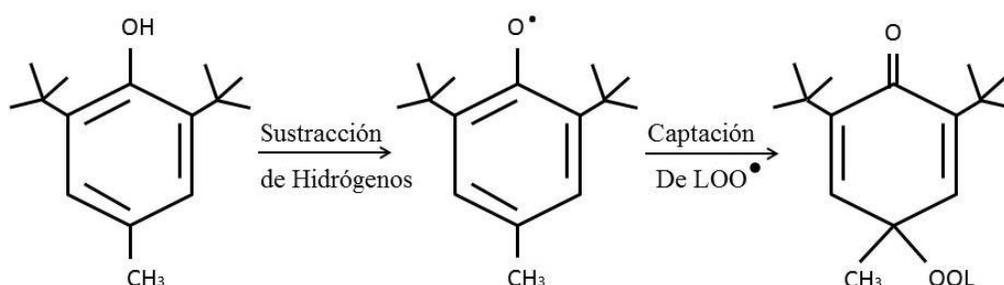


Figura 7. Mecanismo de captación de radicales por los antioxidantes fenólicos.

1.10 ANTIOXIDANTES

Los antioxidantes son sustancias que retardan el comienzo o disminuyen la velocidad de oxidación de los materiales auto-oxidables. Una sustancia retarda las reacciones de oxidación cuando inhibe la formación de radicales libres en la etapa de iniciación o cuando interrumpe la propagación de la cadena de radicales libres. La etapa de iniciación, con la formación de radicales libres, puede retardarse

utilizando sustancias que descompongan los peróxidos, agentes que acomplejen a los metales o inhibidores del oxígeno singulete.

La eficacia de un antioxidante está relacionada con muchos factores, como la energía de activación, las constantes de velocidad, el potencial oxido-reducción, la facilidad con la que se puede destruir el antioxidante y su solubilidad (Fennema, 1993).

Inhibidores de la reacción en cadena (Secuestradores de radicales)

Los secuestradores de radicales frecuentemente donan un electrón al electrón desapareado del radical libre reduciéndolo.

Los polifenoles son muy activos en este sentido, de ahí la altísima actividad de captación de radicales de algunas sustancias (Pokorny et al., 2001).

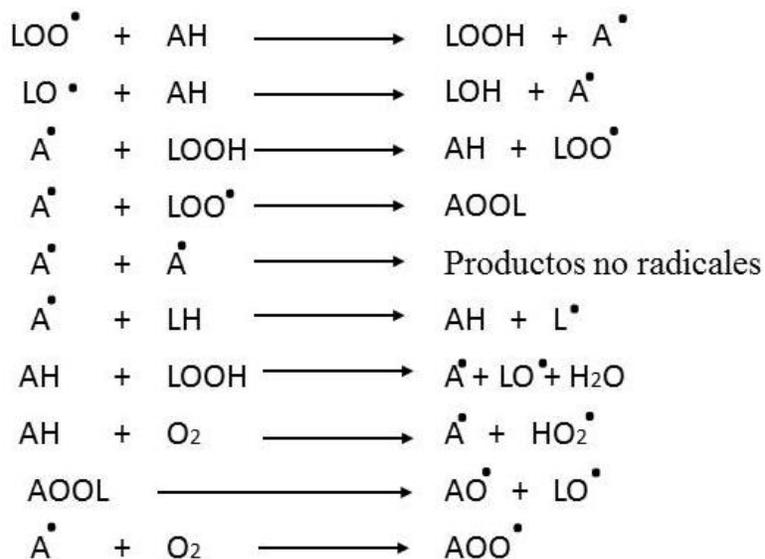


Figura 8. Inhibición por antioxidantes de las reacciones en cadena auto-oxidación.

Inhibidores preventivos

Los inhibidores preventivos descomponen especies reactivas donde no intervienen en reacciones con radicales sino por reducción o donación de un hidrógeno. Un segundo mecanismo que también implica la inhibición de la formación de especies reactivas se relaciona con contraponer la capacidad que tienen ciertos metales de

transición, como hierro y cobre, ambos en su estado reducido, para catalizar la formación de radicales superóxido a partir de la reducción de oxígeno y de radicales hidroxilo a partir de peróxido de hidrógeno (Reacción de Fenton). Aquellas moléculas que tienen la habilidad de unir tales metales, formando complejos o quelatos, logran inhibir la actividad redox de estos, previniendo la formación de las especies reactivas anteriormente mencionadas. En este grupo se incluyen polifenoles cuya característica distintiva es presentar en su estructura flavonoidea un grupo catecol en el anillo B (Pokorny et al., 2001; INTA, 2018).

En general, los agentes acomplejantes de metales desactivan parcialmente las trazas de metal presentes con frecuencia en forma de sales de ácidos orgánicos. Las propiedades antioxidantes de un aceptor de radicales libres puede intensificarse sustancialmente por la acción de un agente complejante de metales que produce un efecto sinérgico (Figura 10). Los ácidos cítrico y fosfórico, los polifosfatos y el ácido ascórbico son ejemplos de típicos de agentes quelantes de metales (Fennema, 1993).

1.11 TROLOX®

El Trolox® es un derivado carboxílico del α -tocoferol (Figura 9) que pertenece a los tocoferoles y tocotrieneoles que son el grupo de sustancias antioxidantes mejor conocidas y ampliamente utilizadas, de ahí el que se le utilice como patrón estándar de las técnicas de capacidad antioxidante (Pokorny et al., 2001).

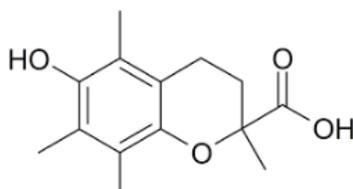


Figura 9. Estructura del TROLOX®

El α -tocoferol es un antioxidante captador de radicales, pero también es capaz de donar H^+ para reducir especies reactivas, por esta razón se utiliza como patrón tanto en la determinación de antioxidantes ABTS como en FRAP (Figura 11).

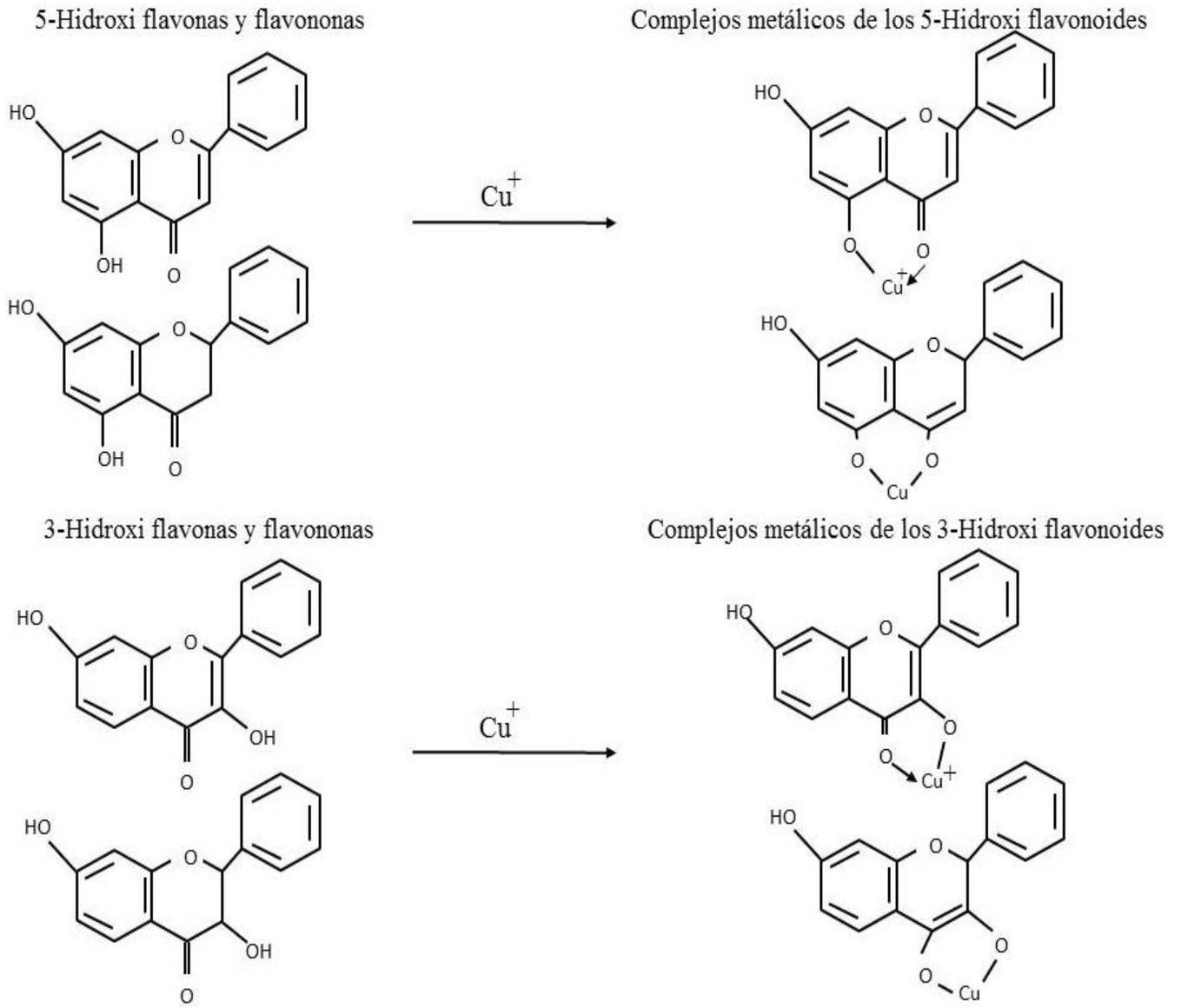
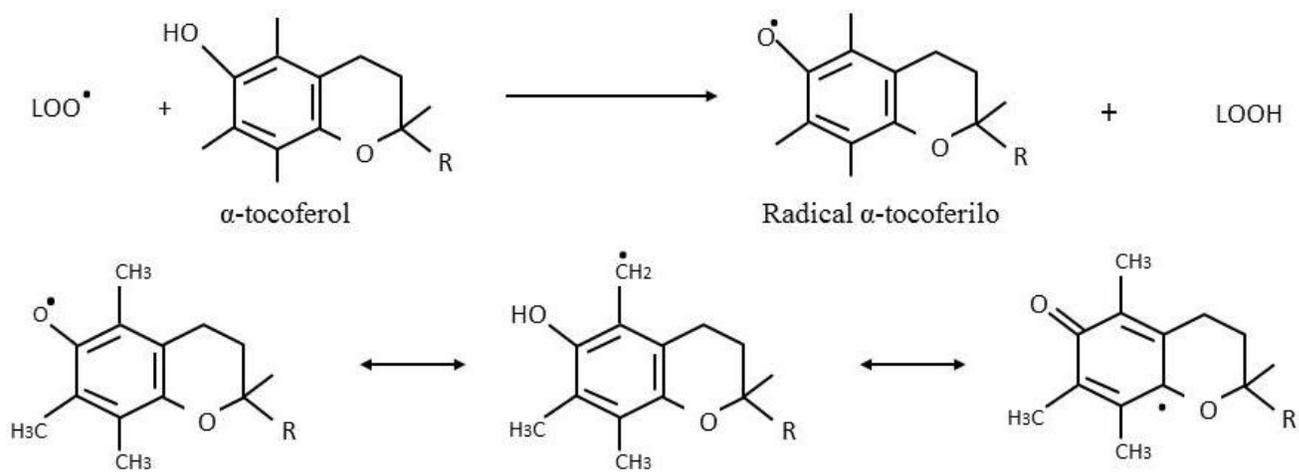
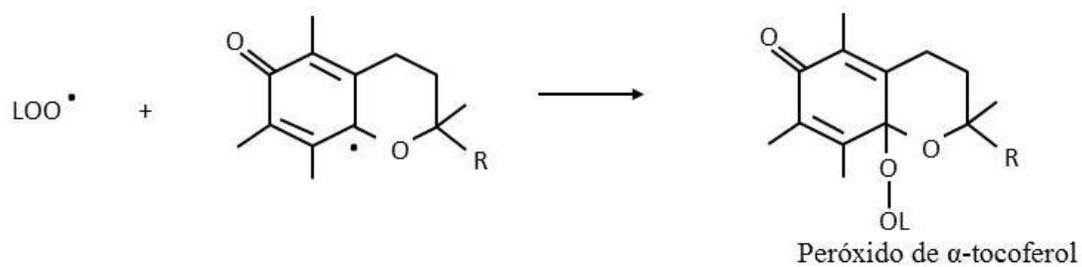


Figura 10. Mecanismo de quelación de metales de flavonoide.



Formas de resonancia del radical α -tocoferilo



2 radicales de α -tocoferilo dimero α -tocoferol

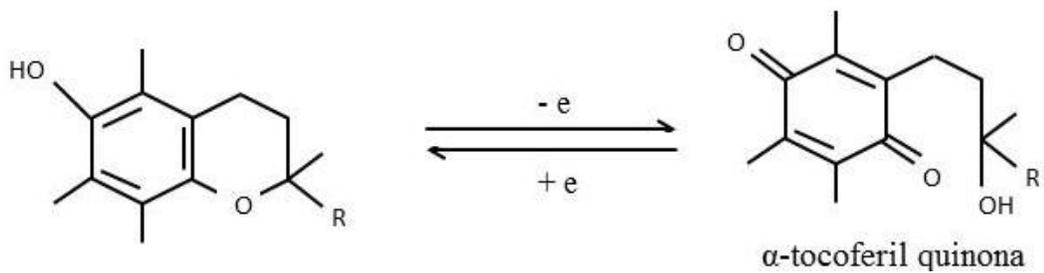
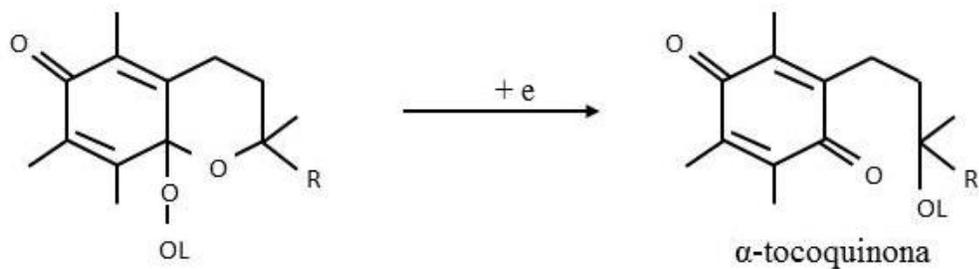


Figura 11. Mecanismo de acción del α -tocoferol (Pokorny et al., 2001).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 MATERIA PRIMA

Se usó arándano azul Driscoll's® producido en México, adquirido en un supermercado local. Se revisó para eliminar fruta en mal estado, aplastada y magullada, quitar hojas o pequeñas ramas. Se lavó la fruta con agua y se desinfectó por inmersión en una disolución de hipoclorito de sodio 50 ppm por 90 s a temperatura ambiente. Posteriormente se congeló en bolsas Ziploc® a - 20 °C hasta el momento de las pruebas.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

- pH y acidez titulable

Se pesaron 10 g de arándanos y se molieron en una licuadora con 20 mL de agua destilada para después filtrarse en manta de cielo y eliminar residuos. Se aforó a 100 mL con agua destilada. Se midió el pH con un potenciómetro (Orion, modelo 420A, EUA). De la muestra aforada se tomaron 10 mL y se titularon con NaOH 0.1 N valorado, utilizando tres gotas de fenolftaleína al 1 % como indicador. La acidez se expresó como g de ácido cítrico por 100 g de muestra.

- Valoración de NaOH 0.1N

Se aforaron 2.04 g de NaOH (pureza 98 %) a 500 mL con agua destilada. Para valorar el NaOH se diluyeron entre 0.4 – 0.5 g de ftalato ácido de potasio previamente seco por 30 min a 110 °C, en 25 mL de agua destilada y se tituló con el NaOH utilizando tres gotas de fenolftaleína al 1 % como indicador.

- Sólidos solubles (°Bx)

Se molió en un mortero un arándano y se midió el contenido de sólidos solubles, expresados como grados Brix, con un refractómetro (ATAGO, modelo PAL-1, Japón). En el caso de muestras deshidratadas se utilizaron cinco o seis gotas de agua destilada para moler la muestra.

- Humedad

En una caja de aluminio a masa constante se colocaron 2 - 3 g de la muestra en la estufa (Aparatos de Laboratorio BG, modelo SSE70, Inglaterra) a 105 °C por 3 h, se dejaron enfriar y se pesaron hasta obtener una masa constante.

2.3 DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA

Para disminuir la capa de cera presente en la superficie de la fruta se siguió el método de Venkatachalapathy & Ranghavan (1998), con algunos cambios. La fruta se sumergió en oleato de etilo al 2 % en etanol por 2 min a temperatura ambiente y posteriormente se sumergió en NaOH 0.5 % por 1 min a 40 °C, ambos tratamientos con agitación constante, se enjuagó con agua destilada y se dejó secar.

Se preparó una disolución de azúcar comercial a 60 °Bx en la que se sumergió la fruta en una proporción de 5:1 (disolución de azúcar:fruta) y se mantuvo a 50 °C. Se tomaron lecturas de °Bx cada 20 min las primeras 2 h y cada 30 min las horas siguientes, hasta obtener un valor constante. Se enjuagó con agua destilada para eliminar el azúcar de la superficie de la fruta y evitar que esto impidiera la salida de agua en el secado.

Posteriormente se secaron los arándanos de tres maneras: con aire caliente, liofilizándolos enteros y liofilizándolos cortados en cuatro partes.

2.4 SECADO

- Aire caliente 85 y 65 °C

Se colocaron 80-90 g de arándanos en una charola de metal de 13 x 13 cm unida a una balanza en un secador convectivo con aire caliente (APEX CONSTRUCTION, modelo SSE70, Inglaterra) a la temperatura requerida. Se registró la masa cada 10 min para 85 °C y cada 15 min para 65 °C hasta obtener una masa constante.

- Vacío a 55 °C

Se colocaron aproximadamente 60 g de arándanos en un papel aluminio dentro del horno de vacío (Barnstead-Lab-line, modelo 3608, EUA) a una presión de 60 - 64 kPa y 55 °C por 25 h y 40 min.

- Liofilización

Las muestras de arándanos se congelaron a - 74 °C durante 24 h, posteriormente se colocaron en matraces y se conectaron a la liofilizadora (LABCONCO, modelo 7740020, EUA); para la liofilización A se colocaron los arándanos completos y se liofilizaron, como no disminuyó la cantidad de agua contenida al nivel requerido se sacaron y volvieron a congelar por 24 h, posteriormente se liofilizaron nuevamente.

Liofilización A: Arándanos enteros sin pre tratamiento

Liofilización B: Arándanos cortados en cuatro partes sin pre tratamiento

Liofilización C: Arándanos enteros con deshidratación osmótica como pre tratamiento

Liofilización D: Arándanos cortados en cuatro partes con deshidratación osmótica como pretratamiento

2.5 ACTIVIDAD DE AGUA (a_w)

Se midió la a_w en el equipo LabSwift- a_w (Novasina, modelo CH-8853, Suiza).

2.6 EXTRACTO PARA ANÁLISIS

Se preparó una disolución de etanol:agua en proporciones 1:1 y se ajustó a pH 2 con HCl 2 N. Se colocó el arándano fresco o seco en un frasco ámbar con 25 mL de etanol:agua (1:1), se mantuvo en agitación constante en una parrilla (OSIMA, modelo Duplex 500, México) a temperatura ambiente durante 1 h. Posteriormente se filtró y se llevó al aforo con el mismo disolvente a 25 mL.

Para las pruebas siguientes se midió la absorbancia en un espectrofotómetro (Thermo Electron Corporation, modelo Genesys 10UV, EUA).

2.7 ANTOCIANINAS. DIFERENCIAL DE pH

Reactivos

Acetato de sodio 0.4 M pH 4.5: 3.31 g de CH₃COONa con 99 % de pureza en 100 mL de agua destilada, para ajustar el pH se utilizó HCl 2 N.

Cloruro de potasio 0.025 M pH 1: 0.19 g de KCl con 99.5 % de pureza en 100 mL de agua destilada, para ajustar el pH se utilizó HCl 2 N.

Se colocó 1 mL del extracto y 4 mL de la disolución tampón KCl o CH₃COONa. Se dejó reaccionar por 20 min en la oscuridad y se leyó la absorbancia a una longitud de onda de 520 y 700 nm. Los resultados se expresaron como mg cianidina-3-glucósido/100 g de fruta seca.

2.8 FENOLES TOTALES. FOLIN-CIOCALTEU

El método usado para medir fenoles totales fue Folin-Ciocalteu donde el reactivo de Folin-Ciocalteu, mezcla de ácidos fosfowolfrámico y fosfomolibdico, se reducen al oxidar los compuestos fenólicos (Kuskoski et al., 2005).

Reactivos

Carbonato de sodio al 20 %: 10.02 g de Na₂CO₃ con una pureza del 99.8 % en 50 mL de agua destilada.

Curva Patrón: Se utilizó una disolución patrón de ácido gálico, las concentraciones finales fueron de 0-72 µM. (Anexo)

A 300 µL del extracto, se le adicionaron 7.7 mL de agua destilada y 0.5 mL de reactivo Folin-Ciocalteu, se homogeneizó y dejó 5 min en la oscuridad, posteriormente se le adicionó 1.5 mL de carbonato de sodio al 20 % y se dejó 2 h en la oscuridad. Se leyó la absorbancia a 760 nm. Los resultados se expresan en mg ácido gálico/100 g de fruta seca.

2.9 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE. PODER ANTIOXIDANTE DE REDUCCIÓN FÉRRICA (FRAP)

Este método se basa en medir compuestos que descompongan especies reactivas por reducción o donación de H^+ , no hay intervención de radicales libres. Su fundamento se incluye en el Anexo.

Reactivos

- Ácido clorhídrico 40 mM
- Cloruro férrico 20 mM: 0.2705g de cloruro férrico hexahidratado en 50 mL de agua destilada.
- Amortiguador de acetatos 300 mM pH 3.6: 0.167 g de acetato de sodio, 1.6 mL de ácido acético glacial se aforaron a 100 mL con agua destilada.
- 2,4,6-Tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) 10 mM: 0.0078 g de TPTZ en 2.5 mL de HCl 40 mM
- FRAP: 25 mL de amortiguador de acetatos 300mM pH 3.6, 2.5 mL de TPTZ 10 mM y 2.5 mL de Cloruro férrico 20 mM). El reactivo TPTZ y FRAP se prepararon el día que se utilizaron.

Curva patrón: Se utilizaron dos patrones, uno de $FeSO_4$ en concentraciones de 0 a 25 μM y otro de Trolox® en concentraciones de 0 a 20 μM (Anexo)

A 150 μL de extracto se adicionaron 2850 μL de FRAP, se dejó reaccionar por 20 min en la oscuridad y se leyó la absorbancia a 593 nm. Los resultados se expresan mg Fe^{2+} o mg de Trolox®/100g de fruta seca.

2.10 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE ABTS [ÁCIDO 2,2'-AZINO-BIS-(3-ETILBENZOTIAZOLINA-6-SULFÓNICO)].

Este método se basa en la capacidad de los compuestos de captar radicales libres, utilizando el radical ABTS y como patrón el ácido ascórbico y Trolox®, siendo estas especies captadoras de radicales libres. Su fundamento se incluye en el Anexo.

Reactivos

- A 25 mL de ABTS 7 mM: 90 mg de ABTS se aforaron a 25 mL de buffer para ABTS, se le adicionaron 16 mg de $K_2S_2O_4$ para llegar a una concentración final de 2.45 mM. Se dejó reposar 16 h a temperatura ambiente en la oscuridad. Se diluyó en el mismo buffer, por cada mL de ABTS se adicionó 40 mL de buffer, hasta una absorbancia de 0.7 a 734 nm.

Curva Patrón: Se utilizaron dos patrones, uno de ácido ascórbico en concentraciones de 0 a 20 μ M y otro de Trolox® en concentraciones de 0 a 20 μ M. (Anexo)

A 100 μ L del extracto se le adicionaron 3900 μ L de ABTS, se dejó reaccionar por 30 min en la oscuridad y se leyó la absorbancia a 734 nm. Los resultados se expresan como mg ácido ascórbico o mg de Trolox®/100 g fruta seca.

2.11 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para el análisis estadístico de todas las pruebas se utilizó el software Excel 2010. El análisis se realizó a través de una análisis de varianza ANOVA con $\alpha = 0.05$. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 4 muestra los resultados de la caracterización de la materia prima. En un fruto maduro los sólidos solubles pueden llegar a 15 °Bx y en el momento de la cosecha deben tener mínimo 10 °Bx (Figuroa et al., 2010). Los arándanos que se utilizaron por la cantidad de °Bx que contenían (Tabla 4) estaban maduros y posiblemente la cantidad de fitoquímicos sea alta o la máxima en este estado. Los valores de las pruebas realizadas, que se describen más adelante, fueron menores en el lote 2 por lo tanto, mientras más °Bx tiene la fruta, se tiene mayor cantidad de compuestos fitoquímicos.

Tabla 4. Resultado de determinación de °Bx, pH, acidez titulable y humedad de arándanos azules.

Parámetro	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Sólidos solubles (°Bx)	13.8 ± 1.12	12.1 ± 0.02	13.9 ± 1.17
pH	4.02 ± 0.01	3.96 ± 0.02	3.26 ± 0.01
Acidez titulable (% de ácido cítrico)	0.2 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.57 ± 0.03
Humedad (g/100 g)	83.9 ± 0.33	85.3 ± 0.31	80.7 ± 0.55

El lote 2 únicamente se utilizó para realizar la Liofilización B y el lote 3 para todos los arándanos que se les realizó deshidratación osmótica.

3.1 SECADO

3.1.1 PRETRATAMIENTO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA (DO)

Al tratar la fruta con oleato de etilo la fruta quedó sin la capa blancuzca que cubría su superficie y conservó el color azul-morado inicial (Figura 12). Al terminar la deshidratación osmótica el color pasó de azul-morado a un tono más rosado. El proceso de deshidratación osmótica tuvo una duración de cinco horas y media, hasta llegar a un valor de °Bx constante (± 0.5 °Bx).



Figura 12. Arándano azul fresco (izquierda), arándano azul tratado con oleato de etilo (centro), arándano azul deshidratado osmóticamente (derecha).

El contenido de humedad disminuyó con el tiempo de secado y los °Bx aumentaron, aunque no de forma sostenida; se pueden observar altos y bajos en las Figuras 13 y 14. La fruta inició la deshidratación osmótica con 13.86 ± 1.172 °Bx y aumentó hasta 18.62 ± 2.295 °Bx al final de la deshidratación osmótica (Figura 13). La humedad disminuyó 2.5 %, desde 80.7 ± 0.07 g/100 g de humedad inicial hasta 78.2 ± 2.87 g/100 g de humedad final.

Cabe mencionar que la medición de °Bx es relativamente incierta debido a que no se conoce con exactitud el valor inicial. No se puede medir los °Bx de un solo arándano durante todo el proceso, sino que son varias piezas y cada una tiene diferente valor inicial. Por esta razón la desviación es grande en cada medición, ya que se toma un promedio de la medición de cuatro arándanos.

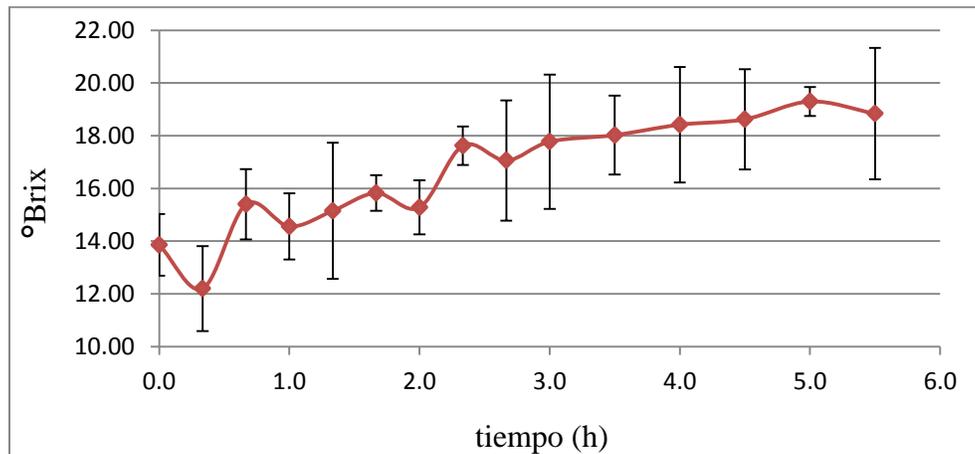


Figura 13. Aumento de los grados Brix con el tiempo en la deshidratación osmótica de arándanos azules con sus respectivas desviaciones.

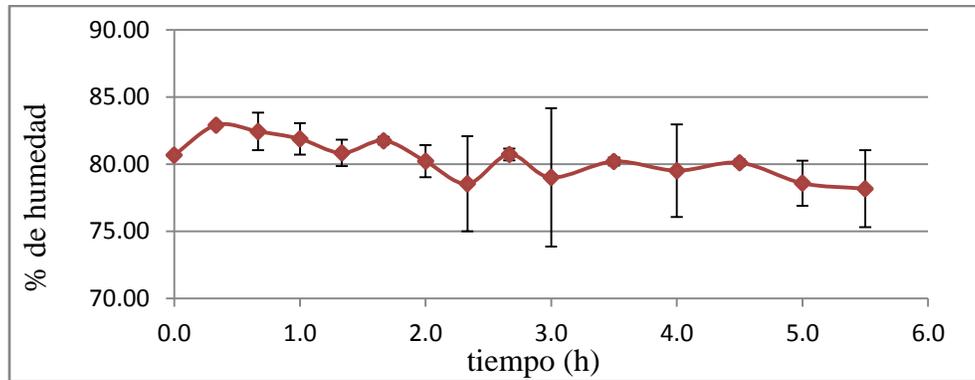


Figura 14. Disminución de la humedad con el tiempo durante la deshidratación osmótica de arándanos azules con sus respectivas desviaciones.

En la Figura 15 se muestra W_L , pérdida de agua, con el tiempo. El valor aumenta conforme avanza la deshidratación; en el $t = 0$ no hubo pérdida de agua ya que es el inicio de la deshidratación, por eso la gráfica comienza en cero. Los valores mostrados son promedios de tres muestras con sus respectivas desviaciones, los valores indican que se perdió 7.8 ± 9.0 g/100 g de agua del arándano, este valor tiene una desviación muy alta por lo que no es confiable.

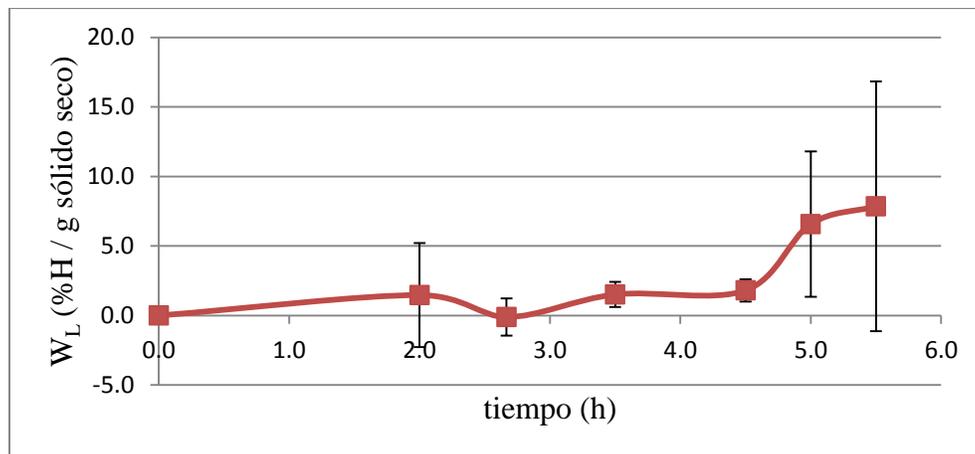


Figura 15. Pérdida de agua (W_L) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

La ganancia de sólidos (S_G) y la pérdida de masa (W_R) se muestran en las Figuras 16 y 17. Son valores promedio de tres muestras; en ambos hubo un aumento gradual, aunque no constante, hay bajas y altas en sus valores. En estos dos casos no se inicia la gráfica en cero ya que, como se explicó anteriormente, la

toma de las mediciones es complicada por el tipo de fruta con la que se trabajó. En este caso las desviaciones del último valor son menores por lo que los resultados son más confiables que para las de pérdida de agua.

En el caso de ganancia de sólidos (S_G) hubo una disminución cerca de las dos horas, pero posteriormente aumentó, hasta valor final de 12.63 ± 4.83 °Bx / g de sólido seco.

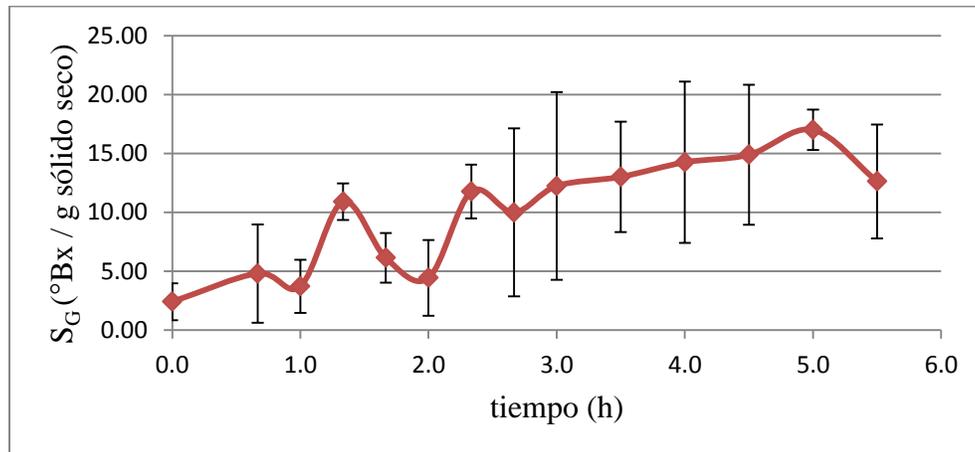


Figura 16. Ganancia de sólidos (S_G) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

La pérdida de masa (W_R) aumentó gradualmente. Al deshidratarse la fruta su masa comenzó a disminuir y el valor de W_R aumentó. La masa disminuyó 0.91 g de fruta fresca / g de sólido seco, desde un valor inicial de 0.19 ± 0.16 g de fruta fresca / g de sólido seco hasta un valor final de 1.10 ± 0.39 g de fruta fresca / g de sólido seco.

Los parámetros del modelo de Peleg se obtuvieron con una regresión lineal de gráficas $t / Co-C$ vs tiempo, las cuales se encuentra en el Anexo. Los valores de las constantes de velocidad (k_1) y las constantes de capacidad (k_2) para los diferentes parámetros se muestran en la Tabla 5.

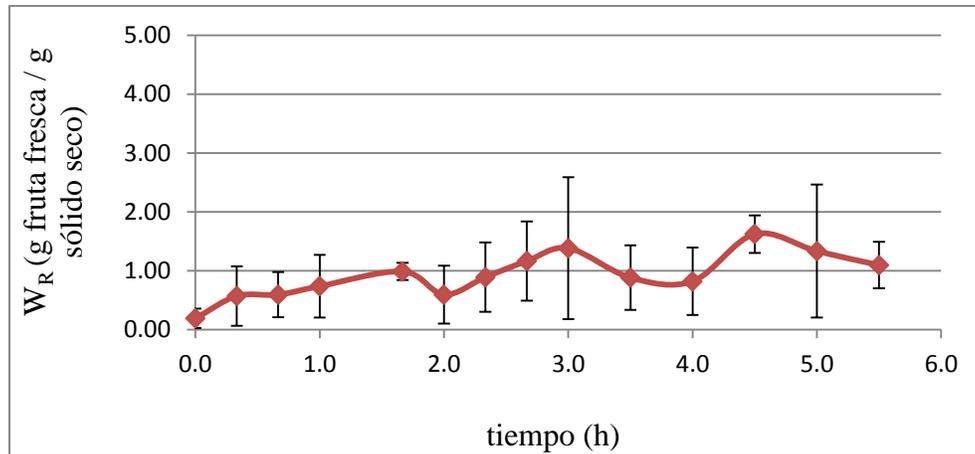


Figura 17. Pérdida de masa (W_R) de los arándanos azules con el tiempo de deshidratación osmótica (60 °Bx a 50 °C).

La constante k_1 se relaciona con la velocidad inicial de transferencia de masa (Paredes et al, 2012); si la deshidratación osmótica se hiciera a las mismas condiciones, pero a mayor temperatura, se esperaría un valor de k_1 menor que el obtenido en este trabajo. Esta disminución en k_1 indica que la velocidad de deshidratación osmótica aumenta. Este efecto se ha observado en la DO a diferentes temperaturas de frutas como mango y kiwiberry, en los cuales k_1 disminuye al aumentar la temperatura (Arias, 2017; Bialik et al., 2018).

Tabla 5. Constantes del modelo de Peleg para la deshidratación osmótica de arándano azul.

Parámetro	k_1 (h.g/g)	k_2 (g/g)	r^2
Ganancia de sólidos (S_G)	0.348	0.131	0.963
Pérdida de agua (W_L)	0.152	0.422	0.932
Pérdida de masa (W_R)	9.666	0.944	0.862

3.1.2 SECADO CON AIRE CALIENTE

Para el secado de los arándanos con aire caliente, se utilizaron dos temperaturas con una diferencia entre ellas de 20 °C. Para calcular la humedad relativa en el secador y la humedad absoluta se utilizó una carta psicrométrica de 585 mmHg (Anexo) que es la presión atmosférica en la Ciudad de México. Las demás variables se indican en la Tabla 6.

El secado a vacío se realizó a 55 °C debido a que esa temperatura es la más baja que permite el equipo utilizado. En este caso las muestras secas quedaron con una textura pegajosa y brillante en el exterior, lo cual no ocurrió en el secado con aire caliente (Figura 22).

Con los datos obtenidos en el secado a 85 y 65 °C se trazó una curva (Figura 18) y se calculó el tiempo de secado. Para esto se dividió a la curva en dos periodos: constante y decreciente. El periodo constante cuando la pendiente de la gráfica se mantiene constante, desde ese valor hasta el final de la curva se consideró como el periodo decreciente.

La diferencia de tiempo de operación entre 65 y 85 °C es fácilmente apreciable ya que son casi 2 h; en el secado a 65 °C hubo un tiempo de 45 min (Figura 18c) antes del periodo donde la velocidad es constante, lo que puede indicar que la temperatura no es lo suficientemente alta para que al ingresar la fruta empiece el secado de forma constante, necesita un tiempo para que la fruta llegue a la temperatura y comience el secado, lo cual no ocurre o el tiempo es menor a una temperatura de 85 °C.

Tabla 6. Variables utilizadas en el secado con aire caliente a las dos temperaturas utilizadas.

Temperatura de secado (°C)	85		65
	Sin DO	Con DO	
Humedad relativa ambiente (%)*	38.1	37.3	38.1
Temperatura ambiente (°C)*	21.9	21.1	22.6
Flujo de aire (m/s)	3	3	3
Temperatura bulbo seco (°C)	85	85	65
Temperatura bulbo húmedo (°C)	45	45	45
Humedad absoluta (kg agua/kg de aire seco)	0.068	0.068	0.076
Humedad relativa en el secador (%)	15	15	35
Tiempo de operación (h)	7.5	7.5	9.25

* Medido con el equipo higrotermoanemómetro EXTECH Instruments 45160

El tiempo de operación entre la fruta pretratada con ósmosis y la no tratada es el mismo, la diferencia es que la fruta pretratada tiene un tiempo más largo de velocidad constante de secado (Figura 19). Esto se debe a que a la fruta se le eliminó la capa cerosa que tiene en el exterior por lo que la salida de agua del interior es más rápido que la no tratada.

La velocidad de secado fue 0.395, 0.369 y 0.437 kg de agua / m²h para 65, 85 °C sin pretratamiento y 85 °C con pretratamiento, respectivamente. El secado que tuvo mayor velocidad en el periodo constante y mayor duración de este periodo fue 85 °C con la fruta pretratada osmóticamente.

Los valores en el periodo decreciente se utilizaron para calcular el flux de secado y graficar su inverso contra la humedad libre (Figura 20). De esta gráfica se utiliza el área bajo la curva para obtener el tiempo de secado.

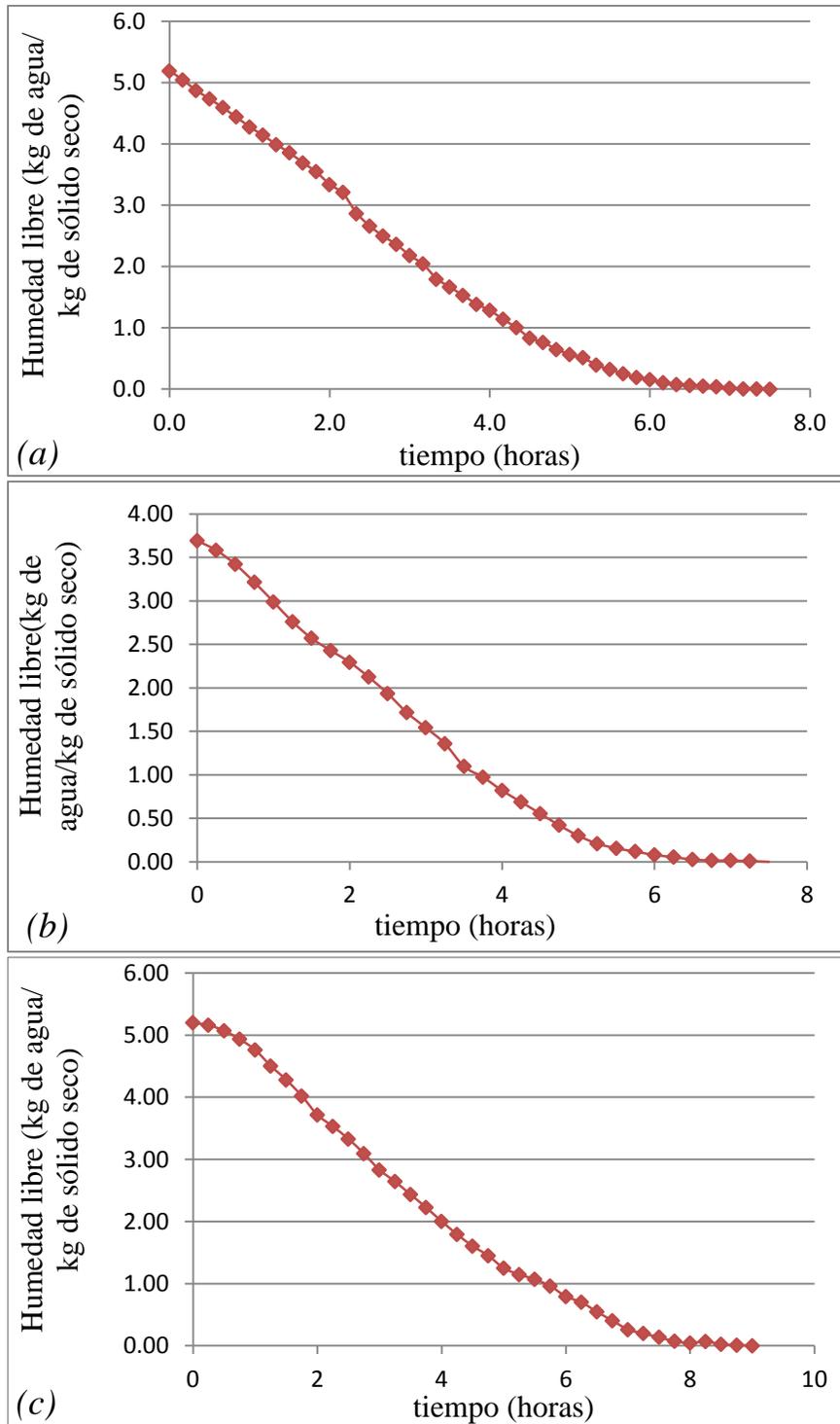


Figura 18. Primera curva de secado de arándano con aire caliente. (a) Secado a 85 °C. (b) Secado a 85 °C con pretratamiento osmótico. (c) Secado a 65 °C.

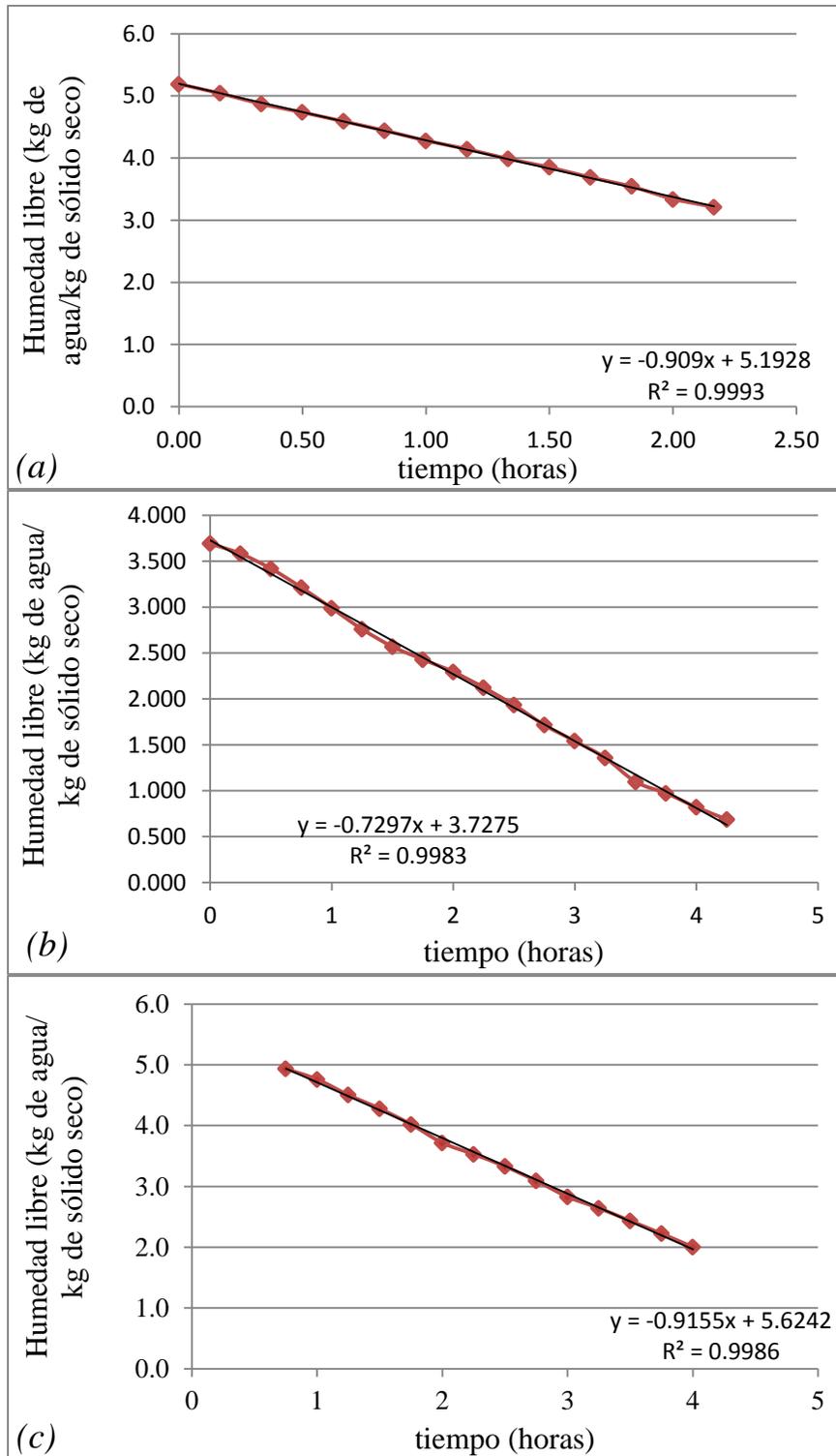


Figura 19. Primera curva de secado de arándano con aire caliente en el periodo de velocidad constante. (a) Secado a 85 °C. (b) Secado a 85 °C con pretratamiento osmótico. (c) Secado a 65 °C.

El tiempo de secado es menor en la fruta pretratada con ósmosis a la temperatura más alta (Tabla 7); los tiempos de secado se diferencian entre sí en un máximo de 24 min, por lo que el tiempo de secado es similar. Si se secara a una temperatura mayor se esperaría que el tiempo disminuyera, pero no en gran medida, ya que al aumentar la temperatura 20 °C el tiempo de secado sólo disminuyó 0.8 %. Al comparar a la misma temperatura, pero con pretratamiento, el tiempo de secado disminuye 4.8 % cuando la fruta se trató previamente con deshidratación osmótica.

Tabla 7. Tiempo del secado con aire caliente de arándano azul a las diferentes temperaturas.

T de secado (°C)	t _c (h)	t _d (h)	t _T (h)
65	3.20	5.28	8.40
85	2.18	6.12	8.33
85 con DO	4.12	3.88	8

3.1.3 LIOFILIZACIÓN

Las liofilizaciones A, B, C y D se realizaron a las condiciones indicadas en la Tabla 8. En la liofilización A la operación se realizó dos veces debido a que la humedad no disminuyó como se esperaba, de la primera a la segunda liofilización la humedad disminuyó 4 %; después de 56 h de tratamiento se llegó a una humedad de 43.7 g/100 g (Tabla 9) y no se conservó la forma original de la fruta (redonda) que era lo esperado. Esto pudo deberse a que la fruta tiene una capa externa de cera que pudo impedir la salida del agua y por esto no se llegó a la humedad deseada (5 g/100 g aprox.). Por esta razón se decidió liofilizar la fruta cortada en cuatro partes para que el agua sublimara más fácilmente. De esta manera se obtuvo un arándano con menor humedad y que conservó su forma original como se observa en la Figura 21.

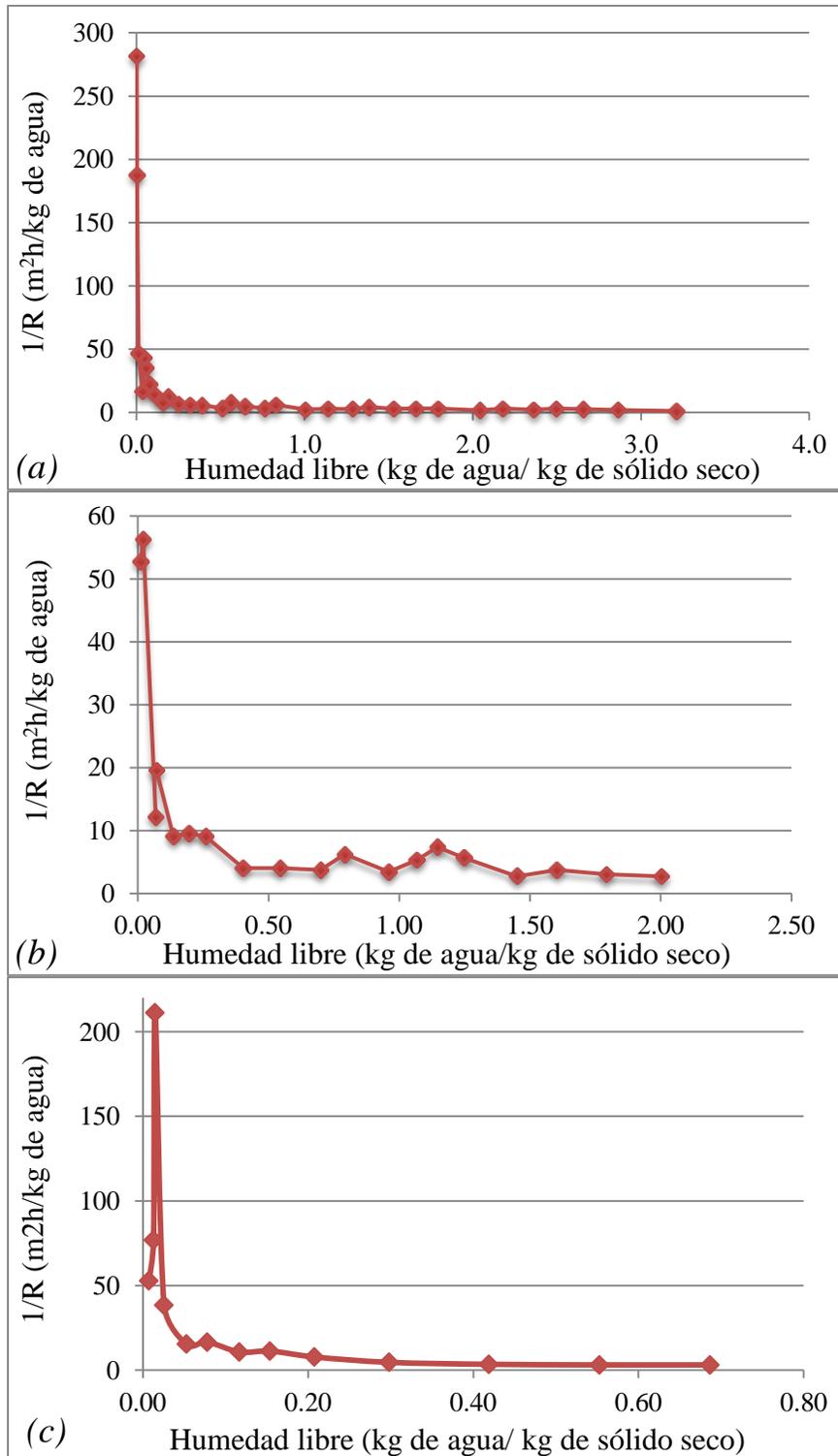


Figura 20. Gráfica de humedad libre vs el inverso del flux de secado (R) en el periodo decreciente del secado. (a) Secado a 85 °C. (b) Secado a 85 °C con pretratamiento osmótico. (c) Secado a 65 °C.

Las liofilizaciones C y D se realizaron con el arándano pretratado con ósmosis y en ninguno de los dos casos fue necesario realizar una segunda liofilización, desde la primera se obtuvieron valores considerables de humedad (Tabla 11) y conservaron su forma inicial que es uno de los objetivos de la liofilización (Figura 6) (Costa et al., 1991).

Existe una diferencia de color entre la fruta liofilizada B y D; las dos fueron cortadas en cuatro partes pero la fruta pretratada con ósmosis cambio su color interno de café claro a morado – rojo (Figura 21), el color de la fruta fresca es similar al de la Figura 21b. Al realizar la ósmosis se liberan las sustancias que proporcionan color a la cáscara de la fruta y se transfieren a la disolución de sacarosa, esto se observó durante la experimentación, y por la acción de la ósmosis estos colorantes se transfirieron al interior de la fruta.

El tiempo de liofilizado A fue el mayor, por las razones explicadas anteriormente. Se pensaba que la fruta pretratada (Liofilizaciones C y D) tendría un tiempo de liofilización menor debido a que inicia con un porcentaje de humedad disminuido, pero la liofilización B, la cual no se trató por ósmosis tuvo el menor tiempo de liofilizado, por lo cual la cantidad de azúcares afecta el tiempo de liofilización.

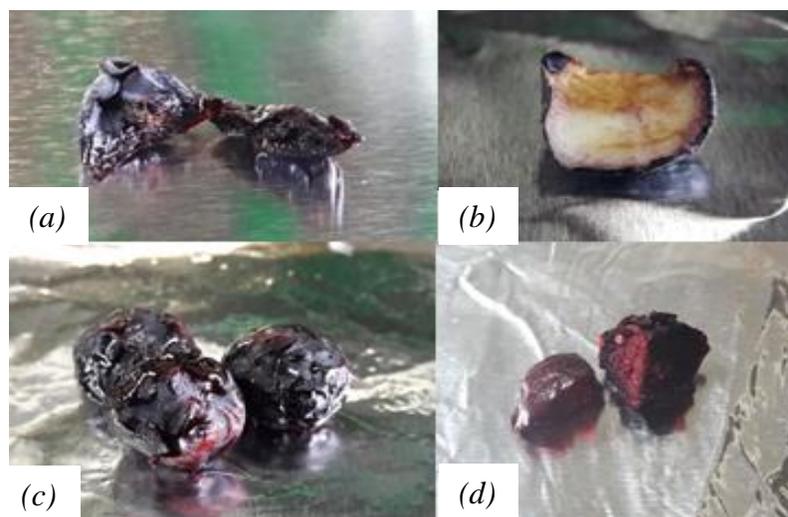


Figura 21. Arándanos secos por liofilización. (a) Liofilización A, arándanos secos completos. (b) Liofilización B, arándanos secos cortados en cuatro partes. (c) Liofilización C, arándanos secos completos pre tratados por ósmosis. (d) Liofilización D, arándanos secos cortados en cuatro partes pre tratados por ósmosis.

Tabla 8. Condiciones de las diferentes liofilizaciones de los arándanos.

	Liofilización			
	A	B	C	D
T (°C)	-50	-50	-50	-50
P (mbar)	0.051	0.051	0.051	0.051
T de congelación antes de liofilizado (°C por 24 h)	-74	-74	-74	-74
t de 1ª liofilización	30 h 40 min	21 h	25 h	26 h 30 min
t de 2ª liofilización	25 h 30 min	-	-	-

Tabla 9. Comparación entre las dos liofilizaciones realizadas a los arándanos enteros (Liofilización A).

Primera Liofilización	
Masa inicial (g)	101
Masa final (g)	39.29
g de masa perdida /100 g de fruta fresca	61.71
Humedad (g de agua /100 g de fruta seca)	47.7 ± 15.8
Segunda Liofilización	
Masa inicial (g)	39.29
Masa final (g)	19.28
g de masa perdida /100 g de fruta fresca	81.72
Humedad final (g de agua /100 g de fruta seca)	43.7 ± 1.96

3.1.4 COMPARACIÓN ENTRE LOS DIFERENTES MÉTODOS DE SECADO

Al final del secado la masa disminuyó considerablemente, se esperaba que la disminución fuera aproximadamente de 85 g, que es la cantidad de agua por 100 g de fruta (Tabla 10). En el liofilizado B y el vacío es posible que por el proceso haya

habido pérdidas o se evaporaran compuestos diferentes al agua, por eso los valores mayores a 85 g.

Tabla 10. Pérdida de masa del arándano azul en el secado.

Método de secado	Masa inicial (g)	Masa final (g)	g de masa perdida / 100 g de fruta fresca
Caliente 85 °C	85.1	13.9	83.62
Caliente 85°C con DO	95.7	20.9	78.16
Caliente 65 °C	90.4	14.7	83.75
Vacío 55 °C	59.5	7.98	86.58
Liofilizado A	101	19.3	80.91
Liofilizado B	104	12.9	87.53
Liofilizado C	87.0	20.1	76.91
Liofilizado D	86.9	18.4	78.81

La textura y consistencia final de la fruta fue diferente en cada proceso. Los arándanos secos con aire caliente y a vacío quedaron crujientes de la parte exterior y poco gomosos en la parte interior, por la parte exterior quedaron arrugados y por la parte interior se formaron huecos (Figura 22). Los arándanos secos a 65 °C tuvieron mayor tamaño que los deshidratados a 85 °C. El liofilizado A (Figura 21) quedó con un aspecto similar a una uva pasa y una textura suave y húmeda, en cambio la liofilización C conservó la forma original de la fruta, su superficie no fue crujiente y tenía pequeñas gotas de caramelo, por dentro se formaron huecos y tenía una consistencia gomosa; las liofilizaciones B y D conservaron la forma del arándano con una consistencia gomosa (Figura 21).

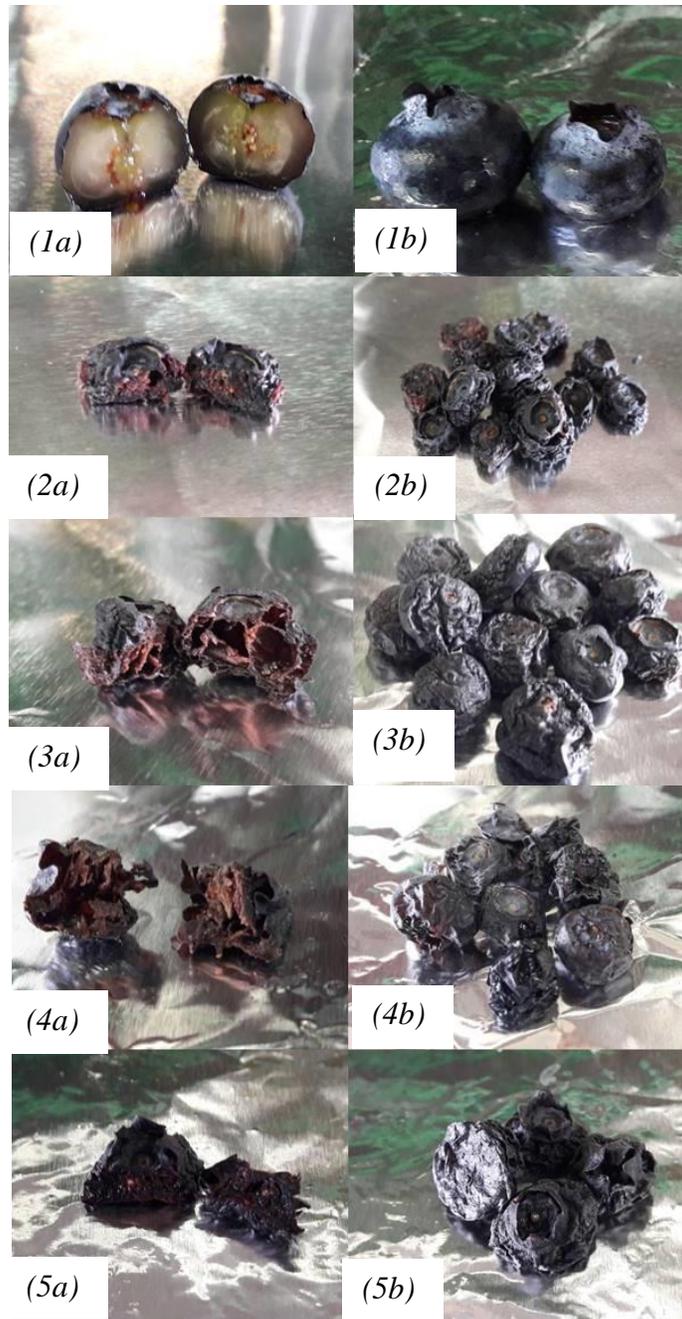


Figura 22. Arándano azul deshidratado. (a) Partido a la mitad. (b) Enteros. (1)Fruta fresca. (2)Deshidratado con aire caliente a 85 °C. (3)Deshidratado con aire caliente a 65 °C. (4)Deshidratado a vacío a 55 °C. (5)Deshidratado con aire caliente a 85 °C y pre tratado con ósmosis.

3.1.5 COMPARACIÓN CON PRODUCTO COMERCIAL

El valor de °Bx en la muestra comercial fue tres veces mayor que las muestras secas en el laboratorio (Tabla 11), esto se debe a que la fruta es tratada previamente para evitar que quede insípida y con un sabor ácido, se llega a esta conclusión por dos razones, la primera es que la etiqueta (Figura 23a) del producto comercial indica que el producto contiene azúcares y éstos no están cubriendo la superficie de la fruta, espolvoreados, por lo cual el azúcar debe estar dentro de la fruta.

La otra razón es que la fruta es de color morado por dentro al igual que la muestra deshidratada en el laboratorio pretratada por ósmosis, por lo que se puede suponer que se llevó a cabo un proceso previo de deshidratación osmótica. En el laboratorio se realizó la deshidratación osmótica a algunas muestras, pero no se logró llegar al valor de 45.9 ± 4.49 °Bx de la muestra comercial. Esto último confirmaría el hecho de que el producto comercial tiene azúcares adicionados.



Figura 23. Arándano azul deshidratado comercial. (a) Arándano marca Kirkland, hecho en EUA. (b) Arándano partido a la mitad. (c) Arándanos completos.

Para evitar que los arándanos se aglomeren se le agrega aceite de girasol que le da apariencia brillante, la cual no se obtuvo en los arándanos deshidratados en el laboratorio.

Los valores de humedad, mostrados en la Tabla 11, de las diferentes formas de secado son de 5 g/100 g aproximadamente, que es el mismo valor que tiene la muestra comercial, con excepción de las muestras liofilizadas.

Por el valor de pH 4 que tienen los arándanos (Tabla 4) los microorganismos que pueden atacar son hongos y levaduras; el valor representativo de a_w para crecimiento de hongos y levaduras es 0.80 aunque algunos mohos pueden crecer a valores de 0.6 (Barreiro & Sandoval, 2006). Por lo tanto se necesitan valores inferiores a 0.6 para asegurar la estabilidad microbiológica del arándano y así aumentar su vida útil. De los métodos de secado utilizados todos cumplen con este intervalo de a_w , a excepción del Liofilizado A que tiene un valor de 0.801 ± 0.052 (Tabla 11) por lo que este método no funciona para el propósito que se requiere.

Tabla 11. Comparación de sólidos solubles, humedad y a_w de los arándanos deshidratados.

Método de secado	°Bx	Humedad	
		g de agua / 100 g de fruta	
			a_w
Caliente 85 °C	15.5 ± 0.36	6.74 ± 1.23	0.348 ± 0.004
Caliente 85 °C con DO	25.1 ± 3.73	6.06 ± 2.65	0.376 ± 0.023
Caliente 65 °C	19.9 ± 3.05	5.55 ± 0.21	0.296 ± 0.016
Vacío 55 °C	17.6 ± 2.59	4.25 ± 0.63	0.250 ± 0.002
Liofilizado A	15.7 ± 0.62	43.7 ± 1.96	0.801 ± 0.052
Liofilizado B	17.4 ± 0.97	11.5 ± 2.32	0.282 ± 0.007
Liofilizado C	26.5 ± 3.39	17.2 ± 2.05	0.428 ± 0.007
Liofilizado D	24.7 ± 1.15	10.3 ± 0.69	0.340 ± 0.000
Arándano Comercial	45.9 ± 4.49	5.75 ± 0.13	0.373 ± 0.004

3.2 FITIQUÍMICOS

3.2.1 COMPARACIÓN GENERAL CON EL PRODUCTO COMERCIAL

Después de realizar las determinaciones, el arándano azul comercial mostró los valores más bajos en todas las pruebas al compararlo con cada operación de secado que se realizó.

Comparando los valores de ABTS (Tabla 12) de la muestra fresca (Lote 1) contra la muestra comercial, la capacidad antioxidante de esta última es 18 veces menor que la muestra fresca. Por lo tanto, aunque los arándanos azules secos se comercializan como productos con alto contenido de antioxidantes, esta capacidad es muy baja en comparación con la fruta fresca. En el caso de los fenoles, que están relacionados con la capacidad antioxidante, su cantidad en la muestra comercial es 10 veces menor que en la muestra fresca y en antocianinas el valor es 31 veces menor en que la muestra fresca.

La muestra comercial, a diferencia de la tendencia que siguen las otras muestras, tiene un valor mayor de capacidad antioxidante en FRAP que en ABTS, porque en FRAP se miden compuestos reductores que no necesariamente son antioxidantes. El producto comercial tiene un alto al contenido de azúcares, mayor que en las otras muestras, estos son compuestos reductores pero no son antioxidantes (García et al., 2011) por lo que esta técnica sobrestima la capacidad antioxidante para esta muestra.

Tabla 12. Resultados de las diferentes pruebas realizadas para determinar Fenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante (FRAP y ABTS) en los arándanos azules frescos y secos.

	Fenoles Totales (mg ácido gálico/ 100 g de fruta seca)	Antocianinas (mg cianidina-3-glucósido/100 g de fruta seca)	Capacidad Antioxidante			
			FRAP (mg Fe ²⁺ /100 g de fruta seca)	FRAP (mg Trolox®/100 g de fruta seca)	ABTS (mg ácido ascórbico/100 g fruta seca)	ABTS (mg Trolox®/100 g fruta seca)
Fresco Lot. 1	5780 ± 33.28	69.5 ± 5.04	1817 ± 139.7	1763 ± 137.4	1492 ± 25.55	2850 ± 42.14
85 °C	1510 ± 64.54	10.2 ± 0.13	1108 ± 89.39	1079 ± 88.51	388.8 ± 45.21	801.9 ± 72.86
65 °C	1473 ± 74.52	9.59 ± 0.29	1149 ± 32.61	1123 ± 32.27	478.9 ± 47.78	921.9 ± 56.51
Vacío 55 °C	1542 ± 15.54	2.33 ± 0.12	1057 ± 72.92	1029 ± 71.67	519.6 ± 28.17	994.5 ± 46.45
Liofilizado A	1455 ± 51.78	18 ± 0.9	1043 ± 103.8	1016 ± 102.5	812.1 ± 39.32	1544 ± 64.84
Fresco Lot. 2	2471 ± 123.5	78.5 ± 1.11	1251 ± 59.06	1208 ± 58.33	1297 ± 75.61	2490 ± 131.8
Liofilizado B	1067 ± 37.85	26.3 ± 0.38	577.3 ± 43.39	566.6 ± 42.84	587.5 ± 7.779	1099 ± 12.83
Fresco Lot. 3	4395 ± 76.57	120 ± 12.9	2703 ± 50.85	2653 ± 50.21	1853 ± 64.82	2589 ± 92.64
85°C con DO	613.5 ± 22.61	14.4 ± 0.86	976.2 ± 14.54	956.8 ± 14.36	1025 ± 13.08	1457 ± 18.58
Liofilizado C	2354 ± 144.4	86.3 ± 3.99	1485 ± 230.1	1453 ± 225.9	1968 ± 39.23	2798 ± 55.26
Liofilizado D	2457 ± 35.78	70.9 ± 4.65	2326 ± 111.9	2278 ± 110.6	1758 ± 156.1	2496 ± 221.6
Arándano Comercial	602.2 ± 14.26	2.22 ± 0.08	402.6 ± 40.01	387.3 ± 39.55	48.48 ± 7.135	162.2 ± 29.43

3.2.2 COMPARACIÓN ENTRE LIOFILIZACIÓN A Y B

De la liofilización A a la liofilización B aumentó significativamente el contenido de fenoles y antocianinas. En cambio la capacidad antioxidante disminuyó aproximadamente 20 % (Tabla 13), de donde se deduce que cortar la fruta sí hace que disminuya la capacidad antioxidante.

Tabla 13. Comparación de porcentaje de retención (g retenidos/100 g de fruta fresca) entre Liofilización A y Liofilización B.

	Fenoles Totales	Antocianinas	Capacidad antioxidante		Capacidad antioxidante	
			FRAP		ABTS	
			FeSO ₄	Trolox®	Ácido ascórbico	Trolox®
Liofilización A	25.2 ± 0.89	25.9 ± 0.92	57.4 ± 5.71	57.6 ± 5.81	54.4 ± 2.64	54.2 ± 2.27
Liofilización B	43.2 ± 1.53	33.2 ± 0.21	46.1 ± 3.47	46.9 ± 3.55	45.3 ± 0.59	44.1 ± 0.52
Diferencia significativa	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

3.2.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

3.2.3.1 ANTOCIANINAS

Los contenidos de antocianinas mostraron diferencia significativa. Los procesos que no utilizaron calor, i.e., Liofilización A y B, tuvieron el valor más alto de porcentaje de retención. Al realizar el proceso con calentamiento se disminuye la cantidad de antocianinas debido a la formación de chalconas incoloras. Se esperaba que a mayor temperatura hubiese menor cantidad de antocianinas, sin embargo, se observa en la Figura 24 que a 55 °C hubo menor cantidad de antocianinas que a 85 °C, con lo cual el aumento de temperatura no necesariamente disminuye la cantidad de antocianinas.

El secado a altas temperaturas por corto tiempo es el más adecuado para la conservación del color (Barthélemy et al., 2013). En este caso el secado a 85 °C fue por 7.5 h y mostró mayor porcentaje de retención de antocianinas que el secado a vacío a 55 °C que duró 25 h y mostró el valor más bajo. Entonces es posible afirmar que en el secado a mayor temperatura y menor tiempo retiene la mayor cantidad de antocianinas. Es posible también que el vacío haya contribuido a la eliminación de compuestos volátiles.

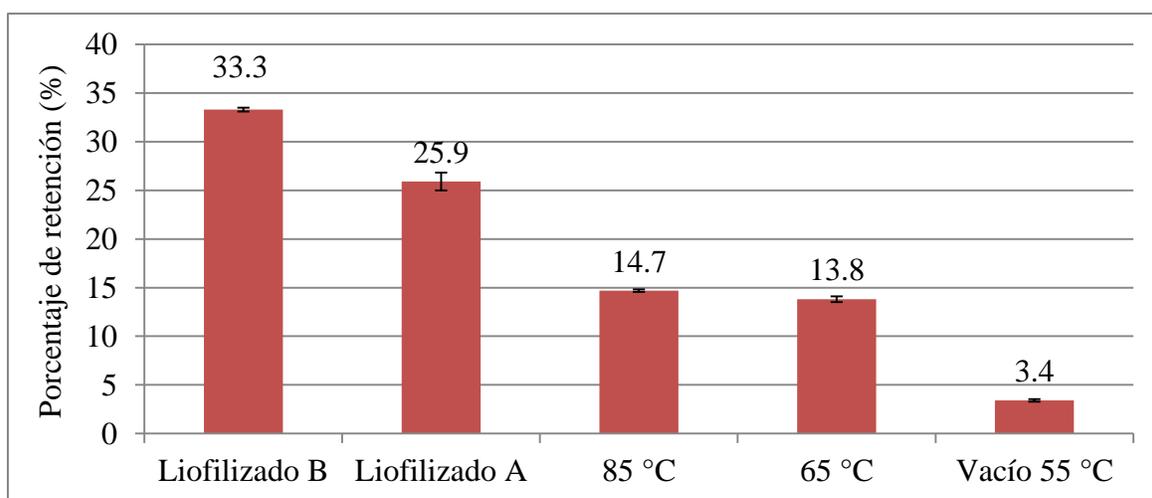


Figura 24. Gráfica de porcentaje de retención de antocianinas de los arándanos azules secos con sus respectivas desviaciones.

3.2.3.2 FENOLES TOTALES

En los resultados mostrados en la Figura 26, todos los procesos excepto el liofilizado B no mostraron diferencias significativas, por lo que es posible afirmar que el aumento de temperatura no aumentó la pérdida de fenoles. De acuerdo con Urrúa (2012), en el secado los polifenoles son más sensibles a un largo tiempo de exposición durante el tratamiento térmico que a la temperatura. Esto concuerda con los resultados aquí obtenidos, incluso la liofilización llevada a cabo a -50 °C también hubo una disminución en la cantidad de polifenoles.

La disminución del contenido de polifenoles puede deberse a una oxidación enzimática (Urrúa et al., 2012) en la que la enzima involucrada es la polifenol oxidasa (PPO), que causa el pardeamiento enzimático. En la Figura 21 se observa

que en la liofilización B hubo pardeamiento o coloración marrón en la superficie, causando por la posible acción de la PPO, ya que este color no lo tiene la fruta inicialmente.

La PPO cataliza el paso inicial de la oxidación de o-fenoles a o-quinonas (Figura 25), los cuales sufrirán más adelante polimerización para producir pigmentos insolubles y oscuros reconocidos como melaninas responsables del color (Morante et al., 2013) y con ello una disminución en la capacidad antioxidante.

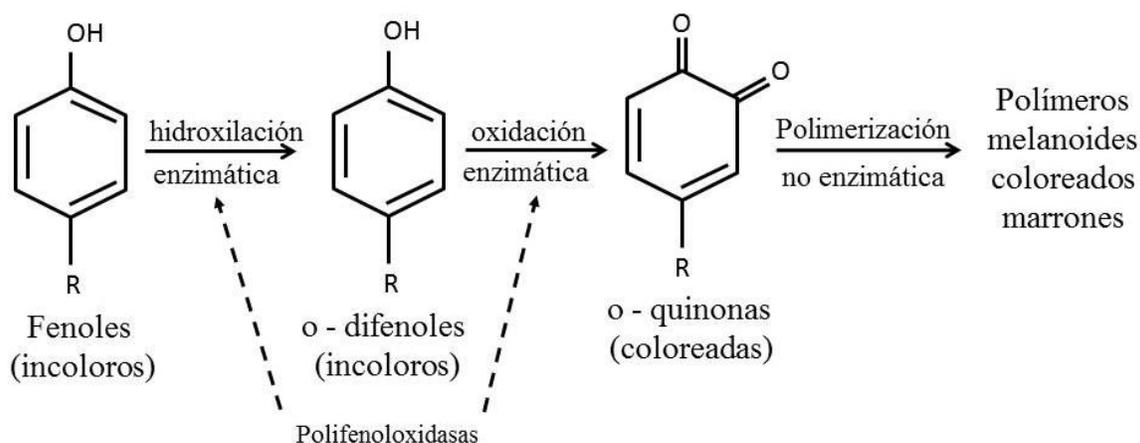


Figura 25. Acción de la enzima polifenol oxidasa sobre los fenoles.

Por lo tanto, la pérdida de polifenoles no se incrementa por el aumento en la temperatura, sino por los largos tiempos de procesamiento. Si se hace un tratamiento largo como la liofilización A que duró 56 h a - 50 °C, se obtiene el mismo porcentaje de retención de fenoles que si se secan los arándanos azules a 85 °C por 7.5 h. En cambio, en la liofilización B se mantuvo la muestra congelada durante todo el proceso y aunque fue mayor el tiempo al de secado a 85 °C se obtuvieron mayores porcentajes de retención de fenoles, debido a que la enzima no tenía agua disponible para actuar (Figura 26).

3.2.3.3 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE ABTS

Los polifenoles sólo actúan como antioxidantes captadores de radicales cuando las sustituciones están en las posiciones orto- y para- las cuales incrementan la

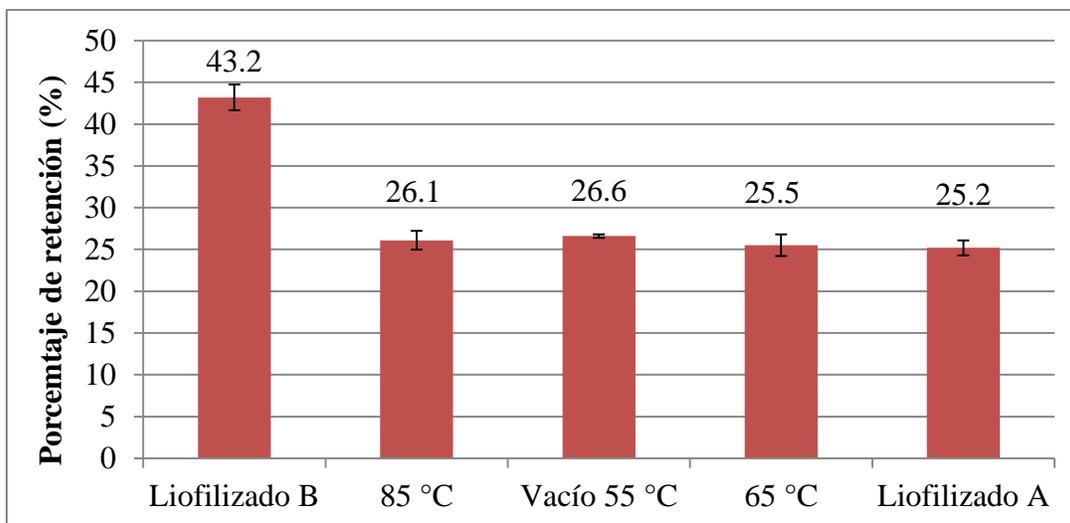


Figura 26. Gráfica de porcentaje de retención de Fenoles totales de los arándanos azules secos con sus respectivas desviaciones.

densidad electrónica del grupo hidroxilo y disminuyen la energía del enlace oxígeno-hidrógeno, incrementando así su reactividad hacia los radicales libres. Otros compuestos que funcionan como captadores de radicales son las quininas, como la vitamina K1, ubiquinina, α -tocoferol que es muy estable a la temperatura, y el ácido ascórbico (Pokorny et al., 2001).

Los arándanos azules tienen altos contenidos de vitamina K y ácido ascórbico (FAO, 2003), por esta razón el valor de capacidad antioxidante por ABTS con Trolox® en la fruta fresca es de 2850 mg de Trolox® (Tabla 12) y disminuye al aumentar la temperatura debido a que estos compuestos son termolábiles. Por ejemplo, en el secado a 85 °C el valor en mg de Trolox® es tres veces menor con respecto a la fruta fresca. Como en los fenoles totales no hay una diferencia significativa entre las diferentes formas de secado y en ABTS sí la hay, se puede decir que los polifenoles presentes en los arándanos azules no tienen alta capacidad de captación de radicales libres.

En la Figura 27 se muestran los porcentajes de retención de las diferentes muestras. Las únicas que no tienen diferencia significativa son las de secado a vacío y secado a 65 °C. La diferencia entre 85 y 65 °C sólo es 4 % menos de

retención de la capacidad antioxidante. Aquí se ve claramente la tendencia de disminución de capacidad antioxidante con el aumento de temperatura.

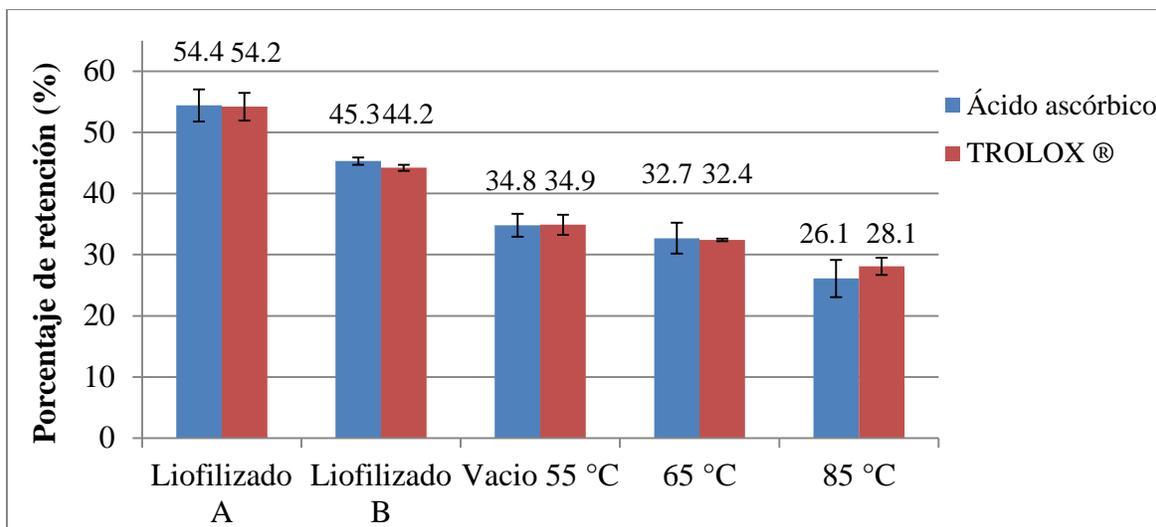


Figura 27. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante de los arándanos secos medida por ABTS.

3.2.4.5 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE FRAP

Los polifenoles tienen potenciales redox que los hacen donadores de protones y agentes reductores (Pokorny et al., 2001). La capacidad antioxidante por FRAP no mostró diferencia significativa entre los procesos de secado con excepción de la liofilización B, en la cual se obtuvo el valor más bajo. Esta misma tendencia se observó para los polifenoles, donde tampoco hubo diferencia significativa entre los mismos procesos: 65, 85, 55 °C y liofilizado A. Por lo tanto se puede afirmar que los polifenoles contenidos en los arándanos azules tienen más tendencia a ser agentes reductores que a ser captadores de radicales y no se ven afectados por el aumento de la temperatura (Figura 28).

En la Figura 29 se observa el mecanismo de acción en el cual el fenol se comporta como donador de H^+ y de electrones para manifestar su actividad antioxidante. El ácido ascórbico puede tener un efecto sinérgico con los tocoferoles, regenerando o restaurando sus propiedades antioxidantes (Pokorny et al., 2001).

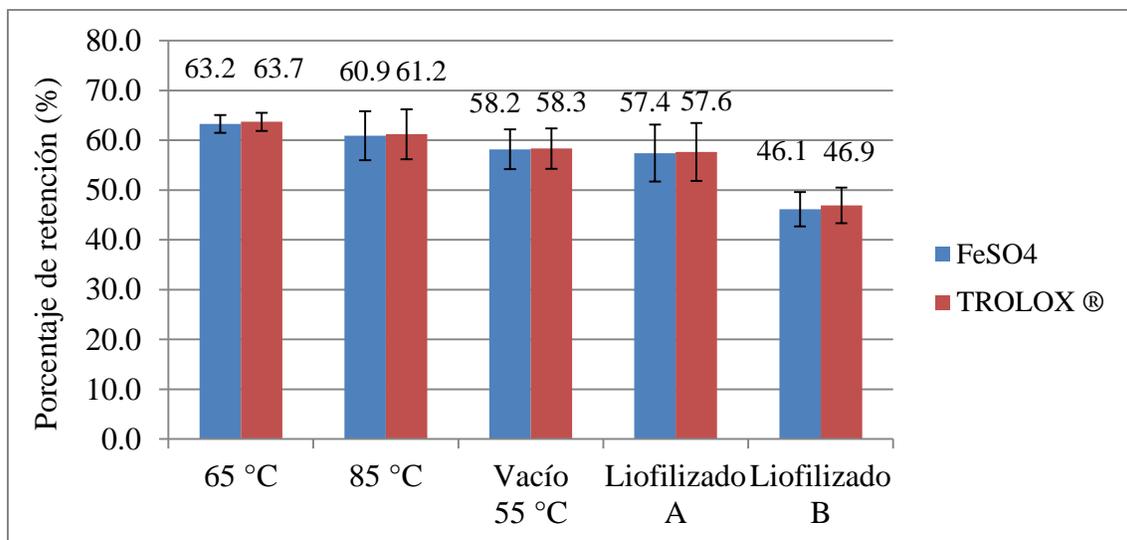


Figura 28. Gráfica de porcentaje de retención de la capacidad antioxidante de arándanos secos medida por FRAP.

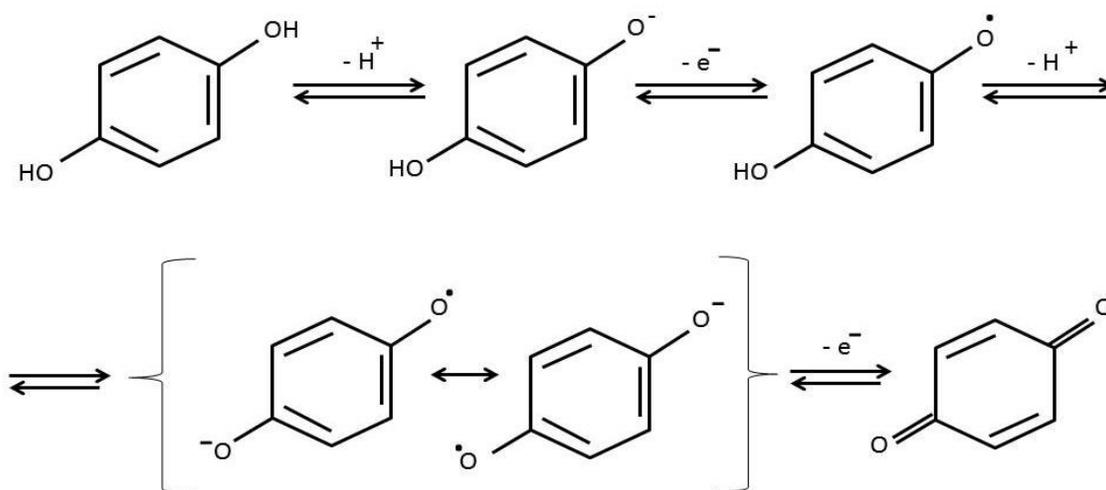


Figura 29. Oxidación de compuestos fenólicos.

3.2.4 EFECTO DEL PRETRATAMIENTO OSMÓTICO

Se verificó si el tratamiento osmótico disminuye el contenido de los compuestos estudiados en la fruta. Los resultados se muestran en la Figura 30. En todas las pruebas con excepción de la capacidad antioxidante por ABTS existieron diferencias significativas.

Las antocianinas mostraron una disminución de $33.3 \pm 8.08 \%$ en relación con la fruta fresca. Esto se pudo observar visualmente al momento de deshidratar la fruta ya que el agua donde se realizó la deshidratación osmótica mostró al final una coloración rosa tenue y al inicio era de un color café claro debido al azúcar utilizado. Asimismo, al sacar la fruta de la disolución de sacarosa, su color se hizo menos intenso (Figura 12), debido a que las antocianinas son una de sustancias que proporcionan color a las frutas (Fennema, 1993).

Los fenoles igualmente se vieron disminuidos en $31.2 \pm 0.73 \%$; algunos de estos compuestos son volátiles y al aumentar la temperatura en el secado se pierden. La capacidad antioxidante FRAP mostró una disminución de $15.5 \pm 9.59 \%$. En la Figura 30 se observa que la desviación estándar en la fruta deshidratada osmóticamente es alta en comparación con las otras pruebas, por lo que la técnica fue poco precisa aunque para la deshidratación osmótica la capacidad antioxidante no se ve afectada considerablemente.

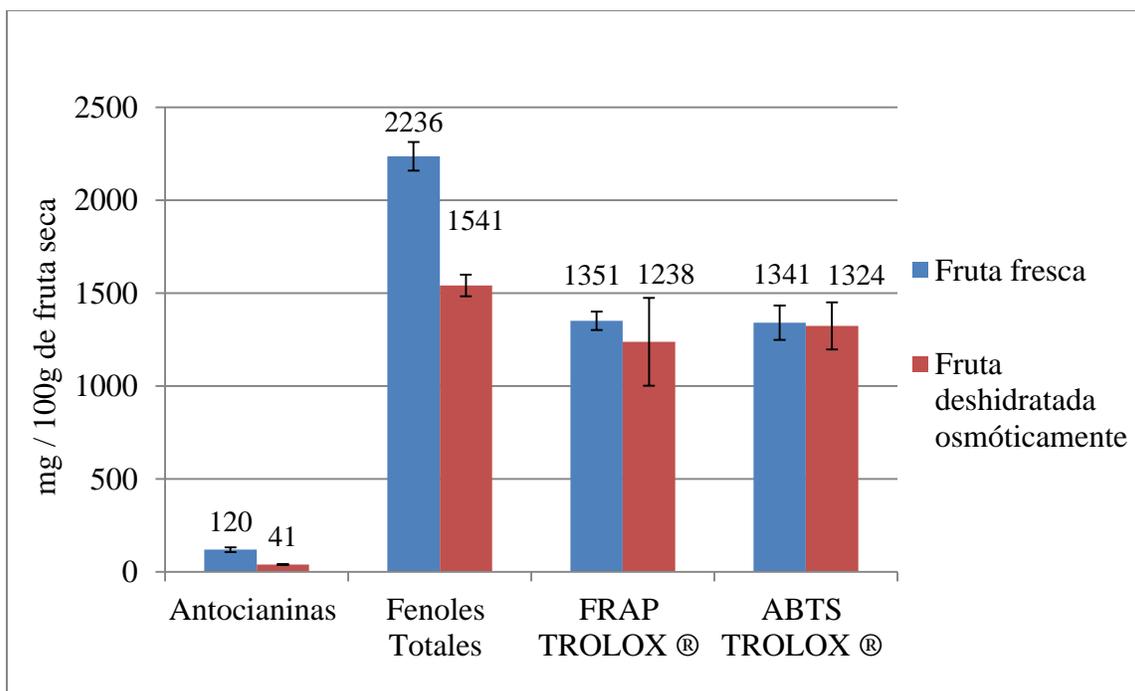


Figura 30. Comparación de fruta tratada con ósmosis y fruta fresca. Antocianinas expresadas como mg de cianidina-3-glucosido, Fenoles como mg de ácido gálico, FRAP y ABTS como mg de Trolox®.

3.2.4.1 ANTOCIANINAS

La cantidad de antocianinas es mayor cuando la fruta es previamente deshidratada con ósmosis, excepto para el secado con aire caliente a 85 °C (Figura 31). Al comparar la fruta solo tratada osmóticamente con la fruta liofilizada entera, con DO, no hubo diferencia significativa, por lo que la cantidad de antocianinas se mantuvo después de liofilizar. En la liofilización con la fruta cortada en cuatro, con DO, sí hubo diferencia significativa con respecto a la fruta únicamente deshidratada por ósmosis, los valores se diferencian en menos de 10 %.

La tendencia observada con la deshidratación osmótica se debe a que al aumentar la temperatura se produce una pérdida del azúcar glicosilante y una apertura del anillo con la consecuente producción de chalconas incoloras (Fennema, 1993), pero al deshidratar osmóticamente la cantidad de azúcares contenidos en el medio de deshidratación podría estar interfiriendo y disminuir esta acción con lo cual la cantidad de chalconas producidas es menor. Al comparar estos resultados con el trabajo de Malleret et al. (2010) se puede observar la misma tendencia; es decir, los arándanos deshidratados osmóticamente conservan la mayor cantidad de antocianinas. En el caso del secado por aire caliente el porcentaje de retención de la fruta pretratada con DO fue menor.

3.2.4.2 FENOLES TOTALES

La cantidad de fenoles totales en la fruta tratada previamente por DO y posteriormente liofilizada produjo los mayores porcentajes de retención para la liofilizada entera y la cortada en cuatro partes, dado que no existe diferencia significativa entre ambos. Al terminar la liofilización se observó una capa pegajosa en el exterior de la fruta que le confirió una textura gomosa, la cual puede impedir la eliminación de los componentes volátiles. Este fenómeno no ocurre en el secado con aire caliente, y esto explica por qué se obtuvieron los valores más altos.

En el caso de la fruta seca con aire caliente, la tratada previamente por DO mostró un valor menor de porcentaje de retención de fenoles totales.

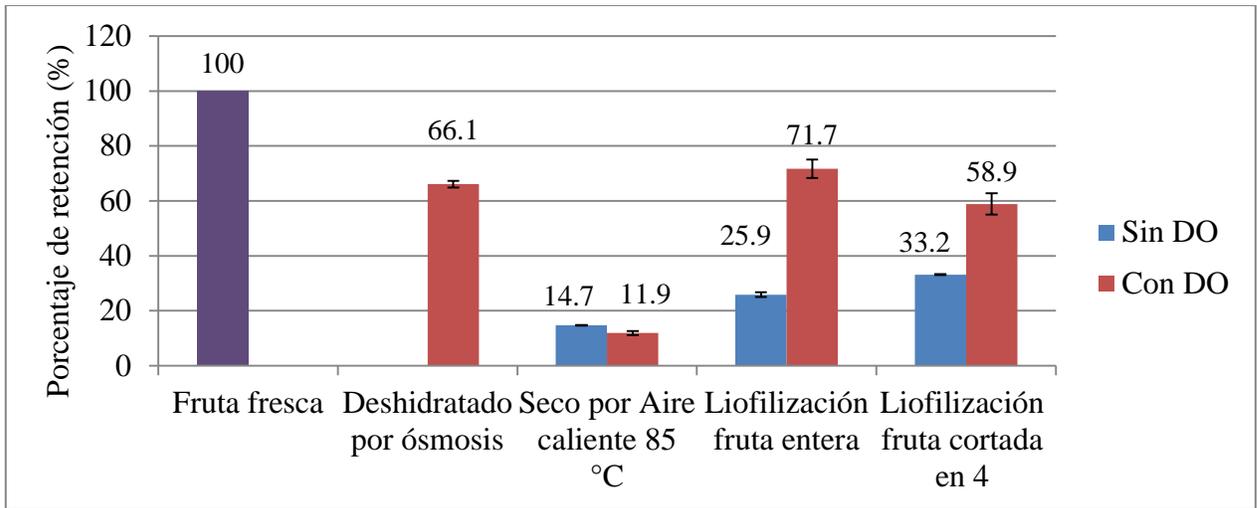


Figura 31. Gráfica de porcentaje de retención de antocianinas de los arándanos secos con y sin deshidratación osmótica con sus respectivas desviaciones.

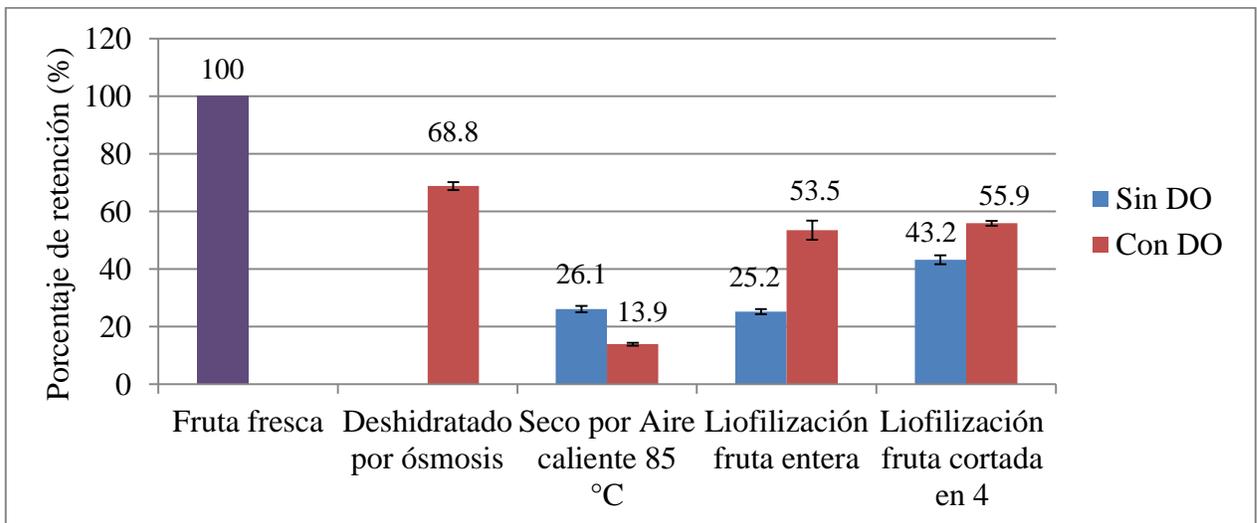


Figura 32. Gráfica de porcentaje de retención de Fenoles totales con y sin deshidratación osmótica. Todas las muestras presentan diferencias significativas

3.2.4.3 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE ABTS

En la Figura 33 se observa que el secado con pretratamiento por DO tiene los valores más altos de porcentaje de retención. Si se ordenan los valores de porcentaje de retención de manera decreciente para la fruta no pretratada por DO se observa la misma tendencia que los valores de la fruta pretratada con DO: Liofilización fruta entera > liofilización fruta cortada en cuatro > seca a 85 °C.

Para todos los casos, con excepción del secado con aire caliente, los valores de la fruta tratada por deshidratación osmótica son muy cercanos e incluso mayores de 100 %, lo cual no es lógico ya que significa que tiene mayor capacidad antioxidante que la fruta fresca. En algunos artículos se menciona que en ciertos casos, dependiendo de la matriz utilizada, pueden llegar a formarse compuestos nuevos que tengan propiedades antioxidantes, pero si esto sucediera también se vería reflejado en el método de FRAP, lo cual no ocurre. Por lo tanto, puede haber un factor que interfiera en esta prueba, con lo cual los resultados de la fruta pretratada son relativamente inciertos.

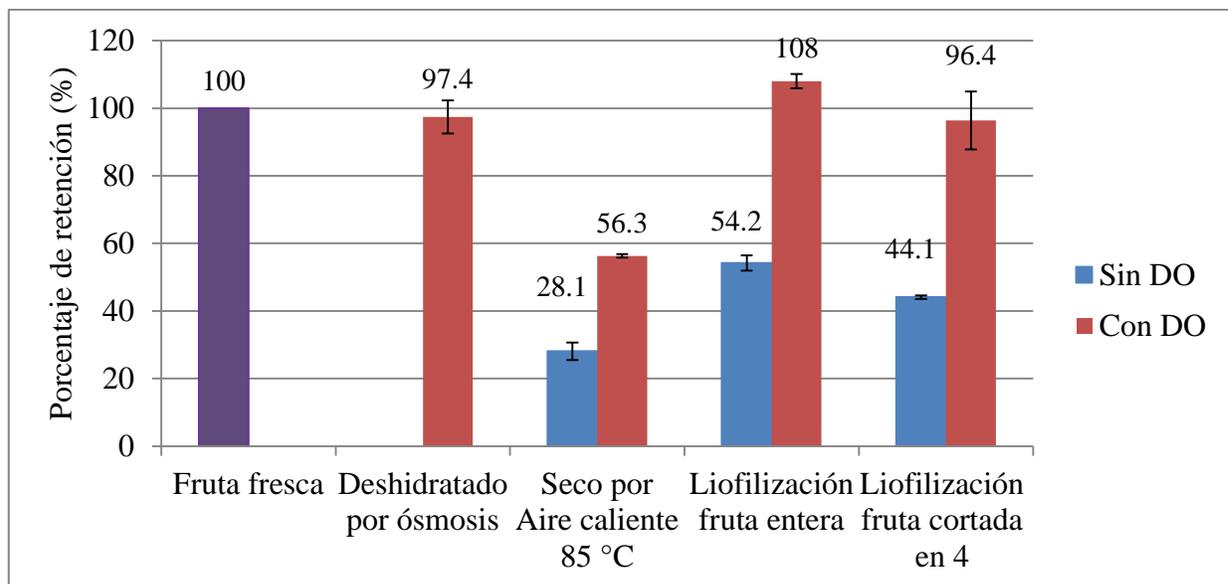


Figura 33. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante por la prueba de ABTS con y sin deshidratación osmótica utilizando Trolox ® como patrón.

3.2.4.4 CAPACIDAD ANTIOXIDANTE FRAP

En la Figura 34 se muestran los resultados de la prueba FRAP, en la que el porcentaje de retención fue mayor en la fruta liofilizada cortada en cuatro partes con pretratamiento por DO.

El contenido de antocianinas y fenoles totales para la fruta secada con aire caliente fue mayor cuando la fruta no fue pretratada por DO. Por esta razón el valor de capacidad antioxidante también fue mayor en la fruta que no fue pretratada por DO.

Para ambas liofilizaciones se esperaría que después del tratamiento por DO la capacidad antioxidante no disminuyera, ya que el proceso siguiente no involucra temperatura; en la liofilización de la fruta cortada en cuatro partes sí sucedió esto, pero para la fruta liofilizada entera hubo una disminución del porcentaje de retención, lo cual indica una posible acción enzimática.

Con base en la Figura 34 se puede concluir que a menor temperatura de proceso, la fruta pre tratada tiene mayor porcentaje de retención de la capacidad antioxidante.

3.3 OBSERVACIONES AL MICROSCOPIO

En la Figura 35 se muestran las observaciones al microscopio de la piel de los arándanos azules. Se observa la diferencia entre la fruta fresca y la fruta seca, en esta se formaron poros por donde se evaporó el agua. En los arándanos azules que se secaron con aire caliente se observa la formación de poros grandes; en el secado a vacío aunque se formaron poros, estos no se alcanzan a percibir de un tamaño similar al de los poros de la fruta seca con aire caliente; la piel del liofilizado B, por la técnica usada, es muy porosa (Figura 34f), en cambio el liofilizado A no tiene esta porosidad., por eso no fue posible la salida de agua y la disminución de la humedad de la fruta. Como el liofilizado B es muy poroso se facilitaría la rehidratación de la fruta.

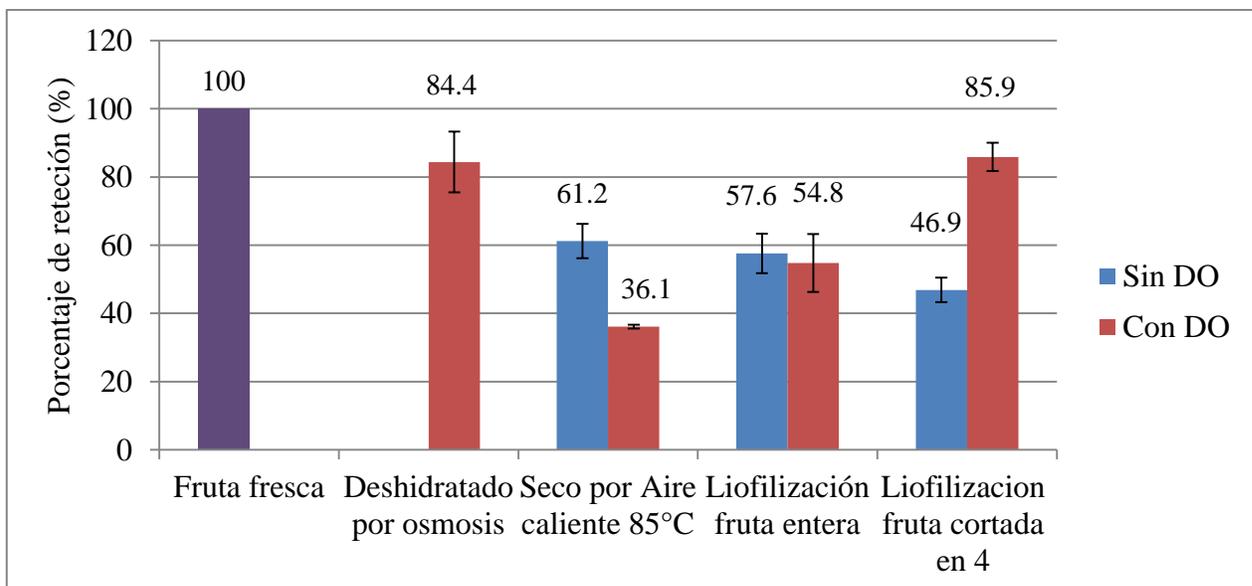


Figura 34. Gráfica de porcentaje de retención de capacidad antioxidante por la prueba de FRAP con y sin deshidratación osmótica, utilizando Trolox ® como patrón.

En la Figura 36 se muestran las observaciones al microscopio comparando la fruta cuando tiene pretratamiento por DO. Cuando la fruta es tratada con oleato de etilo y posteriormente con NaOH a 40 °C por un tiempo no mayor de 3 min se busca eliminar la capa externa de cera lo cual podría provocar un daño en la superficie de la fruta. Este remojo eliminó la capa externa de cera y no afectó la piel de la fruta ya que no se observa un aumento de porosidad en la imagen del microscopio entre la fruta fresca (a) y la fruta tratada (b).

La piel de la fruta se vuelve muy porosa, con poros pequeños al realizar la deshidratación osmótica. La liofilización hace que esta porosidad aumente manteniendo los poros de tamaño pequeño, muy similares a los que se forman cuando la fruta no fue pretratada por DO (Figura 35).

Para el caso de la fruta pretratada y secada con aire caliente se observa que el tamaño de poros es mayor que para los liofilizados; la porosidad es menor que cuando la fruta no es pretratada por DO (Figura 35c). Por esta razón puede ser que el valor de a_w sea mayor en la fruta que fue pretratada por DO (Tabla 11).

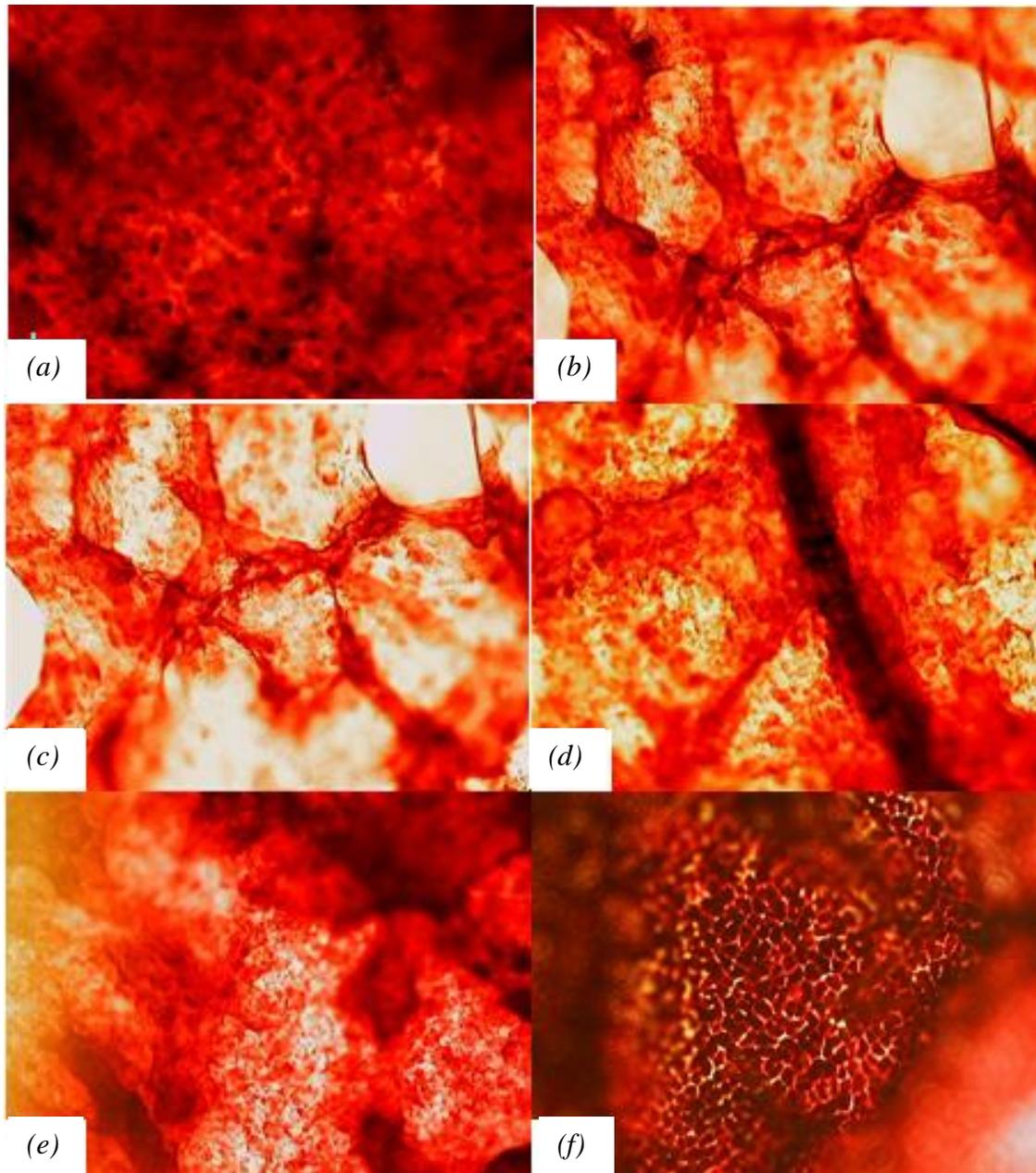


Figura 35. Observaciones al microscopio con el objetivo 10x de la piel del arándano seco. (a)Fruta fresca. (b)Seco con aire caliente a 85 °C. (c)Seco con aire caliente a 65 °C. (d)Seco a vacío a 55 °C. (e)Liofilización A. (f) Liofilización B.

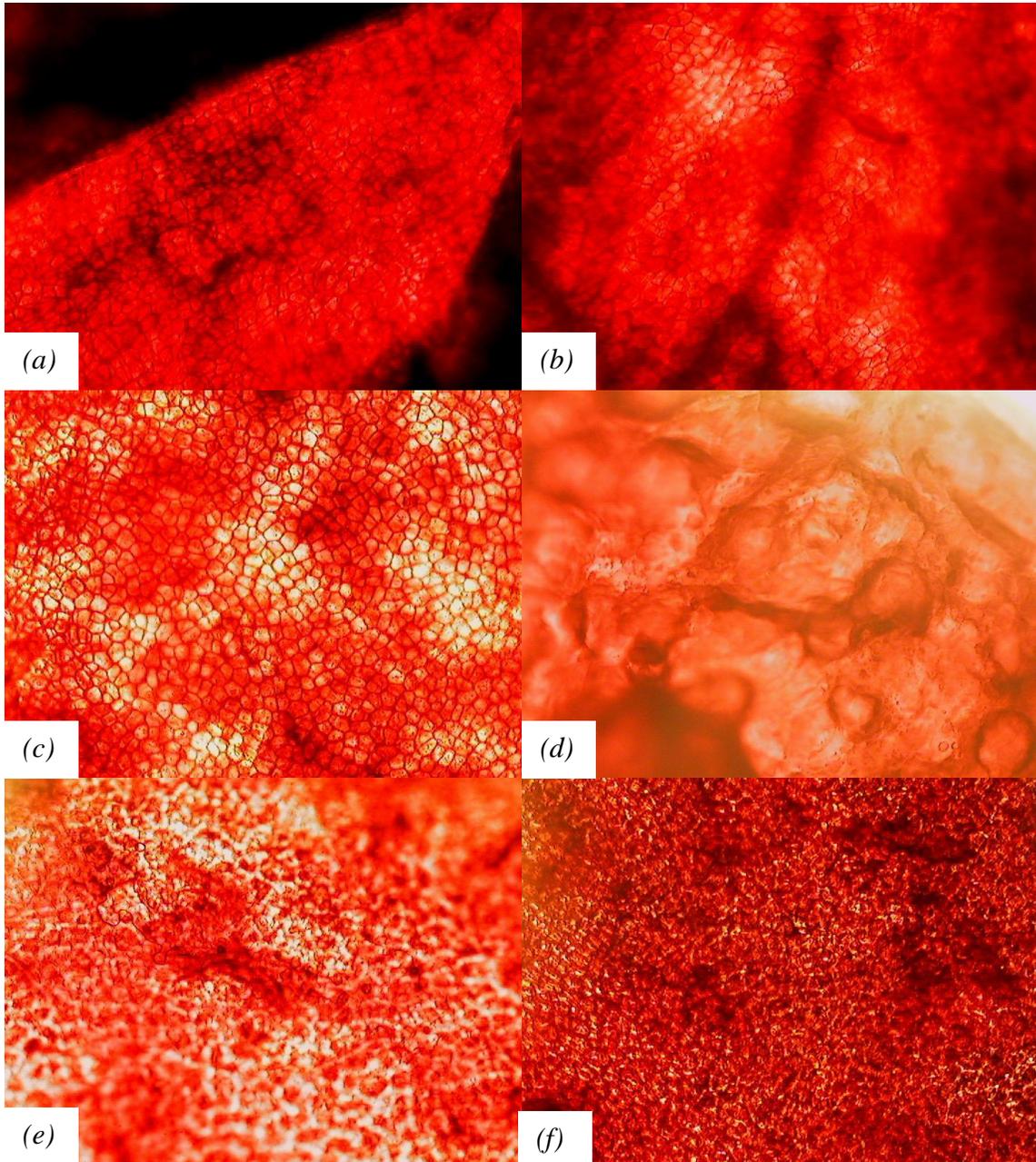


Figura 36. Observaciones al microscopio con el objetivo 10x de la piel del arándano seco. (a)Fruta fresca. (b)Fruta tratada con oleato de etilo. (c) Fruta deshidratada osmóticamente. (d) Fruta pretratada por DO y secada con aire caliente a 85 °C. (e)Fruta pretratada por DO y liofilizada entera. (f) Fruta pretratada por DO y liofilizada cortada en cuatro partes.

CONCLUSIONES

Los valores de las determinaciones de la muestra comercial fueron menores que los arándanos deshidratados en el laboratorio, el único valor mayor fue el contenido de °Bx. Se comparó la muestra comercial con el arándano fresco y el arándano comercial tiene un valor de capacidad antioxidante, fenoles totales y antocianinas 18, 10 y 31 veces menor, respectivamente.

Sí existe diferencia entre el Liofilizado A (fruta entera) y el Liofilizado B (partido en cuatro); cortar la fruta disminuye 20 % la capacidad antioxidante pero aumenta el contenido de fenoles totales 40 % y el de antocianinas 20 %. De igual manera, al cortar la fruta y liofilizarla se disminuye la a_w a 0.282 garantizando la estabilidad microbiológica.

La técnica de ABTS, que mide los compuestos captadores de radicales, produjo diferencias significativas en los resultados y estos compuestos sí se ven afectados por la temperatura, en cambio la técnica FRAP que mide los compuestos reductores, no mostró diferencias significativas en los diferentes secados, lo cual indica que estos componentes no se ven afectados con el aumento de la temperatura. Por lo tanto, la capacidad antioxidante debería medirse usando al menos dos métodos diferentes que permita diferenciar aquellos tipos de compuestos que muestran actividad antioxidante.

La cantidad de antocianinas y fenoles totales no se ve afectada por el aumento de la temperatura sino por los largos tiempos de proceso; a mayor tiempo de proceso hay menor retención de estos componentes. Si se comparan sólo los tratamientos que involucraron temperatura (aire caliente y vacío) funcionan mejor las altas temperaturas – corto tiempo.

El secado que produjo los resultados más altos en las determinaciones como porcentaje de retención, mejor aspecto y a_w fue la Liofilización B (Fenoles 43.2 %, antocianinas 33.2 %, capacidad antioxidante FRAP 46.9 %, capacidad antioxidante ABTS 44.1 % y a_w 0.282), aunque el gasto energético se infiere como el mayor de todos los procesos. Por tal motivo se puede usar el secado con aire

caliente a 85 °C que fue 1.6, 2.3 y 1.5 veces más bajo en fenoles totales, antocianinas y capacidad antioxidante ABTS, respectivamente y 1.2 veces más alto en capacidad antioxidante por FRAP, con respecto al liofilizado B pero el tiempo de proceso es seis veces menor y por lo tanto menor gasto energético.

El tratamiento osmótico disminuyó la cantidad de antocianinas, fenoles totales y capacidad antioxidante en 33.3, 31.2 y 15 %, respectivamente. El tiempo de liofilizado no se vio disminuido, en cambio el tiempo de secado con aire caliente disminuyó 20 min con respecto al tiempo de secado de la fruta no pretratada, por lo tanto la deshidratación osmótica es un buen método para disminuir el tiempo de secado.

La cantidad de °Bx fue mayor en la fruta pretratada, para todas las formas de secado, con un aumento de 10 °Bx aproximadamente. La humedad de la fruta liofilizada entera fue menor en la fruta pretratada (17.2 %) que en la no pretratada (43.7 %), en los demás métodos no hubo diferencia en el porcentaje de humedad.

La fruta pretratada por DO mostró los mayores valores en antocianinas, fenoles totales y capacidad antioxidante en las diferentes formas de secado con excepción del secado con aire caliente. El mejor método de secado con pretratamiento fue la liofilización de la fruta cortada en cuatro partes.

Aunque la fruta secada con aire caliente a 85 °C y pretratada tuvo valores inferiores a la fruta no pretratada, este tratamiento le proporciona un sabor más dulce con lo cual se vuelve más atractivo para el consumidor; visualmente no se observa diferencia entre la fruta tratada y la no tratada por DO.

REFERENCIAS

1. Arias, L., Perea, Y. & Zapata, J. (2017). Cinética de la transferencia de masa en la deshidratación osmótica de mango (*Mangifera indica* L.) var. Tommy Atkis en función de la temperatura. *Información Tecnológica* 28(3), 47-58.
2. Barbosa-Cánovas, G. & Vega-Mercado, H. (2000). *Deshidratación de alimentos*. (A. Ibarz Ribas, Trans.). Zaragoza, Editorial ACRIBIA S.A.
3. Barreiro, J. & Sandoval, A. (2006). *Operaciones de conservación de alimentos por bajas temperaturas*. Caracas, Editorial Equinoccio.
4. Barret, D., Somogyi, L. & Ramaswamy, H. (2005). *Processing Fruits*. 2ª ed. USA, Editorial CRC PRESS.
5. Barthélemy, C., Cornago, P., Esteban, S. & Gálvez, M. (2013). *La Química en la vida cotidiana*. Madrid, Universidad Nacional de Educación a Distancia.
6. Bialik, M., Wiktor, A., Latocha, P. & Gondek, E. (2018). Mass transfer in osmotic dehydration of kiwiberry: Experimental and mathematical modelling studies. *Molecules* 23(5), 1-14.
7. Corso, O., Ramírez, O. & Bracho, N. (2008). Aplicación del modelo de Peleg en el estudio de la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de láminas de mamey (*Mammea americana* L.). *Saber* 20(1), 87-95.
8. Costa, J., March, C., Cunill, F., Esplugas, S., Mans, C. & Mata, J. (1991). *Curso de Ingeniería Química*. Barcelona, Editorial Reverté S.A.
9. Della, P. & Mascheroni, R. (2010). Modelos empíricos en la deshidratación osmótica de papas. *Rumbos Tecnológicos* 2, 57-66.
10. Feippe, A., Ibáñez, F., Fredes, A., Varela, P. & Lado, J. (2012). Efecto del estado de desarrollo de arándanos sobre las propiedades físico-químicas. *Revista INIA* no. 30, 39-42.

11. Fennema, O. (1993). *Química de los Alimentos*. Zaragoza, Editorial Acribia S.A.
12. Figueroa, D., Guerrero, J. & Bensch, E. (2010). Efecto de momento de cosecha y permanencia en huerto sobre la calidad en poscosecha de arándano alto (*Vaccinium corymbosum* L.), cvs. Berkeley, Brigitta y Elliott durante la temporada 2005-2006. *IDESIA* 28(1), 78-84.
13. García, J., De la Rosa, L., Herrera, B., González, A., López, J., González, G., Ruiz, S. & Alvarez, E. (2011). Cuantificación de polifenoles y capacidad antioxidante en duraznos comercializados en Ciudad Juárez, México. *Tecnociencia Chihuahua* 5(2), 67-75.
14. Garzón, G. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. *Acta Biológica Colombiana* 13(3), 27-36.
15. Kuskoski, E., Asuero, A., Troncoso, A., Mancini-filho, J. & Fett, R. (2005). Aplicação de diversos métodos químicos para determinar atividade antioxidante em polpa de frutas. *Food Science and Technology* 25(4), 726-732.
16. Lohachoompol, V., Srzednicki, G. & Craske, J. (2004). The change of total anthocyanins in blueberries and their antioxidant effect after drying and freezing. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 5, 248-252.
17. Malleret, A., Stechina D., Zapata, L. & Betoret, N. (2010). Retención de la capacidad antioxidante en arándanos conservados por deshidratación. En: C. Vaurant ed. *Arándanos: Avances Científicos y Tecnológicos*. Rep. Argentina: Universidad Nacional de entre ríos, 65-76.
18. Morante, J., Agnieszka, A., Bru, R., Carranza, M., Pico, R. & Nieto, E. (2013). Distribución, localización e inhibidores de las polifenol-oxidasas en frutos y vegetales usados como alimento. *Ciencia y Tecnología* 7(1), 23-31.
19. Nonhebel, G. & Moss, A. (1979). *El secado de sólidos en la Industria química*. Barcelona, Editorial Reverté S.A.
20. Orrego, C., (2003). *Procesamiento de alimentos*. Manizales, Universidad Nacional de Colombia.

21. Paredes, E. et al., (2012). Aplicación del modelo de Peleg para estudiar el efecto de la temperatura y dureza del agua durante la rehidratación de frijol caballero (*Phaseolus vulgaris*). *Agroindustrial Science* 2(1), 14-22.
22. Pokorny, J., Yanishlieva, N. & Gordon, M. (2001). *Antioxidantes de los alimentos. Aplicaciones prácticas*. Zaragoza, Editorial ACRIBIA.
23. Uurrea, D. et al., (2012). Modelos cinéticos de degradación de carotenoides, polifenoles y actividad antioxidante durante el secado convectivo de zanahoria. *Revista Alimentos Hoy* 21(27).
24. Venkatachalapathy, K. & Ranghavan, G. (1998). Microwave drying of osmotically dehydrated blueberries. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy* 33(2), 95–102.
25. Zapata, J. & Castro, G. (1999). Deshidratación osmótica de frutas y vegetales. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín* 52(1), 451-466.

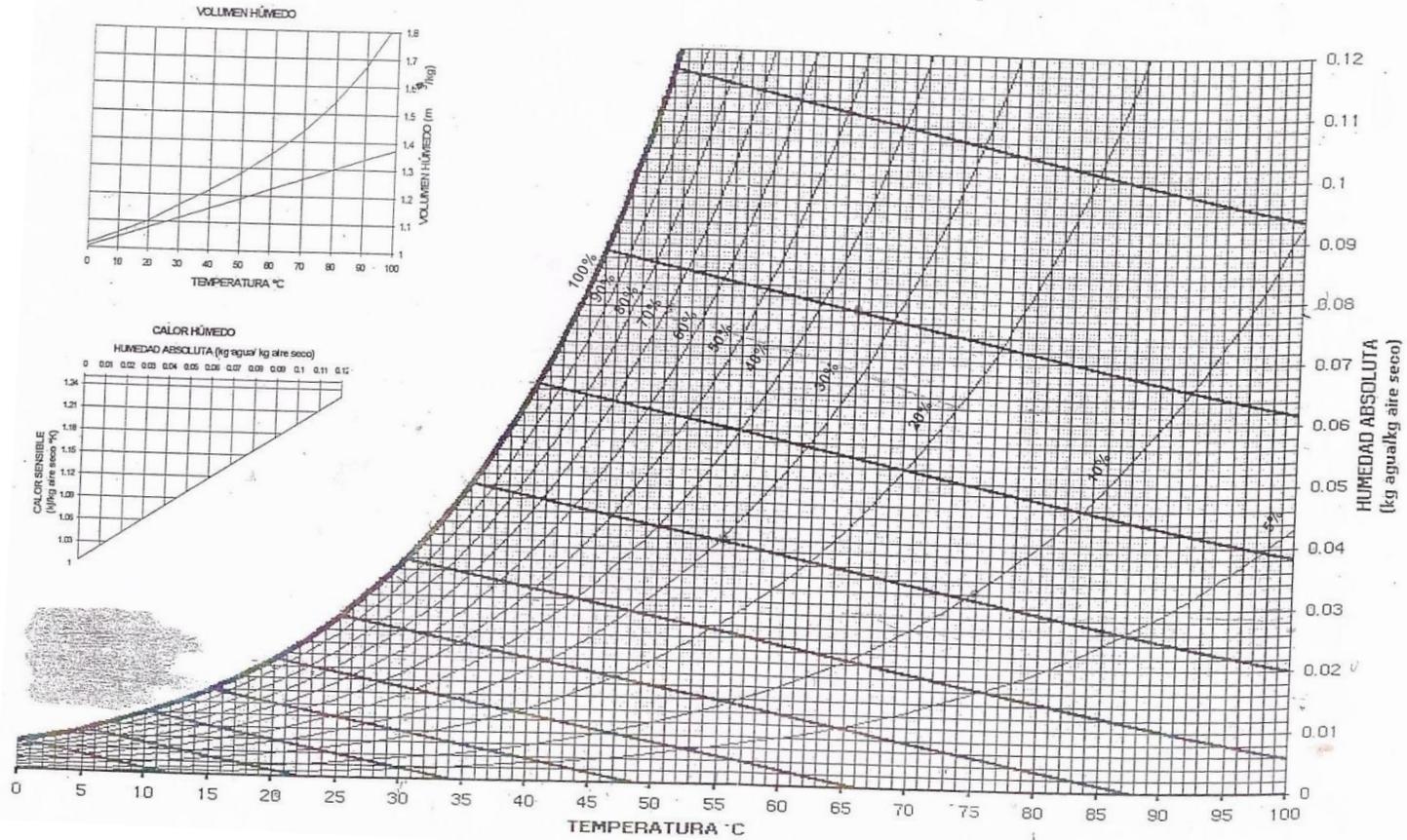
Páginas electrónicas

1. Agencia de Servicios a la Comercialización y Desarrollo de Mercados Agropecuarios. (2018). Arándano azul. <https://www.gob.mx/aserca/articulos/arandano-azul?idiom=es> [Último acceso el 11 de febrero de 2019]
2. INFOAGRO. (2017). El cultivo del arándano. http://www.infoagro.com/documentos/el_cultivo_del_arandano.asp [Último acceso el 11 de febrero de 2019]
3. Instituto de Nutrición y Tecnología de los Alimentos (INTA). (2018). Antioxidantes: definición, clasificación y conceptos generales. <http://www.portalantioxidantes.com/antioxidantes/> [Último acceso el 28 de mayo de 2018]
4. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. (2003). Manual Para la Preparación y Venta de Frutas y Hortalizas.

<http://www.fao.org/docrep/006/Y4893S/y4893s00.htm#Contents> [Último acceso el 16 de marzo de 2018]

5. Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación SAGARPA. (2017). Planeación agrícola Nacional 2017-2030, Frutas del bosque arándano, frambuesa, zarzamora mexicanas. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257076/Potencial-Frutas del Bosque.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257076/Potencial-Frutas_del_Bosque.pdf) [Último acceso el 11 de febrero de 2019]

CARTA PSICROMÉTRICA 585 mmHg



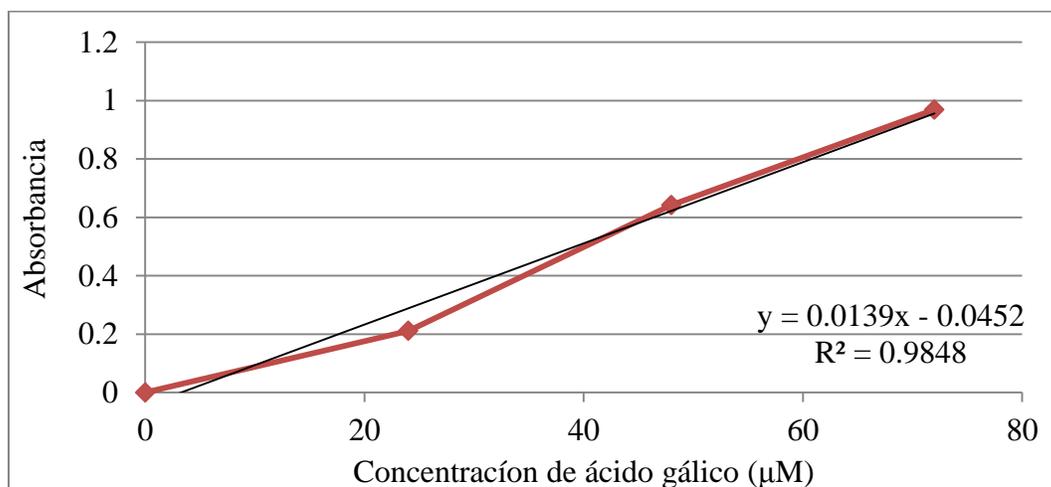
CARTA PSICROMÉTRICA 585 mmHg

ANEXOS

CURVAS PATRÓN

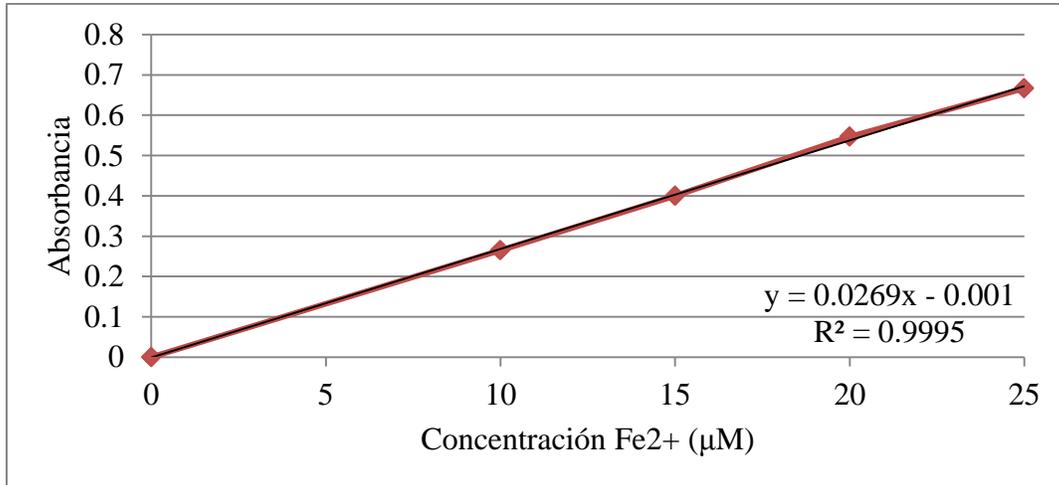
- Fenoles Totales

Concentración de ácido gálico	μL solución patrón (4000 μM) a 1 mL vol. Final	Absorbancia a 760 nm
0 μM	0	0
24 μM	200	0.211
48 μM	400	0.642
72 μM	600	0.969



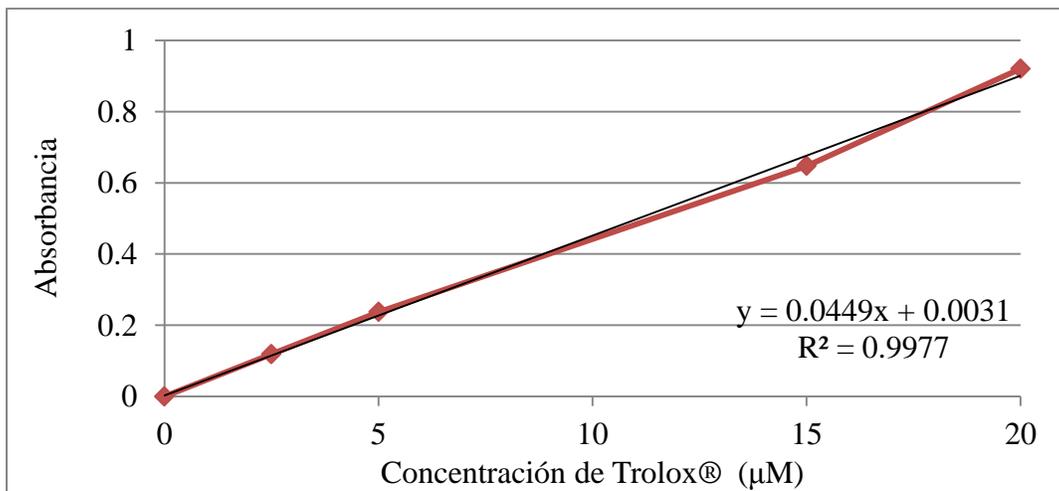
- Capacidad antioxidante FRAP usando FeSO_4 como patrón

Concentración de FeSO_4	μL solución patrón (1000 μM) a 1 mL vol. Final	Absorbancia a 593 nm
0 μM	0	0
10 μM	200	0.265
15 μM	300	0.400
20 μM	400	0.547
25 μM	500	0.667



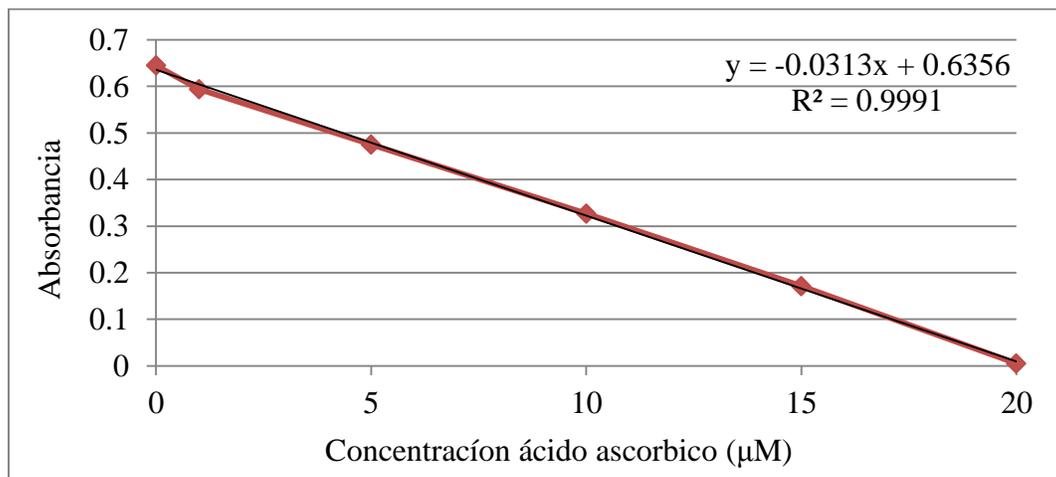
- Capacidad antioxidante FRAP usando Trolox® como patrón

Concentración de Trolox®	µL solución patrón (1000 µM) a 1 mL vol. Final	Absorbancia a 593 nm
0 µM	0	0
2.5 µM	50	0.119
5 µM	100	0.237
15 µM	300	0.647
20 µM	400	0.920



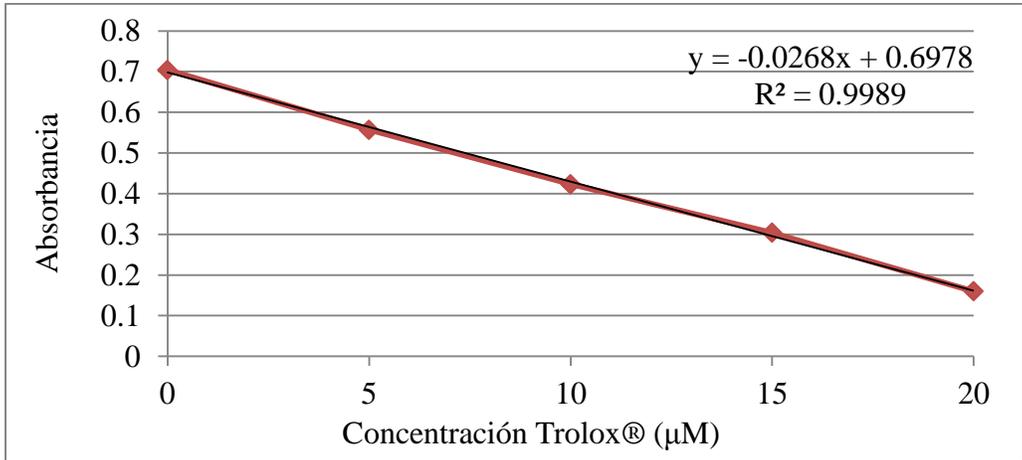
- Capacidad antioxidante ABTS usando ácido ascórbico como patrón

Concentración de ácido ascórbico	μL solución patrón (1000 μM) a 1 mL vol. Final	Absorbancia a 734 nm
0 μM	0	0.645
1 μM	40	0.594
5 μM	200	0.475
10 μM	400	0.327
15 μM	600	0.171
20 μM	800	0.005



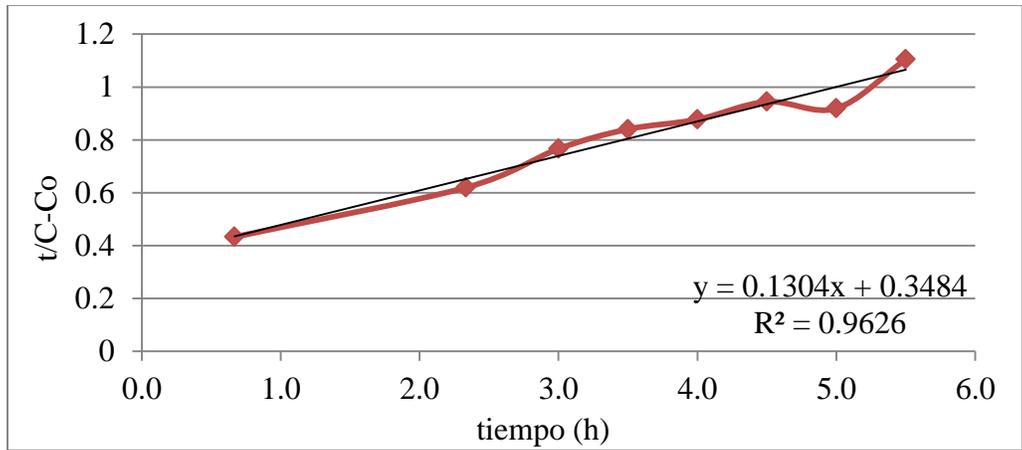
- Capacidad antioxidante ABTS usando Trolox® como patrón

Concentración de Trolox®	μL solución patrón (1000 μM) a 1 mL vol. Final	Absorbancia a 734 nm
0 μM	0	0.704
5 μM	200	0.557
10 μM	400	0.423
15 μM	600	0.364
20 μM	800	0.160

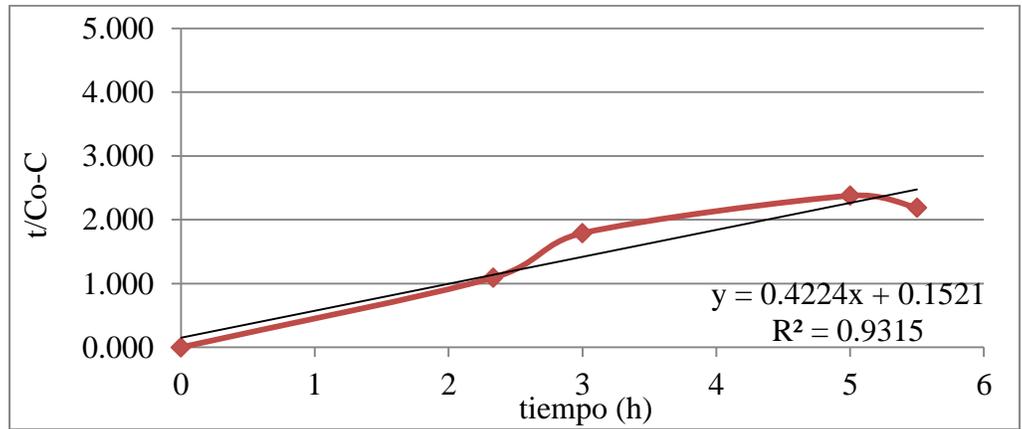


GRÁFICAS PARA CALCULAR LAS CONSTANTES DEL MODELO DE PELEG

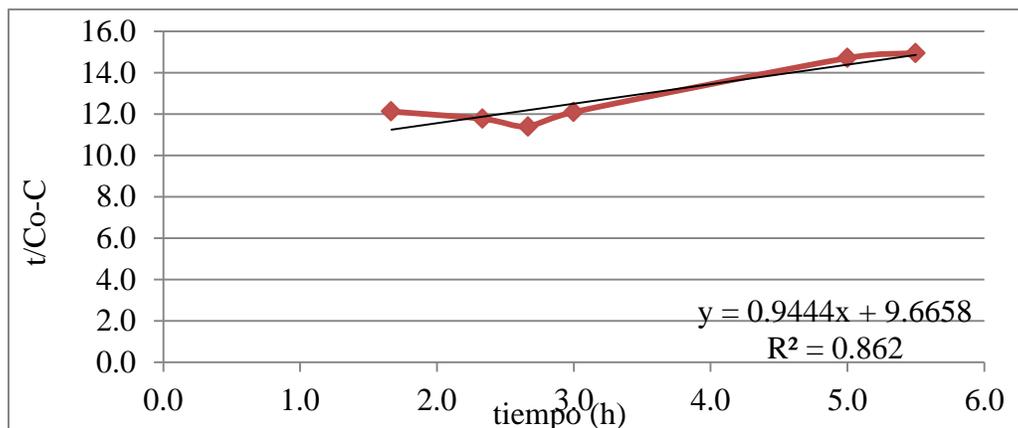
- Ganancia de sólidos S_G



- Pérdida de agua W_L



- Pérdida de masa W_R



FUNDAMENTO PARA LAS TÉCNICAS DE FRAP Y ABTS

- Fundamento del método Poder Antioxidante de Reducción Férrica (FRAP por sus siglas en inglés)

Como se muestra abajo la reacción mide la reducción de la 2,4,6-Tripiridiltriazina Férrica (TPTZ) en un producto coloreado y detecta compuestos con potenciales redox menores de 0.7 V. Se cree que el poder reductor está correlacionado con el grado de hidroxilación y conjugación en polifenoles. Sin embargo, el método no puede detectar compuestos que actúan por mecanismo de transferencia de átomos de hidrógeno, subestimando el potencial antioxidante de mezclas que contengan, por ejemplo, tioles.

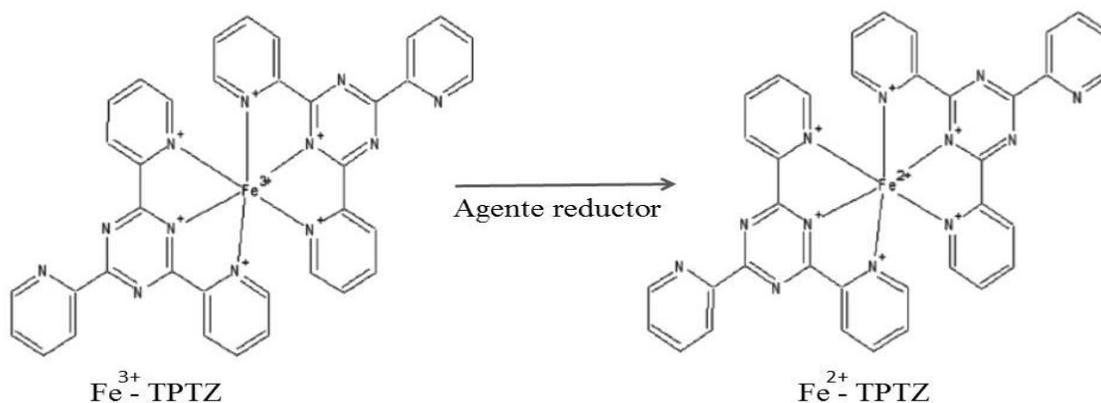


Figura 37. Fundamento del método FRAP que muestra la reducción del 2,4,6-tripiridil-triazina férrica (TPTZ).

- Fundamento del método ácido 2,2'-Azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) (ABTS por sus siglas en inglés)

Este método se fundamenta en la capacidad de un antioxidante para estabilizar el radical catión coloreado $ABTS^{\bullet+}$, el cual es formado previamente por la oxidación del ABTS, 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (*vide infra*) por metamioglobina y peróxido de hidrógeno. Los resultados son expresados como equivalentes de Trolox® o TEAC (por su nombre en inglés, Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) (*vide infra*). La estructura química del ABTS es

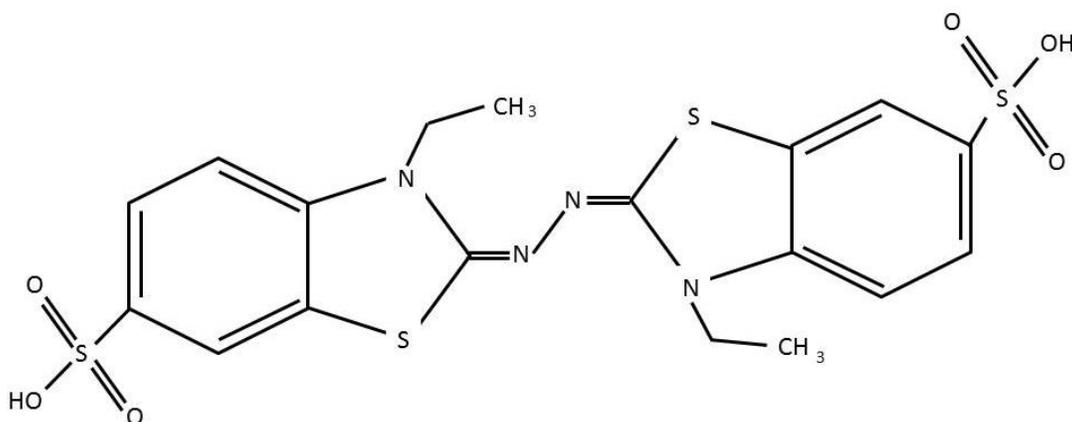


Figura 38. Estructura química del 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) ABTS

Entre las ventajas de este método está que los valores de TEAC de una amplia gama de alimentos están reportados lo que permite establecer comparaciones. Adicionalmente puede ser usado en un amplio intervalo de pH y fuerza iónica. Además, el $ABTS^{\bullet+}$ es soluble en medio acuoso y en medio orgánico y permite evaluar antioxidantes hidrofílicos y lipofílicos. Entre las desventajas están que el $ABTS^{\bullet+}$ debe ser generado previamente, que no es un radical fisiológico y que la cinética de reacción con algunos antioxidantes suele ser bastante lenta y, por lo tanto, el punto final de medición debe fijarse de manera arbitraria.