



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES (SOLAR FOTOTÉRMICA)

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL PROCESO DE SECADO SOLAR DIRECTO E  
INDIRECTO Y SU EFECTO SOBRE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LA  
FRESA (*Fragaria x ananassa*), ARÁNDANO AZUL (*Vaccinium corymbosum*) Y  
ZARZAMORA (*Rubus fruticosus*)

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ERICK CÉSAR LÓPEZ VIDAÑA

TUTOR PRINCIPAL  
DR. ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA, INSTITUTO DE ENERGÍAS  
RENOVABLES - UNAM

COMITÉ TUTOR  
DR. FARID CORTÉS CORREA, FACULTAD DE MINAS-UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE COLOMBIA.  
DRA. LILIA LETICIA MÉNDEZ LAGUNAS, CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL - IPN  
DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ-FRANCO, INSTITUTO DE ENERGÍAS  
RENOVABLES - UNAM  
DR. ROBERTO BEST Y BROWN, INSTITUTO DE ENERGÍAS  
RENOVABLES – UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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: DR. ROBERTO BEST Y BROWN

Secretario: DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ-FRANCO

Vocal: DR. ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA

1<sup>er</sup> Suplente: DRA. LILIA LETICIA MÉNDEZ LAGUNAS

2<sup>do</sup> Suplente: DR. FARID BERNARDO CORTÉS CORREA

Lugares donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Secado Solar, Instituto de Energías Renovables - UNAM, Temixco, Morelos.

Laboratorio de Fenómenos de Superficie, Facultad de Minas - UNAL, Medellín, Colombia.

Laboratorio de Ciencia de los Alimentos, Facultad de Ciencias - UNAL, Medellín, Colombia.

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement - Université de La Rochelle, La Rochelle, France.

Laboratorio de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Química - UNAM, Ciudad de México, México.

Laboratorio de Biocatálisis Aplicada, Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Xochimilco, Ciudad de México, México.

## **TUTOR DE TESIS:**

**DR. ISAAC PILATOWSKY FIGUEROA**

-----  
**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), del Espacio Común de Educación Superior (ECOES) y del Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP-UNAM) sin el cual no hubiese sido posible realizar la presente investigación.

A nuestra máxima casa de estudios, La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Energías Renovables (IER) que han sido un segundo hogar en estos últimos años. Es un privilegio y un orgullo formar parte de ellos.

Mi sincero agradecimiento a mi tutor, el Dr. Isaac Pilatowsky Figueroa por la guía y consejos en el desarrollo de la tesis, tiempo dedicado, confianza, apoyo y valiosa amistad.

Al Dr. Farid B. Cortés Correa, cotutor y parte fundamental en el desarrollo de la tesis, por recibirme tan cálidamente en Colombia y en su laboratorio, por sus consejos, ejemplo, apoyo en el desarrollo de la tesis, por compartir con su familia y sobre todo por su amistad.

Al Dr. Benjamín Rojano, por recibirme en su laboratorio, por sus consejos, su buen humor y por compartir con su familia y sus atenciones en Colombia.

Al Dr. Karim Allaf por darme la oportunidad de hacer una estancia de investigación en Francia, por el tiempo dedicado, sus enseñanzas, su ejemplo, por compartir con su familia y por todas sus atenciones.

A los Doctores Arturo Navarro Ocaña y Liliana Hernández por proporcionarme asesoría y todas las facilidades para realizar los análisis químicos en los laboratorios en la FQ-UNAM y UAM-Xochimilco.

A los miembros del comité revisor de la tesis: Dra. Lilia L. Méndez Lagunas, Dr. Wilfrido Rivera Gómez-Franco y el Dr. Roberto Best y Brown por su valioso tiempo dedicado a la revisión y mejoramiento de la presente tesis.

A todos los amigos que compartieron conmigo el trabajo y su valiosa amistad: Francisco, Betty, Amílcar, Onésimo, Antonio, Fernando, Maritza, Lupita, Mohamed, Tita, Tuha, Gaby, Rodrigo, Víctor, Juan Carlos, Iris, Rafael, Oscar, Santiago, Gibrán, Yazeer, Ricardo, Daniela, Erick, Camilo, Estefanía, Nelly, Sandra, Karol, Tatiana, Maricely, William, Fernanda y a todos aquellos que de alguna manera participaron en el desarrollo de esta tesis.

# DEDICATORIA

*A mis padres, Vicky y Saúl*

*Por darme la vida y conducirme con amor, ejemplo y apoyo*

*A Karina, Lorena, Ivonne<sup>†</sup> y Elí*

*Con todo mi cariño*

*A Mey*

*Por su compañía, amor y apoyo perenne*

## RESUMEN

En México la producción de bayas como el arándano azul, fresa, zarzamora y frambuesa entre otras ha tenido un crecimiento notable y sostenido en la última década. Estos frutos han sido objeto de estudio en todo el mundo debido a sus propiedades nutraceuticas y antioxidantes que se relacionan con la prevención de enfermedades coronarias, cerebrovasculares, cancerígenas, inflamatorias, ateroscleróticas, mutagénicas, etc. La conservación de la calidad y propiedades en estas bayas deshidratadas es importante y depende en gran medida de las condiciones de proceso establecidas en su transformación. El contenido de componentes fenólicos y la capacidad antioxidante de los alimentos secos son unos de los parámetros de calidad de importancia comercial.

El objetivo general del presente trabajo fue estudiar el efecto que tienen algunas tecnologías de secado solar sobre el contenido de los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante de arándano azul, fresa, zarzamora posterior a su deshidratación. Las tecnologías de secado solar directo (SSD) e indirecto (SSI) fueron seleccionadas por ser opciones económicas y amigables con el medio ambiente y permiten analizar el efecto de la radiación solar sobre las propiedades de interés en este estudio. Por otro lado la liofilización (SL) fue seleccionada porque es reconocida ampliamente como una tecnología que preserva en mayor medida las propiedades originales de los alimentos comparado con los métodos convencionales de secado y en este estudio se ha considerado como un método de referencia.

Con base a lo anterior, se propuso desarrollar un trabajo doctoral en donde se analizaran dos temas fundamentales del secado. El primero corresponde al estudio del proceso, en donde se determinaron las cinéticas bajo condiciones controladas (CC) y de secado solar (SSD y SSI), la velocidad de secado y la modelización de las cinéticas. Adicionalmente se estimó la capacidad de rehidratación a 40, 50 y 60°C. Se obtuvieron y modelaron las isotermas de sorción de humedad a diferentes temperaturas y por último se evaluó el calor isostérico y la energía libre de Gibbs. El segundo aspecto, es la evaluación de los componentes fenólicos y la capacidad antioxidante de los frutos después del secado solar y por liofilización. Para cada fruto y para cada método de secado, incluyendo liofilizado (SL), se realizaron extracciones

sucesivas con tres diferentes solventes: metanol: agua: ácido acético (80:20:5%), acetato de etilo y diclorometano. Para cada extracto obtenido se evaluó el contenido de fenoles (Folin-Ciocalteu), flavonoides y antocianinas totales (método diferencial de pH) así como la capacidad antioxidante por los métodos de captación de radicales 2,2-azinobis-[3 etilbenzotiazolin-6-sulfónico] (ABTS), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) y radical hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). Estos métodos de evaluación fueron seleccionados debido a que son los más aplicados y reconocidos a nivel internacional y pueden ser comparados con otros trabajos publicados. Estos métodos de análisis fueron estudiados y aplicados en diferentes laboratorios de investigación en universidades nacionales y extranjeras durante diversas estancias.

Los resultados de las cinéticas de secado solar, muestran diferencias en el tiempo y la temperatura entre los métodos SSD y SSI. Como resultado de la modelización los modelos *Page modificado* y *Dos términos exponencial* se ajustaron mejor a las curvas de secado. Las cinéticas de rehidratación mostraron que el método SL ofrece una mayor capacidad de rehidratación en menor tiempo, seguido de los métodos SSI y SSD. Por otro lado, los valores del calor isostérico se establecieron en un dominio entre 2290 y 3450 J/g, teniendo un incremento exponencial para un contenido de humedad bajo (0.015-0.20 b.s.). En el caso de la energía libre de Gibbs el rango de valores se ubicó entre -6450 y -1010, siendo cercano a cero cuando el contenido de humedad era alto. En cuanto al contenido fenólico y actividad antioxidante, de manera general, las muestras secas por el método SSD mostraron una capacidad antioxidante mayor en el ensayo ABTS, sin embargo, los resultados de  $\text{EC}_{50}$  muestran que los frutos secos por SSI en el ensayo DPPH son los mejores.

La composición y estructura de cada alimento así como las condiciones de secado influyen en el comportamiento del secado y la calidad de los alimentos deshidratados. Esta información puede ser de utilidad para los productores de frutos secos y promover el uso de diferentes tecnologías de secado solar para conservar la calidad y valor nutracéutico de los alimentos frescos.

## ABSTRACT

In Mexico, the production of berries as blueberry, strawberry, blackberry and raspberry among others has had a significant and sustained growth over the last decade. These fruits have been studied worldwide because of their nutraceutical and antioxidant properties related to the prevention of coronary, cerebrovascular, cancer, inflammatory, atherosclerotic and mutagenic diseases, etc. The conservation of these dried berries quality is important and depends largely on the conditions established in its transformation process. The content of phenolic compounds and antioxidant capacity of dry food is one of the quality parameters of commercial significance.

The overall objective of this work was to study the effect on some types of solar drying technologies on the phenolic compounds and antioxidant capacity applied to blueberry, strawberry and blackberry after dehydration process. Technologies of direct and indirect solar drying (SSD and SSI) were selected for being economic and environmental friendly and allow us to analyze the effect of solar radiation on the properties of interest in this study. Furthermore freeze drying (SL) was selected because it is widely recognized as a technology that preserves the original food properties compared to conventional drying methods and in this study was considered as a reference method.

Based on the above, it was proposed to develop a doctoral thesis where two fundamental issues drying were analyzed. The first one is the study of the drying, where the kinetics under controlled conditions (CC) and solar drying (SSD and SSI), the drying-rate and modeling of drying kinetics were determined. Additionally the rehydration capacity to 40, 50 and 60 ° C was estimated. The moisture sorption isotherms were obtained and modeled at different temperatures and finally the isosteric heat and Gibbs free energy was evaluated. The second topic was the assessment of phenolic compounds and antioxidant capacity of fruits after solar drying and freeze drying. For each fruit and each drying method, and Freeze-drying (SL), three successive extractions with different solvents were performed: methanol: water: acetic acid (80: 20: 5%), ethyl acetate and dichloromethane. For each extract obtained the content of total phenols (Folin-Ciocalteu), total flavonoids and total anthocyanins (pH differential method) as well as antioxidant capacity by radical trapping methods 2,2-azinobis- [3

ethylbenzothiazoline-6 sulphonic] (ABTS), 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and hydroxyl radical ( $\text{OH}^\bullet$ ) was evaluated. These evaluation methods were selected because they are the most applied and internationally recognized and can be compared with other published works. These analysis methods were studied and applied in diverse research laboratories in national and foreign universities in various research stays.

The results of kinetic solar drying, show differences in time and temperature between the SSD and SSI methods. As a result of modeling *modified Page* and *Two exponential terms* models were better fitted to drying curves. Rehydration kinetics showed that the SL method provides greater rehydration in less time, followed by SSI and SSD methods. On the other hand, the values of isosteric heat settled in a domain between 2290 and 3450 J / g, having an exponential increase for low moisture content (0.015 to 0.20 d.b.). In the case of the Gibbs free energy of the range of values between -6450 and -1010, being close to zero when the moisture content was high. As the phenolic content and antioxidant activity, in general, the dried samples by the SSD method presented an increased in the antioxidant capacity in the ABTS assay, however the results of  $\text{EC}_{50}$  show that berries by SSI in the DPPH assay are the best.

The composition and structure of each food and drying conditions affect drying behavior and quality of dehydrated foods. This information can be useful for producers of berries and promote the use of different technologies of solar drying to preserve the quality and nutraceutical value of fresh foods.

## RÉSUMÉ

Au Mexique la production de baies comme les myrtilles, fraises, mûres et de framboises entre autres a connu une croissance importante et soutenue au cours de la dernière décennie. Ces fruits ont été étudiés dans le monde entier en raison de leurs propriétés nutraceutiques et antioxydantes qui ont trait à la prévention de maladies coronariennes, cérébrovasculaires, inflammatoires, artérioscléreuses, mutagènes, de cancers, etc. La conservation des propriétés de ces baies séchées est importante et dépend en grande partie des conditions établies dans son processus de transformation. La teneur en composés phénoliques et la capacité antioxydante du produit séchée est l'un des paramètres de qualité d'une importance pour leur commercialisation.

L'objectif global de ce travail était d'étudier l'impact de différents processus de déshydratation sur le contenu de certains types de composés phénoliques et la capacité antioxydante de la myrtille, fraise et de la mûre après leur déshydrations. Les technologies de séchage solaire direct et indirect (SSD et SSI) ont été choisies pour des raisons économiques et environnementales et pour nous permettre d'analyser l'effet de la radiation solaire sur les propriétés d'intérêt dans cette étude. En outre la lyophilisation (SL) a été choisie parce qu'elle est largement reconnue comme une technologie qui préserve la plupart des propriétés originales des aliments par rapport aux méthodes classiques de séchage et dans cette étude a été considérée comme une méthode de référence.

Sur la base de ce qui précède, il a été proposé de développer un travail de doctorat où deux questions fondamentales sur le séchage ont été analysées. La première est l'étude du processus cinétique dans des conditions contrôlées (CC) de séchage solaire (SSD et SSI) qui ont été déterminées par la vitesse de séchage et la modélisation de la cinétique. En outre, la capacité de réhydratation à 40, 50 et 60°C a été estimée. Ont été obtenus et modélisés les sorptions isothermes d'humidité à différentes températures et finalement on a évalué la chaleur isotherme et l'énergie libre de Gibbs. Le deuxième aspect est l'évaluation des composés phénoliques et de la capacité antioxydante des fruits après le séchage au soleil et la lyophilisation. Pour chaque fruit et chaque procédé de séchage, et la lyophilisation (SL),

des extractions successives avec trois solvants différents ont été effectués: le méthanol-l'eau-l'acide acétique (80 :20 : 5%), de l'acétate d'éthyle et du dichlorométhane. Pour chaque extrait obtenu ont été évalués : le contenu des phénols (Folin-Ciocalteu), flavonoïdes et anthocyanes totaux (méthode différentielle de pH) autant la capacité antioxydante par des méthodes de des radicaux 2,2-azinobis- [3 éthylbenzothiazoline-6 sulfonique] (ABTS), le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (DPPH) et le radical hydroxyle (OH<sup>\*</sup>). Ces méthodes d'évaluation ont été choisies parce qu'elles sont les plus utilisées et internationalement reconnues et peuvent être comparées avec d'autres publications. Ces méthodes d'analyse ont été étudiées et appliquées dans différents laboratoires de recherche dans des universités nationales et étrangères durant différents séjours.

Les résultats des cinétiques de séchage solaire montrent des différences de temps et de température entre les méthodes SSD et SSI. Comme résultat de la modélisation, les modèles *Page modified* et *Two Terms exponential* s'adaptèrent mieux aux courbes de séchage. La cinétique de réhydratation a montré que la méthode SL fournit une meilleure réhydratation en moins de temps, suivie par les procédés SSI et SSD. D'autre part, les valeurs de la chaleur isostérique sont établies entre 2290 et 3450 J/g, ayant une augmentation exponentielle pour une faible teneur en humidité (de 0.015 à 0.20 b.s.). Dans le cas de l'énergie libre de Gibbs les valeurs sont comprises entre -6450 et -1010 et proche de zéro lorsque le taux d'humidité est élevé. Quant au contenu phénolique et à l'activité antioxydante, en général, les échantillons séchés par la méthode SSD ont montré une capacité antioxydante plus élevée dans l'essai ABTS, mais les résultats de CE<sub>50</sub> montrent que les fruits séchés par SSI dans le procès de DPPH sont les meilleurs.

La composition et la structure de chaque aliment aussi bien que les conditions de séchage influent sur le comportement du séchage et la qualité des aliments séchés. Cette information peut être utile pour les producteurs de fruits séchés et pour promouvoir l'utilisation de différentes technologies de séchage solaire pour préserver la qualité et la valeur nutraceutiques des aliments frais.

## ÍNDICE

RESUMEN.....	iii
ABSTRACT .....	v
RÉSUMÉ .....	vii
Introducción.....	18
Problemática.....	20
Justificación.....	21
Objetivos.....	24
Objetivo general.....	24
Objetivos específicos.....	24
Hipótesis .....	24
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1    Introducción .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2    Importancia de los alimentos.....</b>	<b>26</b>
<b>1.3    Propiedades nutrimentales de los alimentos .....</b>	<b>26</b>
1.3.1 Vitaminas y minerales.....	26
1.3.2. Sustancias bioactivas .....	27
1.3.3 Propiedades organolépticas y funcionales .....	27
1.3.4 Beneficios a la salud.....	28
<b>1.4    Importancia de las bayas en México .....</b>	<b>29</b>
1.4.1 Zarzamora .....	29
1.4.1.1 Descripción .....	29
1.4.1.2 Propiedades nutricionales .....	30
1.4.1.3 Producción mundial.....	31
1.4.1.4 Producción nacional .....	32
1.4.2 Fresa .....	33
1.4.2.1 Descripción .....	33
1.4.2.2 Propiedades nutricionales.....	34
1.4.2.3 Producción mundial.....	35
1.4.2.4 Producción nacional .....	36
1.4.3 Arándano azul .....	36
1.4.3.1 Descripción .....	37
1.4.3.2 Propiedades nutricionales.....	38
1.4.3.3 Producción mundial.....	39
1.4.3.4 Producción nacional .....	39
<b>1.5    Importancia de la conservación de los alimentos .....</b>	<b>40</b>
<b>1.6    Selección del caso de estudio .....</b>	<b>42</b>

<b>CAPÍTULO II. INTERACCIÓN AGUA-ALIMENTO .....</b>	<b>44</b>
<b>2.1    Introducción .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2    Importancia del agua en los alimentos.....</b>	<b>45</b>
2.2.1 Contenido de humedad .....	45
<b>2.3    Métodos de conservación de alimentos.....</b>	<b>46</b>
2.3.1 Conservación por frío .....	47
2.3.2 Conservación por calor .....	48
2.3.3 Secado.....	48
<b>2.4    Rehidratación de alimentos.....</b>	<b>49</b>
2.4.1 Importancia de la rehidratación .....	50
<b>2.5    Termodinámica del sistema alimento-agua .....</b>	<b>51</b>
2.5.1. Fugacidad .....	51
2.5.2 Actividad de agua.....	52
2.5.2.1 Importancia de la actividad de agua .....	52
2.5.3 Isotermas de sorción.....	54
2.5.3.1 Tipos de isotermas .....	55
2.5.3.2 Histéresis .....	56
2.5.3.3 Modelos matemáticos que describen las isotermas .....	58
2.5.4 Efecto de la temperatura sobre la actividad de agua .....	58
2.5.5 Calor isostérico de sorción.....	60
2.5.6 Energía libre de Gibbs .....	60
<b>CAPÍTULO III. SECADO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE.....</b>	<b>62</b>
<b>3.1    Introducción .....</b>	<b>63</b>
<b>3.2    Fundamentos del proceso de secado.....</b>	<b>63</b>
3.2.1 Transferencia de masa de calor .....	63
3.2.2 Cinética de Secado .....	66
<b>3.3    Secado Solar .....</b>	<b>70</b>
3.3.1 Secado en patio .....	70
3.3.2 Secado solar .....	71
3.3.3 Clasificación de secadores solares .....	71
<b>3.4    Antioxidantes y actividad antioxidante.....</b>	<b>74</b>
3.4.1 Antioxidantes .....	74
3.4.1.1 Mecanismo de acción .....	76
3.4.2 Antioxidantes naturales.....	78
3.4.2.1 Tocoferoles y tocotrienoles .....	78
3.4.2.2 Carotenoides .....	79
3.4.2.3 Productos de las reacciones de Maillard (PRM) .....	79
3.4.2.4 Compuestos fenólicos .....	80
3.4.3 Métodos para cuantificar compuestos fenólicos.....	83
3.4.3.1 Ensayo Folin-Ciocalteu .....	83
3.4.3.2 Determinación de antocianinas totales (método diferencial de pH) .....	84
3.4.3.3 Método para la determinación de flavonoides totales .....	85
3.4.4 Métodos para la evaluación de la actividad antioxidante .....	86

3.4.4.1	Ensayo del radical DPPH .....	86
3.4.4.2	Ensayo del radical ABTS.....	87
3.4.4.3	Ensayo del radical hidroxilo (OH*) .....	88
<b>CAPÍTULO IV.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>90</b>
<b>4.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>91</b>
<b>4.2</b>	<b>Materia prima.....</b>	<b>91</b>
<b>4.3</b>	<b>Métodos de secado .....</b>	<b>92</b>
4.3.1	Secado solar directo (SSD) .....	93
4.3.2	Secado solar indirecto (SSI).....	93
4.3.3	Liofilizado (SL) .....	95
4.3.3	Secado en condiciones controladas (CC) .....	95
<b>4.4</b>	<b>Métodos de evaluación.....</b>	<b>96</b>
4.4.1	Contenido de humedad .....	96
4.4.2	Cinéticas de secado solar.....	97
4.4.4	Modelado de las cinéticas de secado .....	97
4.4.5	Capacidad de rehidratación .....	99
<b>4.5</b>	<b>Determinación de las isotermas de sorción de humedad .....</b>	<b>99</b>
4.5.1	Método estático gravimétrico .....	99
4.5.1.1	Preparación de la muestra .....	100
4.5.1.2	Establecimiento de la actividad de agua .....	100
4.5.1.3	Determinación del contenido de humedad en equilibrio .....	101
4.5.2	Modelado de las isotermas de sorción de humedad.....	102
<b>4.6</b>	<b>Propiedades termodinámicas de sorción .....</b>	<b>103</b>
4.6.1	Calor isostérico de sorción.....	103
4.6.2	Energía libre de Gibbs.....	104
<b>4.7</b>	<b>Obtención de los extractos a partir de los frutos secos.....</b>	<b>104</b>
4.7.1	Reactivos.....	106
4.7.2	Procedimiento .....	106
<b>4.8</b>	<b>Métodos de evaluación de compuestos fenólicos .....</b>	<b>109</b>
4.8.1	Fenoles totales.....	109
4.8.1.1	Reactivos .....	109
4.8.1.2	Procedimiento .....	109
4.8.2	Flavonoides totales .....	110
4.8.2.1	Reactivos .....	110
4.8.2.2	Procedimiento .....	110
4.8.3	Antocianinas totales .....	110
4.8.3.1	Reactivos .....	110
4.8.3.1	Procedimiento .....	111
<b>4.9</b>	<b>Métodos de evaluación de la capacidad antioxidante.....</b>	<b>112</b>
4.9.1	Muestras a evaluar .....	112
4.9.2	Instrumentación y material de laboratorio .....	112
4.9.3	Expresión de los resultados. ....	113
4.9.4	Capacidad secuestrante del radical ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) ABTS. ....	115

4.9.4.1	Reactivos .....	115
4.9.4.2	Procedimiento .....	116
4.9.5	Capacidad secuestraste del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) .....	116
4.9.5.1	Reactivos .....	116
4.9.5.2	Procedimiento .....	117
4.9.6	Capacidad secuestraste del radical hidroxilo (OH <sup>*</sup> ) .....	118
4.9.6.1	Reactivos .....	118
4.9.6.2	Procedimiento .....	118
<b>CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>119</b>
5.1	<b>Introducción .....</b>	<b>120</b>
5.2	<b>Cinéticas de secado solar .....</b>	<b>121</b>
5.2.1	Arándano azul .....	121
5.2.2	Fresa .....	122
5.2.3	Zarzamora .....	124
5.3	<b>Temperatura dentro de la cámara de secado .....</b>	<b>125</b>
5.3.1	Secador solar indirecto (SSI) .....	125
5.3.2	Secador solar directo (SSD).....	126
5.4	<b>Velocidad de secado.....</b>	<b>127</b>
5.4.1	Arándano azul .....	127
5.4.2	Fresa .....	128
5.4.3	Zarzamora .....	129
5.5	<b>Secado en condiciones controladas.....</b>	<b>130</b>
5.5.1	Cinéticas de secado.....	131
5.5.1.1	Arándano azul.....	131
5.5.1.2	Fresa .....	132
5.5.1.3	Zarzamora.....	133
5.5.2	Velocidad de secado .....	134
5.5.2.1	Arándano azul.....	134
5.5.2.2	Fresa .....	135
5.5.2.3	Zarzamora.....	136
5.6	<b>Modelado de las cinéticas de secado.....</b>	<b>138</b>
5.6.1	Cinéticas de secado solar .....	138
5.6.1.1	Arándano azul.....	138
5.6.1.2	Fresa .....	139
5.6.1.3	Zarzamora.....	141
5.6.2	Cinéticas de secado bajo condiciones controladas.....	142
5.6.2.1	Arándano azul.....	142
5.6.2.2	Fresa .....	144
5.6.2.3	Zarzamora.....	145
5.7	<b>Isotermas de sorción .....</b>	<b>147</b>
5.7.1	Arándano azul .....	147
5.7.2	Fresa .....	148
5.7.3	Zarzamora .....	149
5.8	<b>Efecto de la temperatura en las isotermas .....</b>	<b>151</b>

5.8.1 Arándano azul .....	151
5.8.2 Fresa .....	152
5.8.3 Zarzamora .....	152
<b>5.9 Modelado de las isotermas de adsorción .....</b>	<b>154</b>
5.9.1 Arándano azul .....	154
5.9.2 Fresa .....	156
5.9.3 Zarzamora .....	157
<b>5.10 Calor isostérico .....</b>	<b>160</b>
5.10.1 Arándano azul .....	160
5.10.2 Fresa .....	162
5.10.3 Zarzamora .....	163
<b>5.11 Energía libre de Gibbs .....</b>	<b>165</b>
5.11.1 Arándano azul .....	165
5.11.2 Fresa .....	166
5.11.3 Zarzamora .....	167
<b>5.12 Cinéticas de rehidratación .....</b>	<b>168</b>
5.12.1 Arándano azul .....	169
5.12.2 Fresa .....	171
5.12.3 Zarzamora .....	173
<b>5.13 Evaluación de compuestos fenólicos .....</b>	<b>176</b>
5.13.1 Arándano azul .....	176
5.13.2 Fresa .....	178
5.13.3 Zarzamora .....	181
<b>5.14 Evaluación de la capacidad antioxidante .....</b>	<b>183</b>
5.14.1 Arándano azul .....	183
5.14.2 Fresa .....	185
5.14.3 Zarzamora .....	186
<b>CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>193</b>
6.1 Conclusiones generales .....	194
6.2 Perspectivas de investigación .....	200
<b>ANEXO A .....</b>	<b>228</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>240</b>

## Lista de figuras

Figura 1. Morfología de la zarzamora (fuente: Chávez I., 2011)	30
Figura 2. Producción mundial de Zarzamora (Fuente: FAOSTAT, SAGARPA)	32
Figura 3. Estados productores de zarzamora (SIAP-SAGARPA, 2014)	33
Figura 4. Morfología de la fresa (Fuente: www.horticulturablog.com)	34
Figura 5. Tipos de fresas según su forma (fuente: Alonso-Macías, 2013)	34
Figura 6. Producción mundial de fresas (FAOSTAT, 2016)	35
Figura 7. Distribución de la producción de fresa por entidad en 2013 (SIAP-SAGARPA, 2013)	36
Figura 8. Morfología del arándano azul (fuente: Teixeira, 2013)	37
Figura 9. Morfología del arándano azul	38
Figura 10. Producción de los cinco principales productores de arándano azul (FAOSTAT, 2014)	39
Figura 11. Relación de la actividad de agua con diversos procesos biológicos (Fuente: Barbosa-Cánovas, 2007)	53
Figura 12. Formas generales de isoterms de sorción en sistemas alimentarios (fuente: Chen & Mujumdar, 2009)	56
Figura 13. Histéresis en Isoterms de sorción (Heldman & Lund, 2007)	57
Figura 14. Efecto de la temperatura en la isoterma de sorción (fuente: Chen & Mujumdar, 2009)	59
Figura 15. Representación esquemática de transferencia de masa y de energía durante el secado por aire caliente (Téllez, 2013)	64
Figura 16. Pérdida de peso como una función del tiempo	67
Figura 17. Velocidad de secado en función del tiempo	68
Figura 18. Velocidad de secado en función de la humedad del alimento	69
Figura 19. Clasificación general de secadores solares (Fuente: Tiwari et al., 2016)	72
Figura 20. Clasificación de secadores solares (fuente: Ekechukwu & Norton, 1999)	73
Figura 21. Clasificación de los antioxidantes naturales (Fuente: Pérez, 2016)	76
Figura 22. Estructura química del tocoferol.	78
Figura 23. Estructura química de ácidos fenólicos (fuente: Pérez, 2016)	81
Figura 24. Clasificación de compuestos fenólicos (fuente: Téllez, 2013)	82
Figura 25. Estructura química básica de las antocianinas (fuente: Hongyan y Ze-yuan, 2015)	84
Figura 26. Estructura química básica de los flavonoides (Shahidi & Naczk, 1995)	85
Figura 27. Estructura química de los principales flavonoides (Shahidi & Naczk, 1995)	85
Figura 28. Reacción del antioxidante con el radical DPPH•	87
Figura 29. Reacción del antioxidante con el radical ABTS* (Fuente: Craft et al., 2012)	88
Figura 30. Aspectos físicos y químicos a evaluar en cada baya	92
Figura 31. Diferentes métodos de preservación aplicados a las bayas evaluadas	92
Figura 32. Esquema del secador solar directo (SSD)	93
Figura 33. a) Esquema del secador solar indirecto (SSI) y b) sus componentes	94
Figura 34. Liofilizador de laboratorio Labconco Mod. FreeZone 6	95
Figura 35. Esquema del secador eléctrico con control de temperatura y velocidad de aire (CC)	96
Figura 36. Esquema de la cámara de sorción de humedad	101
Figura 37. Esquema del dispositivo para el pesaje de las muestras durante la sorción	101
Figura 38. Obtención de los extractos de fresas, arándanos azules y zarzamoras deshidratados por secado solar directo (SSD), secado solar indirecto (SSI) y liofilización (SL).	108
Figura 39. Soluciones madre de los extractos para el análisis de la actividad antioxidante	112
Figura 40. Lector de placas de ELISA utilizado en las técnicas ABTS, DPPH y OH*	113
Figura 41. Curva de calibración de Trolox para el radical ABTS	114

Figura 42. Curva de calibración de Trolox para el radical DPPH	114
Figura 43. Curva de calibración de Trolox para el radical OH*	115
Figura 44 Placa de ELISA antes y después de la lectura (0 y 30 minutos)	117
Figura 45 Cinética de secado solar directo (SSD) de arándano azul	121
Figura 46. Cinética de secado solar indirecto de arándano azul	122
Figura 47. Cinética de secado solar directo de fresa	123
Figura 48. Cinética de secado solar indirecto de fresa	123
Figura 49. Cinética de secado solar (SSD) de zarzamora	124
Figura 50. Cinética de secado solar (SSI) de zarzamora	125
Figura 51. Temperatura dentro de la cámara de secado (SSD)	126
Figura 52. Temperatura dentro de la cámara de secado (SSI)	127
Figura 53. Velocidad de secado solar de arándano azul	128
Figura 54. Velocidad de secado solar de fresa	129
Figura 55. Velocidad de secado solar de zarzamora	130
Figura 56. Cinética de secado de arándano azul a diferentes temperaturas (1.5 m/s)	132
Figura 57. Cinética de secado de fresa diferentes temperaturas (1.5 m/s)	133
Figura 58. Cinética de secado de zarzamora diferentes temperaturas (1.5 m/s)	134
Figura 59. Velocidad de secado de arándano azul bajo condiciones controladas	135
Figura 60. Velocidad de secado de fresa bajo condiciones controladas	136
Figura 61. Velocidad de secado de zarzamora bajo condiciones controladas	137
Figura 62. Ajuste de las curvas de secado solar de arándano azul al modelo Modified Page	138
Figura 63. Ajuste de las curvas de secado solar de fresa al modelo Modified Page	140
Figura 64. Ajuste de las curvas de secado solar de zarzamora al modelo Modified Page	141
Figura 65. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de arándano azul	143
Figura 66. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de fresa	144
Figura 67. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de zarzamora	146
Figura 68. Isotermas de sorción de arándano azul a 25 °C	148
Figura 69. Isotermas de sorción de fresa a 25 °C	149
Figura 70. Isotermas de sorción de zarzamora a 25 °C	150
Figura 71. Efecto de la temperatura en las isotermas de arándano azul	151
Figura 72. Efecto de la temperatura en las isotermas de fresa	152
Figura 73. Efecto de la temperatura en las isotermas de zarzamora	153
Figura 74. Modelado de la isoterma de adsorción de arándano azul a 25 °C	155
Figura 75. Modelado de la isoterma de adsorción de fresa a 25 °C	156
Figura 76. Modelado de la isoterma de adsorción de zarzamora a 25 °C	158
Figura 77. Representación gráfica de Ln (aw) frente a 1/T (K-1) para el cálculo del calor isostérico de adsorción de arándano azul	160
Figura 78. Calor isostérico de adsorción de arándano azul	161
Figura 79. Representación gráfica de Ln (aw) frente a 1/T (K-1) para el cálculo del calor isostérico de adsorción en fresa	162
Figura 80. Calor isostérico de adsorción de fresa	162
Figura 81. Representación gráfica de Ln (aw) frente a 1/T (K-1) para el cálculo del calor isostérico de adsorción de zarzamora	163
Figura 82. Calor isostérico de adsorción de zarzamora	164
Figura 83. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-arándano azul	166
Figura 84. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-fresa	167
Figura 85. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-zarzamora	168
Figura 86. Cinética de rehidratación a 40°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL	169
Figura 87. Cinética de rehidratación a 50°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL	170

Figura 88. Cinética de rehidratación a 60°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	170
Figura 89. Cinética de rehidratación a 40°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	172
Figura 90. Cinética de rehidratación a 50°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	172
Figura 91. Cinética de rehidratación a 60°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	173
Figura 92. Cinética de rehidratación a 40°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	174
Figura 93. Cinética de rehidratación a 50°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	174
Figura 94. Cinética de rehidratación a 60°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL _____	175

## Lista de tablas

Tabla 1. Composición química del fruto de zarzamora por cada 100 g (Talcott, 2007)	31
Tabla 2. Actividad antioxidante y compuestos fenólicos de arándanos azules (Koca & Karadeniz, 2009)	31
Tabla 3. Actividad antioxidante y compuestos fenólicos de arándanos azules (Koca & Karadeniz, 2009)	38
Tabla 4. Producción nacional de arándano azul	40
Tabla 5. Modelos matemáticos utilizados para representar isoterma	58
Tabla 6. Modelos matemáticos utilizados para ajustar los datos de la cinética de secado.	98
Tabla 7. Actividad de agua de las soluciones salinas utilizadas para la determinación de isoterma de sorción	100
Tabla 8. Modelos matemáticos utilizados para la descripción de isoterma de sorción	102
Tabla 9. Disolventes utilizados para la extracción de compuestos fenólicos	105
Tabla 10. Lista de reactivos químicos utilizados para la obtención de extractos	106
Tabla 11. Reactivos químicos utilizados en la determinación de fenoles totales	109
Tabla 12. Reactivos químicos utilizados en la determinación de flavonoides totales	110
Tabla 13. Reactivos químicos utilizados en la determinación de antocianinas totales	111
Tabla 14. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (ABTS)	115
Tabla 15. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (DPPH)	117
Tabla 16. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (OH <sup>•</sup> )	118
Tabla 17. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de arándano azul	139
Tabla 18. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de fresa	140
Tabla 19. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de zarzamora	142
Tabla 20. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de arándano azul	143
Tabla 21. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de fresa	145
Tabla 22. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de zarzamora	146
Tabla 23. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de arándano azul	155
Tabla 24. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de fresa	157
Tabla 25. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de zarzamora	159
Tabla 26. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en arándano azul deshidratado por diferentes métodos.	178
Tabla 27. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en fresa deshidratada por diferentes métodos.	180
Tabla 28. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en zarzamora deshidratada por diferentes métodos	182
Tabla 29. Capacidad antioxidante de arándano azul evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y OH <sup>•</sup>	184
Tabla 30. Capacidad antioxidante de fresa evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y OH <sup>•</sup>	185
Tabla 31. Capacidad antioxidante de zarzamora evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y OH <sup>•</sup>	187
Tabla 32. Concentrado de resultados de los métodos con los más altos valores encontrados en compuestos fenólicos y capacidad antioxidantes en las bayas evaluadas	189

## Introducción

Una de las dificultades que se presentan dentro de la industria de los alimentos es la conservación no solo de alimento en sí, sino también la preservación de aquellas características que hacen a un alimento atractivo para el consumidor. Estas características pueden ser visuales, de textura o nutrimentales.

El método más antiguo de conservación es el secado en patio o a cielo abierto, sin embargo tiene desventajas inherentes al proceso, como la baja calidad del producto seco debido a la contaminación por polvo, insectos, roedores, rehidratación, etc. Actualmente el secado de alimentos se realiza en maquinaria que usa energía proveniente de combustibles fósiles. La industria de la conservación de alimentos es de un sector de los más demandantes de energía. Se han desarrollado métodos de secado como vacío, microondas, radiación, ultrasonido y liofilizado. Estos métodos dan resultados interesantes, sin embargo el consumo energético es intensivo. Por otro lado el secado solar o en estructuras cerradas, es un método económico, de bajo mantenimiento, no emite contaminantes, protege al alimento de contaminantes externos y es accesible para los países en desarrollo.

En el presente trabajo, el objetivo fue utilizar dos tipos de secadores solares (directo e indirecto) en el secado de zarzamora, arándano azul y fresa, bayas de producción creciente en México, y comparar el efecto que tiene la incidencia de la radiación solar sobre el alimento en los compuestos fenólicos (fenoles, flavonoides y antocianinas totales) y capacidad antioxidante para cada fruto después de ser secado. Adicionalmente se compararon con los resultados obtenidos de muestras liofilizadas, esto por el hecho que el proceso de liofilización ha sido reconocido, por grupos de investigación internacionales, como uno de los mejores métodos de conservación, obteniendo características similares a los productos frescos.

La presente tesis está dividida en cinco capítulos. En el capítulo I se hace una revisión de la importancia de los alimentos con propiedades antioxidantes, centrándose en la zarzamora, fresa y arándano azul, las cuales son bayas que se producen en México y que han tenido un crecimiento pronunciado y sostenido en la última década. La descripción de cada baya y las estadísticas de producción mundial y nacional son presentadas así como la presentación del caso de estudio de describen.

El capítulo II se establece los principios teóricos y fundamentos con respecto a la interacción entre el agua y el alimento. Se describen los métodos generales de conservación de alimentos y se establece la relación entre el agua y la matriz alimentaria a través de los conceptos de la actividad de agua ( $a_w$ ) e isothermas de sorción, así como su termodinámica del proceso de adsorción en relación a la energía requerida durante el secado y la espontaneidad del proceso.

El capítulo III se establece los fenómenos involucrados durante el secado y se describe el secado solar y su clasificación general. Así mismo se expone sobre los antioxidantes, su naturaleza y los métodos para la cuantificación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante.

Dentro del capítulo IV se describen detalladamente los materiales y los métodos utilizados para la rutina experimental. Se caracteriza y describe los secadores utilizados y los métodos de evaluación de las cinéticas de secado, isothermas sorción y su respectiva modelización. Adicionalmente se describe el método de evaluación química, empezando por la descripción del método para la obtención de los diferentes extractos y la descripción detallada de los métodos para evaluar los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante.

El capítulo V concierne a la descripción y discusión de los resultados obtenidos en las evaluaciones experimentales sobre las cinéticas de secado obtenidas, tanto solares como en condiciones controladas, su modelación así como las cinéticas de rehidratación. Las isothermas de sorción y el efecto que tiene la temperatura sobre ellas, el calor isostérico y la energía libre de Gibbs se analizaron. Así mismo, se comparan los resultados de la evaluación de los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante obtenidos por el método solar y liofilizado.

Después de analizar los resultados, se demuestra que el secado solar en sus dos variantes evaluadas en este trabajo son una alternativa al secado convencional que resulta ser económica y no contaminante y que preserva en gran medida los compuestos fenólicos evaluados y de poder antioxidante similar al liofilizado, obteniendo en ciertos casos mejores resultados utilizando el secado solar directo.

Este estudio sirve como base para la realización de otras investigaciones que profundicen sobre la identificación de aquellos compuestos que contribuyen al incremento de compuestos fenólicos y de la capacidad antioxidante de estos frutos cuando son sometidos a procesos térmicos y/o secado solar directo.

## Problemática

El mercado de alimentos deshidratados en México, por lo general, carece de un control de calidad a lo largo de la cadena de producción, al mismo tiempo que no se ofrece al consumidor final información sobre las propiedades funcionales del alimento. Dentro del mercado se pueden obtener una gran variedad de alimentos deshidratados a granel de los cuales no existe información disponible sobre los productores, tipo de secado y el manejo que tuvieron antes de llegar al consumidor final, es decir, no se tiene seguridad alimentaria en cuanto a inocuidad se refiere.

Hoy en día existe una tendencia cada vez mayor hacia el cuidado de la alimentación, esto conlleva que los consumidores pongan atención a ciertos alimentos que sobresalgan por sus características que otorguen beneficios a la salud. Una sección de estos alimentos es importantes por su alto contenido en compuestos fenólicos y capacidad antioxidante. Tal es el caso de las bayas como el arándano azul, zarzamora y fresa. La producción nacional de estas bayas ha aumentado aproximadamente en 10 veces su volumen en la última década, posicionando a México como uno de los principales productores de fresa y zarzamora a nivel internacional. Estos frutos son altamente perecederos debido al contenido de humedad que presentan y por sus características morfológicas. La deshidratación de estas bayas podría darles un valor agregado y poder establecerlos en nichos de mercado poco explorado.

Para el proceso de deshidratado existen una variedad de sistemas que en su mayoría utilizan como fuente calorífica combustibles fósiles. En estos secadores el problema es que puede haber contaminación de los alimentos debido al contacto con los productos de la combustión, aunado a que los costos de operación y mantenimiento son elevados comparado con aquellos que usan fuentes renovables de energía.

El secado solar en patio o tradicional, es el método más antiguo de conservación de alimentos, pero conlleva una serie de problemas que no son convenientes para el mercado actual, como es la contaminación por roedores, insectos, polvo, lluvia, etc. El secado solar en estructuras cerradas es una alternativa al secado solar tradicional debido a que protege a los alimentos de los factores ambientales y de infestación antes mencionados.

Actualmente no existe información suficiente sobre el secado solar en estructuras opacas y transparentes de fresa, zarzamora y arándano azul y su impacto en el contenido de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante que permita hacer una propuesta de un proceso de secado que preserve estas propiedades.

Con base a lo anterior se propone el desarrollo de un estudio que permita analizar el efecto que tiene la utilización de las tecnologías de secado solar sobre los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante y comparar los resultados con los otorgados por una tecnología considerada como un referente de calidad como es el caso de la liofilización.

Se estudiará el proceso de secado solar (secado solar directo e indirecto) como una alternativa a las tecnologías convencionales. En este estudio se analizará las tecnologías de secado indirecto utilizando un sistema de calentamiento de agua de placa plana acoplado un intercambiador de calor dentro de una cámara de secado tipo túnel. Esta tecnología es eficiente y económica. Al mismo tiempo se compararán con una tecnología de secado directo, usando un secador de tipo gabinete el cual puede funcionar con convección natural y forzada. Se observará el efecto que tiene la incidencia de la radiación solar sobre el alimento y su efecto en las propiedades funcionales del producto seco y adicionalmente se compararán los resultados con los obtenidos por el método de liofilizado.

Los métodos utilizados para la valoración y cuantificación de los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante: fenoles, antocianinas y flavonoides totales y capacidad antioxidante fueron por los ensayos de inhibición de radicales (ABTS, DPPH, OH<sup>\*</sup>). Estos métodos fueron seleccionados por ser los más utilizados y reconocidos por grupos de investigación a nivel internacional, así como por su estabilidad y consistencia en los resultados (Kuskosky et al., 2005). El estudio se limitó al uso de tres tipos de solventes (metanol: agua: ácido acético, acetato de etilo y diclorometano) para la extracción de los componentes bioactivos. Los alcances de la presente investigación no consideran la identificación de la estructura molecular los compuestos bioactivos extraídos por los diferentes solventes debido a la falta de infraestructura necesaria para ello y por no considerarlo un objeto de estudio.

## **Justificación**

La actividad antioxidante del arándano azul, la fresa y la zarzamora, es una característica común en estas bayas que han sido ampliamente estudiadas debido a que han encontrado una relación entre su consumo y la prevención de diversas enfermedades, como cardiovasculares, inflamatorias, ciertos tipos de cáncer, diabetes, mutagénesis, etc., (Mejía-Meza et al., 2008; Pappas & Schaich, 2009; Garzón et al., 2010; Yuan et al., 2011, Zielinsk & Markowski, 2016). Estas propiedades son de interés comercial, aunado a que la producción en México que ha incrementado diez veces en la última década (SAGARPA, 2016) es necesario diversificar la oferta de estas bayas a los consumidores finales.

Estos alimentos son de alto contenido de humedad ( $>0.85$  % b.h.) por lo que su vida de anaquel es reducida. Los métodos de conservación actuales (refrigeración, liofilización, secado en vacío, microondas, etc.) demandan una gran cantidad de energía comparado con el secado solar, este último es una alternativa a la conservación de alimentos. El secado al a cielo abierto requiere poca inversión, pero causa pérdidas significativas debido a la readsorción de humedad debido a condiciones climáticas inadecuadas, contaminación por patógenos, roedores, aves e insectos, polvo, etc. Por el contrario los secadores solares producen una mejor calidad de productos secos debido a que la velocidad y la temperatura del aire de secado pueden ser controladas en cierta medida. El hecho de que la mayoría de los países en desarrollo están situadas en zonas climáticas donde la insolación es considerablemente más alto que el promedio mundial promedio de  $3,82 \text{ kW h m}^{-2}$  por día es una ventaja (Imre, 2007). El uso de las energías alternas en los procesos de transformación, reduce daños en el medio ambiente, aunado a esto los costos de operación y el mantenimiento del equipo, por la simplicidad de su diseño, son menores (Vega-Gálvez et al., 2008). De acuerdo con una encuesta realizada en varios países de la región de Asia y el Pacífico, los mejores secadores solares potenciales son: (i) de convección natural tipo gabinete, (ii) de convección forzada de tipo indirecto y (iii) de tipo de invernadero, siendo el tipo directo e indirecto los evaluados en la presente investigación. Además, más del 80% de los alimentos en los países en desarrollo está siendo producido por pequeños agricultores y el diseño de la mayoría de los secadores solares puede satisfacer sus necesidades (Murthy, 2009; Banout et al., 2011).

Las características de calidad de los alimentos secos se pueden agrupar como física, química y nutricional. Estos parámetros afectan el valor comercial y la aceptación de los productos deshidratados por parte de los consumidores (Sablani, 2006; Tello-Ireland et al., 2011). Por lo tanto, es muy importante optimizar las condiciones de secado. La evaluación de estas diferentes tecnologías permite conocer cómo se afecta la calidad del alimento en función del método de secado utilizado para y de las tecnologías disponibles para el secado solar. Se ha reportado que la irradiancia, en particular la radiación UV, puede tener efectos positivos en los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante de algunos alimentos (Wu et al., 2016; Inostroza-Blancheteau et al., 2016), por ello observar el posible efecto del secado solar directo es de interés en la presente investigación. Así mismo la evaluación de las propiedades antioxidantes, como uno de los parámetros de calidad y de interés nutricional y comercial, es importante porque permite seleccionar un método adecuado para el secado de ciertos tipos de alimentos con el fin de mantener o mejorar la calidad inicial el producto

alimenticio resultante con diferentes propiedades mecánicas, químicas y nutricionales (Tello-Ireland et al., 2011).

Por otro lado, conocer el proceso de secado desde el punto de vista termodinámico en equilibrio entre la humedad relativa del aire circundante y el contenido de humedad de los alimentos es importante para la comprensión de los procesos de transferencia de masa (Comaposada, Gou, & Arnau, 2000). El conocimiento de las isothermas de sorción a diferentes temperaturas permite una la evaluación del calor isostérico, el cual determina la interacción entre el adsorbente y el adsorbato (Arslan & Togrul, 2006) en condiciones específicas de almacenamiento y provee información sobre la energía necesaria para llegar a contenidos de humedad deseados.

Para tal efecto existen diversos modelos matemáticos que describen el comportamiento del proceso sorción de agua en los alimentos (Belghit & Bennis, 2009; Iglesias and Chirife, 1982, Lopes-Filho et. al. 2002 e Iglesias & Chirife, 1976). La mayoría de estos modelos se basan en las teorías de los mecanismos de sorción y otros son semi-empíricos o empíricos (Aviara, Ajibola, & Oni, 2004; Iglesias and Chirife, 1982). El modelo más apropiado para describir el fenómeno, debe ser seleccionado con base a su grado de ajuste con los datos experimentales y su significado fenomenológico. En este sentido, el modelo de Guggenheim, Anderson y Boer G.A.B. (Van den Berg, 1984) es el más aplicado debido a su base teórica (Rahman, 1995; McMinn & Magee, 2003). Las isothermas de sorción son parámetros importantes en el diseño y modelado de procesos de sorción y de desorción, ingeniería de los alimentos, control de la calidad industrial, predicciones de la vida útil, estabilidad en el almacenamiento de alimentos, y de forma similar, en cualquier otra situación de transferencia de masa (Lahsasni & Kouhila, 2003; Mulet et. al. 2002). El establecimiento y descripción matemática de las isothermas de sorción, puede ayudar a los ingenieros a diseñar sistemas de procesamiento de alimentos (Chen, 2006).

De acuerdo a la revisión bibliográfica, no se han encontrado trabajos que reporten el efecto que tiene la radiación solar sobre los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante de zarzamora, fresa y arándano azul y su relación con diferentes métodos de secado (secado solar directo e indirecto y liofilizado). Lo anterior motiva la presente investigación.

## Objetivos

### Objetivo general

- Analizar el secado solar directo e indirecto y evaluar su efecto sobre los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante del arándano azul, fresa y zarzamora.

### Objetivos específicos

- Obtener las cinéticas de secado solar directo e indirecto y bajo condiciones controladas.
- Modelizar las cinéticas de secado solar y bajo condiciones controladas.
- Determinar la capacidad de rehidratación de las bayas de acuerdo al tipo de secado aplicado.
- Evaluar y modelizar las isoterms de sorción.
- Determinar las propiedades termodinámicas de sorción (calor isostérico y energía libre de Gibbs).
- Cuantificar los compuestos fenólicos (antocianinas, fenoles y flavonoides) de las muestras deshidratadas.
- Evaluar la capacidad antioxidante de las muestras secas de zarzamora fresa y arándano azul.

## Hipótesis

- El uso de diferentes tecnologías de secado solar (directo e indirecto) preserva los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante de las bayas estudiadas.

## *CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN*

---

## 1.1 Introducción

En este capítulo se hace mención a la importancia de ciertos alimentos con características nutraceuticas y su relación con la prevención de ciertas enfermedades, así mismo se hace una descripción de las bayas seleccionadas y se presenta información acerca de la producción mundial y nacional de las mismas y finalmente se establece el caso de estudio.

## 1.2 Importancia de los alimentos

Se entiende por alimento a todos aquellos productos que son ingeridos por el humano como fuente de nutrición, vitaminas, minerales y otros elementos nutritivos. Dentro del concepto de alimento pueden asociarse un sinnúmero de elementos y productos que varían de acuerdo al tipo de sociedad en cuestión y que determina también la calidad de vida de una sociedad o región.

Actualmente la sociedad tiene un gran interés referente a la alimentación. Este interés se refiere, en general a dos campos: la nutrición y la tecnología de la producción de alimentos; a su vez estos dos campos, los cuales se refieren a dos temas prioritarios de cualquier país: la salud (alimentación y conservar la salud) y la de economía (tecnología, costos de producción, exportación, etc.) (Contreras, 1995).

## 1.3 Propiedades nutrimentales de los alimentos

### 1.3.1 Vitaminas y minerales

Las vitaminas pertenecen a uno de los grupos constituyentes de los alimentos que tienen gran importancia, estas se encuentran en concentraciones muy bajas, ya que comparadas con las proteínas, carbohidratos y lípidos en conjunto solo representan entre 0.015 y 0.02% de la dieta de un individuo. Las vitaminas no producen energía ni son parte de la estructura, pero actúan en el control y la catálisis de diversas reacciones propias del anabolismo y catabolismo (Dergal, 2006). Éstas mejoran el aprovechamiento de los nutrientes que hay en otros alimentos, por ejemplo la vitamina C de las frutas y hortalizas ayuda al organismo a utilizar mejor el hierro de las legumbres y la verdura. La ausencia o escasez de vitaminas y minerales en la alimentación puede causar enfermedades, de modo que si se encuentran presentes en las comidas previene la ocurrencia de las mismas.

Noventa elementos químicos se producen de forma natural en la corteza terrestre, alrededor de 25 son conocidos por ser esenciales para la vida y por lo tanto están presentes en las células. Dado que los alimentos se derivan en última instancia de plantas o animales vivos, se espera hallar estos 25 elementos en alimentos también. Los alimentos también contienen otros elementos, porque los sistemas vivos pueden acumular elementos no esenciales, así como elementos esenciales de su entorno (Damodaran et al., 2007).

### 1.3.2. Sustancias bioactivas

Las sustancias bioactivas son clasificadas como nutraceuticas y sustancias tóxicas. Los nutraceuticos son compuestos bioactivos de origen natural que tienen propiedades preventivas o medicinales que tienen un impacto en la salud humana. Las sustancias tóxicas también son de origen natural o inducido por el procesamiento de compuestos químicos que tienen efectos adversos sobre la salud humana. Las frutas, verduras, bebidas comunes, granos, nueces, aceites, productos marinos, plantas medicinales y los productos herbales contienen compuestos nutraceuticos y sustancias tóxicas. Dependiendo de la fuente, la cantidad de bioactivos que poseen las propiedades farmacológicas pueden variar. Si la fuente tiene una mayor cantidad de nutraceuticos que las sustancias tóxicas, tendrá el potencial de proporcionar protección contra las enfermedades crónicas, y la mayoría de las frutas y verduras que se consumen entran en esta categoría (Damodaran et al., 2007).

### 1.3.3 Propiedades organolépticas y funcionales

El concepto de alimentos funcionales nació en Japón en los años ochenta, cuando las autoridades sanitarias notaron que para controlar los gastos de médicos generados por la mayor esperanza de vida de la población anciana, había que garantizar también una mejor calidad de vida. Se introdujo así un nuevo concepto de alimentos que se desarrollaron específicamente para mejorar la salud y reducir el riesgo de contraer enfermedades (Bartrina et al., 2012). En la actualidad no existe un consenso general en cuanto a la definición de alimento funcional. De acuerdo al Instituto Internacional de Ciencias de la Vida en Europa (ILSI-Europe) *“Un alimento puede considerarse funcional si ha demostrado satisfactoriamente que afecta de manera beneficiosa a una o más*

*funciones del organismo, más allá de sus efectos nutricionales, de manera que es relevante tanto para mejorar el estado de salud y bienestar como para reducir alguno de los factores de riesgo de enfermedades”.*

Estos alimentos funcionales incluyen macronutrientes con efectos fisiológicos concretos (fibra, omega-3, calcio, etc.); micronutrientes esenciales, en ocasiones con ingestas recomendadas. Pueden ser nutrientes o no nutrientes, esenciales o no esenciales, naturales o modificados, pero siempre debe seguir siendo un alimento con formato convencional en el contexto de una dieta equilibrada. Es muy importante el concepto de que el efecto beneficioso debe conseguirse con las cantidades que habitualmente se consumen del alimento de referencia. Este concepto excluye por lo tanto a los denominados nutracéuticos que incorporan una fuente concentrada de un componente saludable (Bartrina et al., 2012).

#### 1.3.4 Beneficios a la salud

La demanda de alimentos cada vez más sanos ha dado lugar a un aumento de la demanda de colorantes de origen natural. Los beneficios a la salud asociados con muchos pigmentos, como los compuestos fenólicos, son alternativas atractivas a la utilización de colorantes sintéticos. Esto, combinado con la acción legislativa y sensibilización de los consumidores puede conducir a un mayor interés en el consumo de alimentos que beneficien la salud, así como el uso industrial de colores a partir de fuentes naturales (Damodaran et al., 2007).

Los alimentos funcionales no constituyen una entidad única, bien definida y correctamente caracterizada. Los alimentos funcionales en la infancia y adolescencia pueden contribuir a modular funciones relacionadas con el crecimiento y desarrollo, desde el desarrollo esquelético (calcio, vitaminas C y D), desarrollo del tubo neural (ácido fólico) crecimiento y composición corporal (aminoácidos esenciales) función inmune (antioxidantes, ácidos grasos poliinsaturados, arginina, probióticos, etc.) (Bartrina, 2012).

## 1.4 Importancia de las bayas en México

Una baya es un fruto carnoso simple, en el cual la pared entera del ovario se madura y generalmente es comestible. El ovario es siempre superior en estas flores, tienen uno o más carpelos dentro de una cubierta fina y los interiores muy carnosos. De acuerdo esta descripción podemos encontrar bayas como la fresa, el arándano, la zarzamora, la frambuesa, la grosella, entre otros. Sin embargo, coloquialmente nos referimos a las bayas como cualquier fruta pequeña, dulce y de color brillante. En la naturaleza las bayas son generalmente de colores atractivos para los animales que se alimentan de ellos y que ayudan así a la diseminación de las semillas.

La producción de bayas en México se ha incrementado de manera importante en la última década ya que los atributos comerciales y propiedades benéficas para la salud han hecho de la fresa, arándano azul y zarzamora, atractivos para la industria. La producción nacional se incrementa año con año y las proyecciones indican que este sector seguirá en crecimiento de acuerdo a los anuarios estadísticos de la SAGARPA. Cabe mencionar que México es el primer productor a nivel mundial de zarzamora y tercero en la producción de fresa.

Dentro de las familias *Ericaceae* y *Rosaceae* hay una amplia variedad de plantas que producen bayas de color oscuro, azuladas o rojizas, ricas en antocianinas y otros pigmentos vegetales que les confieren su color y sabor característico, como es el caso de la zarzamora, arándano azul y fresa, bayas del interés del presente estudio.

### 1.4.1 Zarzamora

#### 1.4.1.1 Descripción

La zarzamora es una planta que se encuentra de forma silvestre en grandes extensiones de las regiones templadas del mundo. Taxonómicamente, la zarzamora pertenece a la familia de las rosáceas por lo que crece de forma arbustiva, presentando tallos leñosos dotados de espinas. Las hojas tienden a distribuirse de forma imparipinnada, constando de tres a cinco folíolos los cuales son ovados con bordes aserrados, el haz presenta coloración verde intenso brillante, mientras que el envés es blanquecino con pilosidad. Presenta flores de hasta tres centímetros de diámetro, las cuales crecen en racimos al final de las ramas, constan de cinco pétalos variando de blanco a rosado, y cinco

cépalos. La infrutescencia (*Rubus fruticosus*) forma una polidrupa, la cual consta de diversas drupas individuales arracimadas a un eje central (Chávez, 2011).



Figura 1. Morfología de la zarzamora (fuente: Chávez I., 2011)

La zarzamora es una especie que se cosecha en áreas de clima templado o frío y su fruta es utilizada para procesarla en diversos productos como mermelada, licores o incorporar a los atoles, tamales y pulque. En el siglo XVI se utilizaba en Europa con propósitos medicinales, sin embargo, estas empezaron a ser cultivadas en algunas partes de América entre 1850 y 1860. En 1867 se registraron 18 cultivos diferentes, la mayor parte de las cuales fueron selecciones y plantaciones nativas (Galleta y Violette, 1989).

#### 1.4.1.2 Propiedades nutricionales

Las zarzamoras son conocidas por contener altos niveles de compuestos fenólicos, incluyendo antocianinas, flavonoles, ácido clorogénico y las procianidinas (Mikulic-Petkovsek et al., 2017), que tienen una alta actividad biológica y pueden proporcionar beneficios para la salud como antioxidantes dietéticos. Las antocianinas son probablemente el grupo más grande de compuestos fenólicos en la dieta humana, se han utilizado para diversos fines terapéuticos que incluyen el tratamiento de la retinopatía diabética, enfermedad fibroquística, y trastornos de la visión (Koca & Karadeniz, 2009).

La Tabla 1 muestra la composición química de la zarzamora según Talcott (2007).

Tabla 1. Composición química del fruto de zarzamora por cada 100 g (Talcott, 2007)

Vitaminas	Unidad	Cantidad	Minerales	Unidad	Cantidad
A. Ascórbico	mg	21	Calcio	mg	29
Tiamina	mg	0.02	Hierro	mg	0.62
Rivoflavina	mg	0.03	Magnesio	mg	20
Niacina	mg	0.65	Fósforo	mg	22
A. Pantoténico	mg	0.28	Potasio	mg	162
Vitamina B6	mg	0.03	Sodio	mg	1
Folato total	mg	25	Zinc	mg	0.53
Vitamina A	mg	214	Cobre	mg	0.17
$\alpha$ -Tocoferol	mg	1.17	Manganeso	mg	0.65

Las antocianinas también tienen el potencial de servir como agentes protectores de la radiación solar, agentes vasotónicos y agentes quimioprotectores (Koca & Karadeniz, 2009). Además, los frutos se caracterizan por poseer pigmentos como carotenoides y antocianinas que les confieren color, sabor y actividad antioxidante (Ibañez, 2011). La tabla 2 muestra la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos en arándanos azules.

Tabla 2. Actividad antioxidante y compuestos fenólicos de arándanos azules (Koca &amp; Karadeniz, 2009)

	FRAP ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Fenoles totales ( $\text{mg g}^{-1}$ )	TACN ( $\text{mg g}^{-1}$ )
<b>Zarzamora silvestres (n=7)</b>			
Rango	52.88-70.41	2.64-3.79	1.30-1.97
Promedios	59.36 $\pm$ 5.84	3.26 $\pm$ 0.41	1.59 $\pm$ 0.22
<b>Zarzamoras cultivadas</b>			
Arapaho	38.08	2.19	1.15
Batin	35.05	1.73	0.96
Black Satin	39.16	1.76	1.20
Bursa1	38.67	2.10	1.27
Cherokee	40.32	2.34	0.95

#### 1.4.1.3 Producción mundial

En 2005 se cultivaron 20,035 hectáreas en todo el mundo de las cuales 7159 de zarzamora en América del norte (Stirk et al., 2007), Estados Unidos representó el 67% de la superficie cultivada (4818 ha), la segunda más alta del mundo y representó el 20% de la producción mundial (figura 1). La superficie plantada en los Estados Unidos aumentó un 28% entre 1995 y 2005.

Por su parte México representó el 32% de la superficie cultivada en América del Norte en 2005 con 2300 hectáreas. La mayor parte de las zarzadoras se cultivan en el estado de Michoacán, pero también hay parte de la producción en el estado de Jalisco. El tipo predominante de la zarzadora son de la variedad *Brazos* y *Tupy*. La producción mundial proveniente de plantaciones agrícolas en 2007 se estimó en 169,010 Ton., siendo México el primer productor.

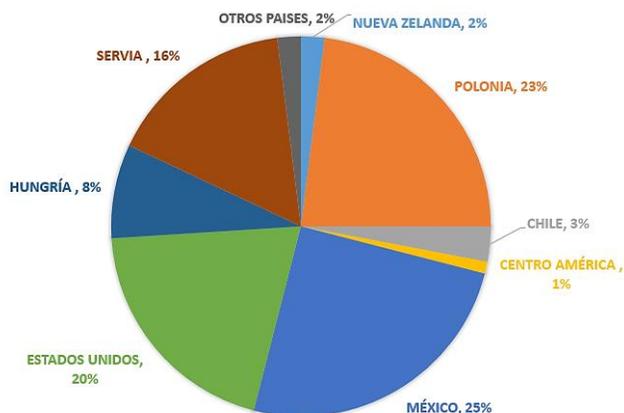


Figura 2. Producción mundial de Zarzadora (Fuente: FAOSTAT, SAGARPA)

#### 1.4.1.4 Producción nacional

La industria de la zarzadora en México como cultivo comercial comienza a mediados de los años ochenta, iniciándose los primeros huertos frutícolas en Morelos y en Michoacán (Ibañez, 2011). La producción ha tenido un importante crecimiento en los últimos quince años, ya que ha pasado de una superficie cercana a 1,200 hectáreas en el año 2000 a una superficie diez veces mayor en el año 2014, de la que el 96% es de riego. En consecuencia el volumen se ha incrementado de 14 mil a 153 mil toneladas en ese periodo. En el año 2014 la superficie sembrada fue de 12,505 hectáreas con una producción de 152,921.52 toneladas de las cuales el 95% fueron producidas por el estado de Michoacán (figura 3) (SIAP-SAGARPA, 2014).

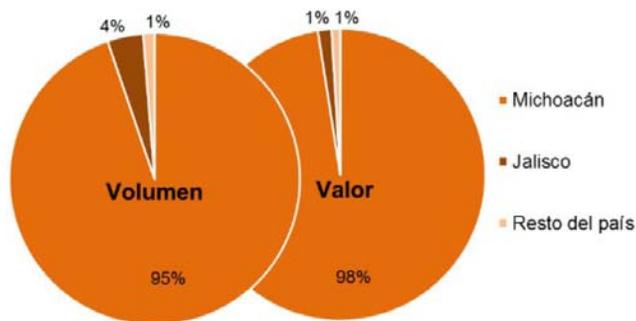


Figura 3. Estados productores de zarzamora (SIAP-SAGARPA, 2014)

### 1.4.2 Fresa

La popularidad y la demanda mundial de fresas (*Fragaria x ananassa*) frescas y procesadas han convertido en uno de los frutos más investigados en el mundo. La calidad de las fresas frescas en función de su composición química y propiedades organolépticas es un área importante de estudio (Alonso-Macías, 2013).

#### 1.4.2.1 Descripción

La fresa es nativa de las regiones templadas de todo el mundo y se cultiva en grandes cantidades, tanto con fines comerciales como por horticultores aficionados. Pertenece al orden: *Rosales*, familia: *Rosaceae* y género: *Fragaria*. Es perenne, es decir, vive más de un año. Sus raíces son fasciculadas; se componen de raíces y raicillas. En condiciones óptimas, la planta puede alcanzar entre dos y tres metros de longitud. La mayor parte de la planta se encuentra en los primeros 25 centímetros. La fresa es la única baya que tiene las semillas en la piel (figura 4) (SAGARPA-2014).

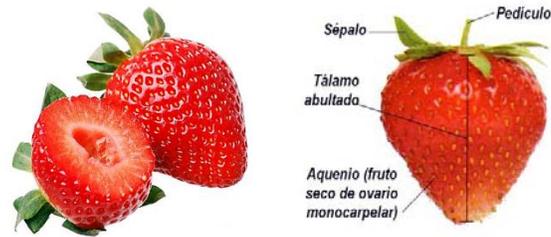


Figura 4. Morfología de la fresa (Fuente: [www.horticulturablog.com](http://www.horticulturablog.com))

Hoy en día, más de 600 diferentes variedades de fresas están en el mundo. Las variedades de fresa son diferentes en forma, color y sabor. Generalmente, una baya más pequeña será de mayor intensidad en el sabor (Alonso-Macías, 2013). La figura 5, muestra los principales tipos de fresas cultivadas alrededor del mundo.

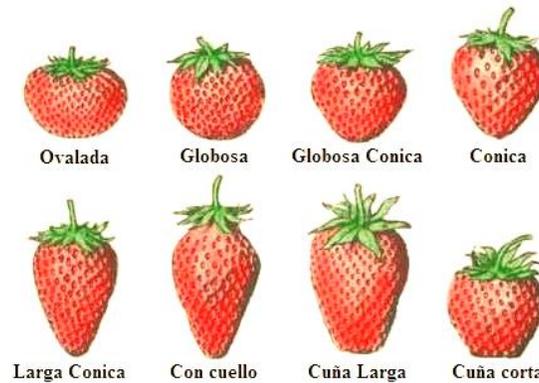


Figura 5. Tipos de fresas según su forma (fuente: Alonso-Macías, 2013)

#### 1.4.2.2 Propiedades nutricionales

En los últimos años, numerosos estudios han demostrado que su amplia variedad de fitoquímicos son bioactivos. Por ejemplo, las antocianinas muestran una amplia gama de actividades biológicas, como actividad antioxidante, anti-inflamatoria, antimicrobiana, anticancerígena, mejora la visión, inducción de la apoptosis y efectos neuroprotectores (Khan et al., 2016; Alonso-Macías, 2013).

La fresa es uno de los frutos más delicados y perecederos debido a que tienen un alto contenido de humedad, una tasa de respiración alta, pérdida de peso y la susceptibilidad al ataque de hongos. Son muy apreciadas debido a sus propiedades sensoriales, en particular los atributos de dulzura y aroma aspectos determinantes en su calidad (De Bruijn, 2014). Son ricas en vitamina C y ácidos fenólicos

que le otorgan propiedades antioxidantes y carácter de fruta desintoxicante. El color rojizo de las fresas se debe a la presencia de antocianinas, ácido clorogénico, ascórbico, pantoténico, salicílico, etc., estos pigmentos poseen también propiedades antioxidantes, los cuales son capaces de prevenir numerosas enfermedades degenerativas, como el cáncer, hipertensión y reduce el riesgo de enfermedad coronarias y enfermedades cerebrovasculares (Huang et al., 2013; Hui et al., 2010).

Particularmente, las antocianinas se consideran como los principales metabolitos secundarios con un valor nutricional potencial. Se ha mostrado que la actividad antioxidante de las fresas se correlaciona directamente con contenido de antocianinas en la fruta. Sin embargo, este contenido se ve afectada por el tipo de cultivo, la madurez, las condiciones de almacenamiento y su tratamiento posterior a la cosecha (Alonso-Macías et al., 2013; Gündüz & Özdemir, 2014).

#### 1.4.2.3 Producción mundial

La producción mundial de fresa estimada en 2012 fue de 5.5 millones de toneladas. Como se observa en la figura 6, los principales contribuyentes fueron: Estados Unidos, México, Turquía, España, Egipto y Corea (FAO, 2013). Actualmente, la tendencia se mantiene sin cambios, posicionando a México como el tercer productor a nivel mundial de fresa con un aporte de 379, 464 toneladas.

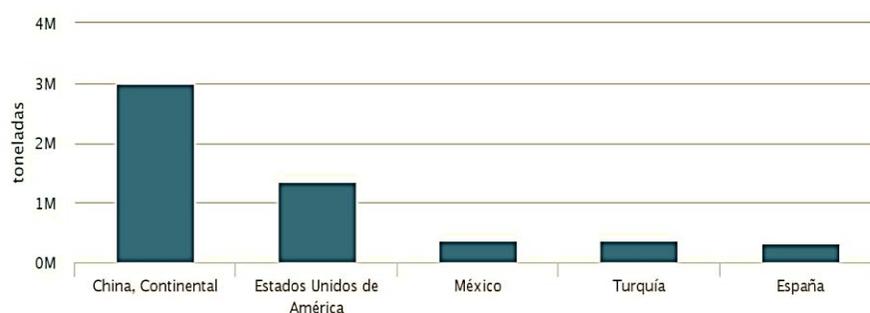


Figura 6. Producción mundial de fresas (FAOSTAT, 2016)

#### 1.4.2.4 Producción nacional

México es el tercer productor de fresa después de Estados Unidos, sin embargo, tiene el segundo mejor rendimiento por hectárea sembrada. Este cultivo genera en el país el 1.1% del valor generado por el sector agrícola, cerca de 4,200 MDP, además de ser un importante producto de exportación (financierarural.gob.mx).

A mediados de los años ochenta, Ensenada, Baja California, surgió como entidad productora de fresa, dada su cercanía con los Estados Unidos de América (EE. UU). En el año 2013, el estado de Michoacán contribuyó con el 54% de la producción nacional mientras que Baja California contribuyó con el 32% y Guanajuato ocupa el tercer lugar en la producción, contribuyendo con 5.3% de la producción ( León et al., 2014).

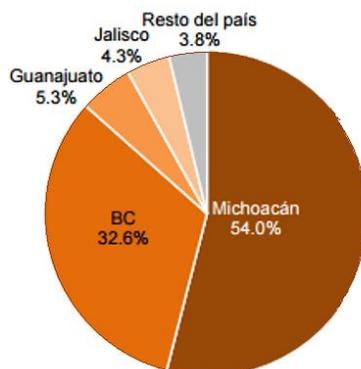


Figura 7. Distribución de la producción de fresa por entidad en 2013 (SIAP-SAGARPA, 2013)

De acuerdo con la SAGARPA en el año 2014, México produjo 458,971.63 toneladas de las cuales 259,190 se cultivaron en Michoacán y 145,178 en Baja California. México normalmente exporta alrededor de 30,000 toneladas por año, la mayor parte de las exportaciones son a los Estados Unidos, Canadá, Japón y Europa (SIAP-SAGARPA, 2016).

#### 1.4.3 Arándano azul

El arándano azul (*Vaccinium corymbosum* L.), es una fruta arbustiva nativa de Norteamérica, pertenece al orden Ericales, de la familia Ericaceae y género *Vaccinium*. Esta planta se originó de

múltiples mezclas entre diferentes especies de *Vaccinium* que dieron origen a una planta tetraploide la cual, luego de sucesivos mejoramientos ha dado origen al *arándano alto* (Pinto, 2007).

Son arbustos que dependiendo de la especie alcanzan alturas que van desde unos pocos centímetros hasta varios metros, sus hojas son simples y caedizas su forma varia de ovalada a lanceolada, se distribuyen en forma alterna a lo largo de la ramilla.

#### 1.4.3.1 Descripción

El fruto es una baya redondeada, de 7 a 9 mm de diámetro, de color negro azulado, cubierta de una pruina azul y con un ribete en lo alto a modo de coronita, su pulpa es de un agradable sabor agridulce, es de color vinoso, y en la parte central contiene diversas semillas (Figura 8).

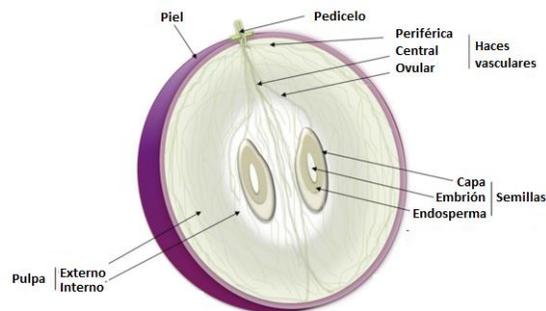


Figura 8. Morfología del arándano azul (fuente: Teixeira, 2013)

Los arándanos azules, salvo la variedad *lowbush* que son rizomatosos, tienen un sistema radicular superficial y fibroso que puede explorar el suelo hasta los 25-30 cm. Existen raíces más profundas que son gruesas y cumplen funciones de sostén. Es una baya de color azul en distintas tonalidades desde el intenso a suave. Su epidermis está recubierta por una cera característica. Esto es importante ya que, junto con la consistencia que posee, hace que la durabilidad post cosecha sea mucho mayor que la de otras bayas, como la frambuesa, la zarzamora y fresa.

### 1.4.3.2 Propiedades nutricionales

Los arándanos azules son frutos muy apreciados por sus características nutricionales. Son una buena fuente de fibra y vitaminas A y C, propiedades antioxidantes y antibióticas. Se ha relacionado su consumo para evitar enfermedades del aparato urinario así como arterioesclerosis y otras enfermedades coronarias y cerebrovasculares. La actividad antioxidante (Tabla 3) de los frutos de arándanos depende de su contenido fitoquímico, siendo representada principalmente por antocianinas, procianidinas, ácido clorogénico y otros compuestos flavonoides (Bunea et al., 2013).

Tabla 3. Actividad antioxidante y compuestos fenólicos de arándanos azules (Koca & Karadeniz, 2009)

	FRAP ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Fenoles totales ( $\text{mg g}^{-1}$ )	TACN ( $\text{mg g}^{-1}$ )
<b>Arándanos azules silvestres (n=7)</b>			
Rango	34.45-57.92	3.08-5.42	0.59-2.94
Promedios	43.97 $\pm$ 8.93	3.95 $\pm$ 0.91	1.50 $\pm$ 0.87
<b>Arándanos azules cultivados</b>			
Jersey	7.41	8.20	0.25
Ivanhoe	12.36	1.40	0.25
Northland	13.69	1.84	0.29
Rekord	7.56	0.77	0.18

El arándano azul también conocido como mirtillo tiene la piel tersa y su pulpa es jugosa y aromática de sabor agridulce. El período de desarrollo del fruto, entre la floración a la maduración de la fruta, es de noventa días para el *arándano alto* y de ciento veinte días aproximadamente para el *ojo de conejo* con variaciones dentro de cada variedad.



Figura 9. Morfología del arándano azul

### 1.4.3.3 Producción mundial

En el contexto internacional, EE.UU. es relevante tanto como país productor, con más del 60% de la producción mundial, así como país consumidor e importador, donde también se encuentra en el primer lugar. En 2014 la producción fue de 339,309 toneladas, entre variedades comerciales *highbush* y silvestres *lowbush*, con un valor comercial de USD 950, 860,000 siendo la segunda baya en importancia económica del país. México en el contexto internacional produjo 10160 toneladas en el año 2014 (SIAP-SAGARPA, 2014).

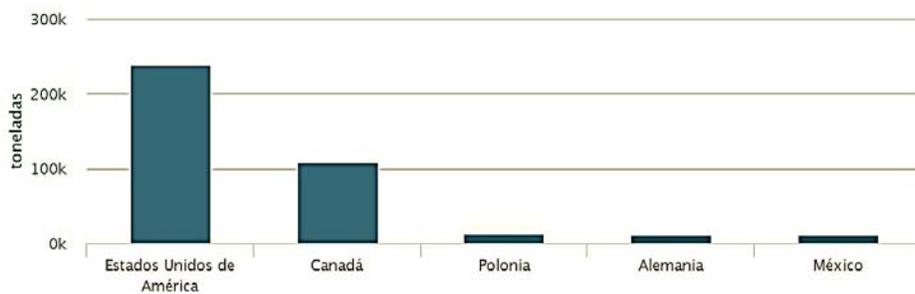


Figura 10. Producción de los cinco principales productores de arándano azul (FAOSTAT, 2014)

### 1.4.3.4 Producción nacional

La superficie cultivada en México (Tabla 4) no es significativa comparada con la de los principales países productores en el mundo, sin embargo, la producción de arándano azul en México es una industria en pleno crecimiento y desarrollo. Se estima que la superficie total plantada es cercana a 1,803 hectáreas concentrada en un 75% en los estados de Jalisco, Colima y Michoacán. En cuanto a la producción, esta alcanzó 18 031 toneladas en 2014, según la Oficina Estatal de Información para el Desarrollo Rural Sustentable (OEIDRUS). El estado que aportó el mayor porcentaje de arándanos en el periodo antes mencionado, fue Jalisco con 7834 toneladas.

Tabla 4. Producción nacional de arándano azul

Estado	Superficie sembrada (Ha)	Producción (Ton)
Baja California	192	2,328.24
Colima	406	4,960.00
Jalisco	835	7,834.07
Michoacán	131	1,131.20
México	11	34.50
Puebla	97	441.10
Sinaloa	97	1,067.00
Sonora	34	15.30

Fuente: SIAP-SAGARPA, 2014

De acuerdo a los datos de producción mundial (FAOSTAT, 2014), México ha experimentado un gran crecimiento en la producción del arándano azul, pasando de 150 toneladas en el 2008 a 18,031 toneladas en el 2014, es decir se ha incrementado más de 100 veces su producción en los últimos 8 años.

### 1.5 Importancia de la conservación de los alimentos

Todos los alimentos están sujetos a cierto deterioro durante el almacenamiento, este puede ser muy rápido, como en el caso de la leche fresca, pescado, aves de corral y carne que se descomponen en cuestión de horas o bien, puede ser muy lento en el caso de los cereales, legumbres y oleaginosas, que se pueden almacenar de forma segura durante un tiempo de 6 a 12 meses o más dependiendo del tipo y condiciones de almacenamiento. Las frutas, verduras y tubérculos son semi-perecederos, en donde el tiempo de conservación puede variar de 1 a 3 semanas o más. El deterioro puede ocurrir en la parte nutricional y organoléptica principalmente. Los cambios también pueden tener lugar en el color, el sabor, la textura o en otros atributos de calidad (Chakraverty & Singh, 2014).

Por esta razón, la conservación de los alimentos es una actividad que se ha realizado desde tiempos inmemorables. El método más común que se ha utilizado es el secado, este método permite conservar los alimentos por periodos de tiempo largos sin necesidad de hacer algún otro tratamiento adicional. El principal objetivo de la deshidratación es la prevención de la aparición de cambios indeseables debido a la actividad de los microorganismos. Este objetivo se alcanza mediante la

reducción de la actividad de agua ( $a_w$ ) por debajo del umbral de la actividad microbiana. La reducción del contenido y la  $a_w$ , también puede tener el efecto beneficioso de reducir otros procesos que afectan la calidad, en particular los debidos a la acción enzimática, al pardeamiento no enzimático, y a las reacciones hidrolíticas (Karel & Lund, 2003).

Más de 10,000 especies de plantas son consumidas alrededor del mundo, sin embargo, sólo cincuenta más o menos son de importancia comercial. Las verduras contribuyen a los seres humanos con los minerales esenciales, vitaminas, fibras dietéticas, proteínas, grasas, almidones, etc. Las fibras dietéticas en los vegetales incluyen la celulosa, hemicelulosa, sustancias pécticas y lignina, que son importantes en la prevención de varias enfermedades. Mientras que los ácidos orgánicos y compuestos volátiles son responsables para el sabor y aroma, clorofila, caroteno y antocianinas en los colores (Shing-Jy & Hsiao-Feng, 2004).

Una de las formas de la conservación de alimentos es el secado, se utiliza para la alimentación, la agricultura, cerámica, química, farmacéutica, industrias textiles de celulosa y papel, minerales, polímeros, etc. El secado de los alimentos, no sólo es un proceso de transferencia de calor y masa, sino también un proceso tecnológico que tiene un efecto significativo en la calidad del producto ya que contribuye a preservar y en ocasiones mejorar las propiedades tecnológicas de los productos (Michailidis & Krokida, 2014; Louka & Allaf 2002).

Los alimentos se secan a partir de su forma natural (frutas, verduras, granos, especias, leche) o después algún proceso (café instantáneo, mezclas para sopas, y suero de leche). El proceso también se utiliza para obtener una forma física deseada (rebanadas, polvos, copos, gránulos, etc.) o la textura y para crear nuevos productos. Hay alimentos que presentan una vida útil corta de 2-3 días, debido a esto, la aplicación de algún tipo de procesamiento post-cosecha es crucial para su conservación y extensión de su vida útil, y el secado es el método más utilizado. El secado contribuye a la obtención del producto en una condición estable y segura mediante la eliminación de agua (baja  $a_w$ ) evitando así el deterioro microbiológico. El contenido de humedad para la mayoría de los alimentos se debe estar por debajo del 50% (b.h.) para asegurar la protección contra los microorganismos. Se consigue una reducción en el crecimiento de microorganismos mejor cuando el contenido de agua de los materiales de alimentos está en el intervalo de 0-15%, mientras que hay químicos, enzimáticos, y reacciones no enzimáticas que son inhibidas sólo cuando el contenido de humedad disminuye por debajo de 5% (Michailidis y Krokida, 2014).

A pesar de que el secado se aprobó inicialmente en la industria alimentaria para la extensión de la vida útil, a finales del siglo veinte, la conservación de los atributos de calidad, que expresan la calidad física, química, microbiana, y nutricional de los productos alimenticios, tales como el color, atractivo visual, forma, sabor, carga microbiana, retención de nutrientes, porosidad, textura, propiedades de rehidratación, actividad del agua, la ausencia de plagas, insectos y otros contaminantes, conservadores, ha adquirido gran importancia para el desarrollo de alimentos secos de alta calidad. Esto hace que la deshidratación de alimentos sea una de las operaciones unitarias más desafiantes en la elaboración de alimentos (Michailidis & Krokida, 2014; Esper & Mühlbauer, 1998).

Según Esper & Mühlbauer (1998) la reducción de las pérdidas de alimentos es particularmente un problema para los pequeños agricultores de los países en desarrollo que producen más del 80% de los alimentos. Puesto que el secado al sol tradicional es un proceso relativamente lento y se pueden producir pérdidas considerables. Además, la calidad del producto se ve afectada debido a la infestación por insectos, reacciones enzimáticas y crecimiento de microorganismos. La tecnología utilizada en los países industrializados para la conservación de alimentos no es ni técnica ni económicamente viable para los pequeños productores.

Por otro lado, numerosas investigaciones han demostrado que el secado solar puede ser un medio eficaz para la conservación de alimentos (Sreekumar et al., 2008; López Vidaña et al., 2013; Sekyere et al., 2016) ya que se protege de la lluvia, el polvo, insectos y animales.

Hoy en día existen algunas limitantes que se deben de superar para que el secado solar sea una tecnología con una amplia difusión. De la variedad de secadores solares que existen, sólo un pequeño número de secadores solares pueden ser utilizados por los agricultores o industrias de pequeña escala en los países en desarrollo. Además todavía hay una falta de conocimiento de cómo procesar frutas, verduras, pescado, etc., en una forma adecuada para asegurar que el producto sea de alta calidad y reducir al mínimo las pérdidas posteriores a la cosecha (Esper & Mühlbauer, 1998).

## **1.6 Selección del caso de estudio**

Las bayas anteriormente descritas (arándano azul, fresa y zarzamora), además de ser ampliamente estudiadas en sus propiedades benéficas para la salud, han mostrado un incremento importante en

la producción nacional y que aumenta año con año. Estas fueron seleccionadas debido a que son las bayas de mayor producción en el país y que debido a su alto contenido de humedad y vida de anaquel corta es necesario conservar usando métodos diferentes a la refrigeración y que sean de bajo consumo energético, como es el caso de los métodos de secado solar.

De acuerdo a lo anterior se estudió el efecto que tienen algunos de los diferentes métodos de secado: secado solar directo (SSD), secado solar indirecto (SSI) y liofilizado (SL) sobre los compuestos fenólicos (antocianinas, fenoles y flavonoides) y la capacidad antioxidante (por los métodos ABTS, DPPH y OH<sup>\*</sup>) de las bayas seleccionadas después del proceso de secado.

Para tener una comprensión del secado, se estudiaron las cinéticas de secado en cada uno de los casos, así como en condiciones controladas de temperatura y velocidad de aire. Adicionalmente se establecieron las propiedades termodinámicas de estas bayas durante el proceso de adsorción y desorción de humedad como el calor isostérico de sorción y la energía libre de Gibbs.

## *CAPÍTULO II. INTERACCIÓN AGUA-ALIMENTO*

---

## **2.1 Introducción**

El objetivo de este capítulo se aborda tópicos en relación con los fundamentos de la interacción agua-matriz alimentaria. Se hace mención a los métodos de conservación de alimentos más utilizados. Así mismo se abordan aspectos teóricos sobre los elementos que intervienen en la termodinámica involucrada en el proceso sorción de humedad, como la  $a_w$  y el efecto de la temperatura sobre esta, el calor isostérico y la energía libre de Gibbs.

## **2.2 Importancia del agua en los alimentos**

El agua tiene propiedades únicas que lo hacen una sustancia vital para la vida en la tierra. La distribución electrónica es responsable de su naturaleza polar y da lugar a enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua. La polaridad de agua le provee la capacidad de disolver más sustancias que cualquier otro líquido, sirviendo así como un medio ideal para la mayoría de las reacciones bioquímicas dentro de la célula. Además, la baja compresibilidad del agua da lugar a la presión de turgencia en las células que afectan a su firmeza y la textura crujiente de los productos frescos que los consumidores prefieren (Damodaran et al., 2007).

Los alimentos son materiales orgánicos, compuestos principalmente de agua, hidratos de carbono, grasas y otros compuestos orgánicos tales como proteínas, vitaminas, colores, sabores, etc., y algunos minerales, todo lo anterior se encuentran en diversas proporciones. Los seres humanos y los animales consumen alimentos, ya sea sin procesar, procesado, o en fórmula para el crecimiento y la salud (Chakraverty & Singh, 2014) y el agua contenida dentro de un alimento determina el grado de interacción con este desde el punto de vista microbiológico.

### **2.2.1 Contenido de humedad**

El contenido de agua de los productos vegetales tiene efectos importantes en su calidad postcosecha y vida de anaquel. Por un lado están los cereales y semillas de cultivos, que deben mantenerse en condiciones relativamente secas para conservarse con un contenido de humedad bajo (<14% b.h.) ya

que el almacenamiento en ambientes húmedos promueve la germinación y la respiración del alimento. Por otro lado, los productos frescos están compuestas principalmente de agua (generalmente 90-95% b.h.). Pequeñas cantidades de pérdida de agua (<1%) pueden causar cambios fisiológicos que producen impactos negativos en la calidad. La pérdida de agua conduce a reducciones en la calidad del aspecto (marchitamiento, encogimiento, desarrollo acelerado de las lesiones, etc.), calidad de textura (pérdida de nitidez, pérdida de firmeza etc.), e incluso la calidad nutricional (pérdida de vitaminas A y C). (Damodaran et al., 2007).

El contenido de humedad de un alimento, para propósitos generales, se expresa normalmente como el porcentaje de humedad en el material alimenticio. Matemáticamente, esto es la relación de la masa de agua contenida en la muestra de alimento sobre la masa total de muestra de alimento que contiene la humedad, expresado como base húmeda.

$$X_{w,bh} = \frac{m_{agua}}{m_{masa\ total}} \quad (1)$$

Otra forma de expresar el contenido de humedad es en base seca (ecuación 2) y es la más utilizada en la industria alimentaria.

$$X_{w,bs} = \frac{m_{agua}}{m_{materia\ seca}} \quad (2)$$

Estas dos formas diferentes para expresar el contenido de humedad en una muestra de alimento, se conoce como contenido de humedad en *base húmeda* (b.h.) y en *base seca* (b.s.), ecuación 1 y 2 respectivamente.

### 2.3 Métodos de conservación de alimentos

En la búsqueda de obtener el mejor método de conservación, se han desarrollado diferentes técnicas de acuerdo al alimento en cuestión o al gusto del consumidor. Existen diferentes tipos de conservación y que se pueden clasificar de una forma general en: métodos de conservación térmicos (por frío o por calor) químicos (aditivos y conservadores) o bioquímicos.

### 2.3.1 Conservación por frío

Las bajas temperaturas no son letales para las bacterias y otros microorganismos. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 10 °C su crecimiento es lento. Consecuentemente, tanto su crecimiento y multiplicación están siendo retardado por la reducción de la temperatura y pueden ser suspendidos si casi toda el agua de los alimentos se congela. Los microorganismos psicrótrofos crecen a temperaturas por debajo de 0 °C, sin embargo, no toda el agua de los alimentos se congela, incluso a -10 °C a causa de la depresión del punto de congelación debido a la presencia de sales disueltas, azúcares, y otros. Las reacciones químicas y enzimáticas son responsables de la degradación de color, sabor, vitaminas y nutrientes. Por lo tanto, el retraso de la actividad microbiana debido al descenso de temperatura es el principio básico detrás de la refrigeración y la preservación de la congelación.

La congelación es el principio de la liofilización, la cual consiste en congelar una sustancia a una temperatura tal a la que el agua y los sólidos están completamente cristalizados, o bien, los sólidos amorfos y agua permanecen en el estado mecánicamente sólido (Oetjen, 2004). Este proceso se considera como el proceso de referencia para la fabricación de productos deshidratados de alta calidad; implica una congelación preliminar de los productos seguida de someterlos a una presión baja (<300 Pa) con un suministro de calor suficiente para sublimar hielo (2.8 KJ por gramo de hielo) (Alonzo-Macías, 2013).

En varios estudios reportan que los frutos liofilizados conservan en mayor proporción su características físico-químicas (Garau et al., 2007). Por otro lado Lou et al., (2015) ha encontrado cuatro veces más flavonoides en frutos liofilizados que en los frescos. Hung & Duy (2012) muestran que el total de fenoles y flavonoides contenidos en los vegetales como zanahoria, tomate, remolacha roja y berenjena, fueron significativamente más altos por el método de liofilización que el método de secado por calor convencional.

Esta operación ofrece un fruto de alta calidad nutricional, textura, sabor, color y un producto con alta porosidad lo que ayuda a explicar la capacidad de la fruta liofilizada para rehidratarse en mayor proporción que en otros métodos de secado.

### **2.3.2 Conservación por calor**

Así como las bajas temperaturas, el tratamiento de alimentos por altas temperaturas puede ayudar a conservarlos. El escaldado es uno de estos métodos y consiste en sumergir el alimento en agua hirviendo (~95 °C) por un tiempo no mayor a 2 minutos con el fin de inactivar las enzimas y su actividad y de esta manera retardar la descomposición. Al inactivar dos de las enzimas más resistentes al calor (la catalasa y la peroxidasa) se considera que el proceso es ideal y óptimo para evitar el reblandecimiento excesivo (Chakraverty & Singh, 2014).

La pasteurización consiste en la aplicación de calor durante un tiempo determinado (que variará en función del alimento) a una temperatura entre 72 y 89°C y enfriándolo súbitamente, sometiendo a los microorganismos a un choque térmico, que los inactiva como consecuencia del cambio repentino de temperatura.

En la esterilización el alimento es sometido a una temperatura de 115 °C, eliminando las bacterias y levaduras. La desventaja es que a estas temperaturas se puede perder una gran cantidad de propiedades organolépticas y de nutrientes dependiendo de la duración del tratamiento.

### **2.3.3 Secado**

El secado es uno de los procesos más utilizados para la conservación de alimentos, debido a que después de procesarlos son relativamente estables a temperatura ambiente y no se requiere un proceso adicional para el almacenamiento. Un alimento con un contenido de humedad alto, puede desarrollar una mayor población de microbios debido a la  $a_w$  en el entorno inmediato. Generalmente a temperatura ambiente, la mayoría de las bacterias necesitan una  $a_w$  en el intervalo de 0.9 a 1.0. Sin embargo, algunas levaduras y mohos pueden crecer lentamente, incluso a una baja  $a_w$  (0.65). En general, las bacterias y levaduras necesitan más humedad que los mohos. El envejecimiento del pan y algunas frutas secas se deben, en gran medida, al crecimiento de mohos. En muchas reacciones enzimáticas de naturaleza hidrolítica, el agua se requiere esencialmente como un reactivo. Por otra parte, todas las reacciones químicas en los alimentos son retardadas cuando los componentes pierden movilidad.

La duración del secado depende de la naturaleza del producto, el método de secado o técnica aplicada y las condiciones de operación. El secado es una operación unitaria con una gran demanda de energía. Se ha estimado que aproximadamente el 12% de la energía total utilizada en sectores industriales en todo el mundo es utilizada en el secado de alimentos (Panagiotis A, 2014). El secado de los materiales alimenticios no es sólo un proceso de transferencia de calor y masa, sino también un proceso tecnológico que tiene un efecto significativo en la calidad del producto, además de ser utilizado para minimizar las pérdidas durante el periodo de cosecha y para reducir los costos de transporte (Bórquez et al.,1999).

La fuerza impulsora del secado es el gradiente de la presión parcial de vapor de agua entre la superficie del producto y el medio ambiente externo. La evaporación del agua en la superficie del alimento depende de la temperatura y la humedad relativa del entorno. La presión parcial de agua en el medio ambiente depende de las características del aire como son: velocidad, temperatura y humedad relativa (Téllez C., 2013). En la mayoría de los países en desarrollo, el uso de combustibles fósiles para el secado de productos agrícolas no ha sido factible en la práctica debido a los costos inaccesibles a la mayoría de los agricultores (Okoro & Madueme, 2004). Por otro lado, el secado tradicional o a cielo abierto es practicado a gran escala en las zonas rurales de los países en desarrollo a pesar de altas pérdidas de productos debido a diversos factores, como: el secado inadecuado, crecimiento de hongos, contaminación por polvo, invasión de insectos, aves y roedores, etc.

El uso adecuado los secadores solares pueden proporcionar una alternativa conveniente y necesaria para el secado de algunos de los productos agrícolas en los países en desarrollo (Purohit et. al., 2006). Existen numerosos métodos o procesos para secar alimentos los cuales pueden ser evaluados en la eficiencia energética, tiempo de secado, calidad del producto obtenido, etc., dependiendo de las necesidades del mercado (Chen & Mujumdar, 2008). Se requiere a menudo un equilibrio entre estos factores para lograr el objetivo económico de los procedimientos de diseño, desempeño y fabricación.

## **2.4 Rehidratación de alimentos**

El agua en los alimentos ayuda a mantener su frescura, sabor, textura y color. Algunos alimentos deshidratados enteros, en trozos o pulverizados, deben ser rehidratados para su consumo o uso

posterior en diferentes procesos. Es por ello que el estudio de la transferencia de materia ocurrida durante el fenómeno de rehidratación es importante. (Marín et al., 2006).

Sin embargo, las condiciones de secado y los cambios fisicoquímicos que se producen durante el proceso de rehidratación pueden afectar a la calidad de las propiedades productos rehidratados. Específicamente, el método de secado y las condiciones del proceso pueden afectar el color, la textura, la densidad, porosidad, y características de sorción de los materiales rehidratadas. Por lo tanto, el material fresco puede terminar como un producto completamente diferente del original, dependiendo de la el tipo de método y las condiciones de secado aplicado. La rehidratación puede considerarse como una medida indirecta de la lesión al material causada por el secado y por los pretratamientos (Krokida & Philippopoulos, 2005), por lo que es importante tener en cuenta que la rehidratación no es el proceso inverso a la deshidratación o secado.

#### **2.4.1 Importancia de la rehidratación**

Una medida de la calidad del producto deshidratado es el tiempo de rehidratación o la capacidad de rehidratación, siendo los alimentos deshidratados en condiciones óptimas, los que se deterioran menos y se rehidratan de forma normal. Los alimentos deshidratados deben en lo posible rehidratarse lo más rápido posible y mostrar las mismas características estructurales y químicas del alimento fresco así como sus propiedades nutricionales y sensoriales. En el caso de los vegetales, existen pérdidas por difusión de sólidos: vitaminas, azúcares, aminoácidos, minerales; adicionalmente una cantidad importante de sólidos solubles puede migrar a la solución durante la rehidratación, afectando la calidad nutricional del producto y su capacidad de imbibición de agua (Marín et al., 2006). La liofilización retiene la alta calidad de los alimentos y bioproductos incluyendo, los nutrientes, el sabor y alta capacidad de rehidratación (Harnkarnsujarit et al., 2016).

Dentro de los medios de rehidratación más utilizados en alimentos se encuentran, la inmersión en agua como la más simple, en soluciones azucaradas (glucosa, sacarosa, trehalosa), leche, yogur, jugos de frutas y verduras, entre otras, donde los períodos de inmersión deben ser breves ayudando a conseguir un producto de características similares al producto fresco. En cuanto a la transferencia de materia ocurrida durante la rehidratación, se puede mencionar que el agua (o solución hidratante) es absorbida más rápidamente al inicio del proceso y luego disminuye gradualmente la adsorción

hasta que el contenido de humedad alcanza un equilibrio, es decir, que todos los espacios inter o intracelulares queden saturados con agua o con solución hidratante. De esta manera la adsorción de agua por parte de los tejidos del alimento deshidratado aumenta sucesivamente el volumen del mismo, junto con una salida de los sólidos desde el interior de estos tejidos (Marín et al., 2006).

Durante el fenómeno de la rehidratación existen tres procesos simultáneos: a) la adsorción de agua dentro del material deshidratado, b) la lixiviación de solutos y c) el hinchamiento del material (Harnkarnsujarit et al., 2016), donde el cambio de volumen del producto deshidratado es proporcional a las cantidad de agua absorbida, aumentado su tamaño y volumen inicial. Las variables operacionales del secado (temperatura, velocidad de aire, humedad relativa y tiempo) afectan significativamente la calidad final del producto rehidratado, por lo que es común utilizar índices numéricos para observar este efecto, entre estos indicadores destacan la capacidad de rehidratación y la capacidad de retención de agua que tienen que ver con la estructura, el tejido y la capacidad de mantener el agua absorbida por el alimento. Estos índices pueden disminuir o aumentar, ya sea por una desnaturalización y/o agregación de proteínas bajo el efecto calor, concentración de sales, desorción de agua, destrucción de pectinas y membranas celulares (Marín et al., 2006).

## 2.5 Termodinámica del sistema alimento-agua

### 2.5.1. Fugacidad

Los alimentos en su mayoría son sistemas multifase, siendo el agua uno de los principales componentes. Un sistema alimentario se puede caracterizar bajo ciertas condiciones, siendo la temperatura, la más común. La *actividad* es un concepto termodinámico introducido por Lewis y Randall en 1961 (Ecuación 3). Ellos lo definieron como : *La actividad es, a una temperatura dada, la relación de la fugacidad,  $f$ , de una sustancia su fugacidad,  $f_0$ , en ciertas condiciones establecidas*" (Barbosa-Cánovas 2007), expresado como:

$$a = \left( \frac{f}{f_0} \right)_T \quad (3)$$

La fugacidad es una medida de la tendencia de escape de una sustancia. Puede ser sustituido por la presión de vapor,  $p$ , siempre que el vapor se comporte como un gas ideal, y este valor se caracteriza

bajo algún conjunto bien definido de condiciones que se elige su uso como una referencia (Barbosa-Cánovas 2007). Si se sustituye la fugacidad por la presión de vapor de equilibrio en el sistema, el error asociado con este cálculo es menor de 0.1% por lo que esta sustitución es común en el área de las ciencias de los alimentos (Damodaran et al., 2007).

Scott (1953, 1957) en sus experimentos identificó una medida útil de la influencia de agua sobre las propiedades de un sistema. Concluyó que medidas como el contenido de agua no podían relacionarse directamente con la energía y los estados de equilibrio del sistema. En consecuencia, sugirió la utilización del concepto de la *actividad de agua* ( $a_w$ ). Posteriormente se demostró que el contenido de humedad en equilibrio podía ser relacionado con otras propiedades del sistema, como la estabilidad microbiana y otros fenómenos biológicos que se relacionan con la calidad de los alimentos.

### 2.5.2 Actividad de agua

La  $a_w$  es una medida indirecta de la cantidad de agua que está disponible para las interacciones de hidratación, crecimiento microbiano, química y reacciones enzimáticas. Cuando el agua interactúa con solutos no está totalmente disponible para estas interacciones. La  $a_w$  es una propiedad de equilibrio de un sistema en cualquier fase que contiene agua, y se define como una relación de presión de vapor de este sistema sobre la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura. Esto significa que  $a_w$  es igual a la humedad relativa en equilibrio (*HRE*) cuando se expresa como una fracción de 100. Por lo tanto, un valor de  $a_w$  de 1 indica que 100% del agua está disponible, por el contrario si se tiene un valor de 0, indica que no hay agua disponible para el crecimiento microbiano, reacciones químicas o enzimáticas (Chen y Mujumdar, 2009).

#### 2.5.2.1 Importancia de la actividad de agua

La  $a_w$  es un parámetro importante utilizado en la evaluación de la estabilidad y la vida de anaquel de los alimentos. Aunque la  $a_w$  es un parámetro que se da en el equilibrio en lugar de una propiedad cinética de un sistema. Este es uno de los parámetros clave en los modelos matemáticos que representan las isotermas de sorción. Muchos cambios físicos deseados y no deseados en polvos

alimenticios y farmacéuticos amorfos, tales como la pegajosidad, el apelmazamiento, la aglomeración y la cristalización se pueden correlacionar con la  $a_w$  del sistema a través de la temperatura de transición vítrea. Puesto que la temperatura de transición vítrea también se puede expresar como una función de  $a_w$ , todos estos fenómenos pueden explicarse mejor mediante el uso de  $a_w$  más que el contenido de humedad (Chen & Mujumdar, 2009).

De acuerdo a la figura 11 los procesos biológicos que son más dañinos para los alimentos se llevan a cabo en  $a_w$  entre 0.90 y 1.0. De forma general la temperatura limita el crecimiento de algunos microorganismos, sin embargo, hay algunos valores de  $a_w$  críticos que se aplican a un número de microorganismos presentes en varios alimentos (Barbosa-Cánovas et al., 2007). La composición del alimento también es una propiedad que hay que considerar en cuanto a la  $a_w$  se refiere debido a que los alimentos con altos contenidos en aceite pueden tener características hidrofóbicas, por otro lado, en general, la mayoría de los alimentos son hidrofílicos.

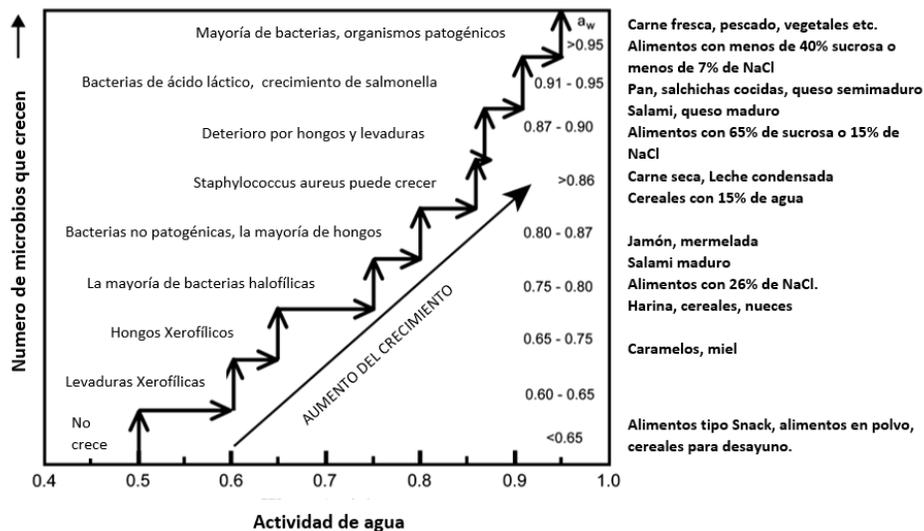


Figura 11. Relación de la actividad de agua con diversos procesos biológicos (Fuente: Barbosa-Cánovas, 2007)

Aunque factores como la temperatura, el pH, la presión osmótica entre otros pueden influir en la vida útil de los alimentos, la  $a_w$  influye en mayor medida en la vida útil. Por ejemplo, las bacterias de descomposición se inhiben por debajo de una  $a_w$  de 0.91 y la mayoría de los mohos se inhiben con una  $a_w$  inferior a 0.80. Por otra parte, la  $a_w$  puede tener un impacto importante en el color, el sabor y el aroma de los alimentos. En cuanto al procesamiento de alimentos este es un parámetro de equilibrio y por lo tanto tiene que ser determinado (Chen & Mujumdar, 2009).

### 2.5.3 Isotermas de sorción

La isoterma de sorción de agua (o de alguna otra sustancia), relaciona a una temperatura constante, el contenido de humedad de equilibrio ( $\text{g H}_2\text{O} / \text{g sólido seco}$ ) de un alimento y el ambiente que rodea al alimento (Martínez N., 1999). Se da por hecho, que cuando se alcanza el equilibrio termodinámico, la actividad del agua es equivalente a la humedad relativa del aire que rodea al material alimentario a una temperatura determinada. Por lo que la actividad del agua se puede expresar también como humedad relativa en equilibrio.

La relación de equilibrio entre un componente presente entre un sólido y una fase gaseosa puede ser representado por varios tipos de curvas. Estos incluyen isotermas, isobaras, y bioisósteros (curvas que representan el equilibrio a temperatura constante, la presión constante y el contenido de agua constante, respectivamente). Las isotermas de sorción representan las relaciones entre tres variables involucradas; la presión parcial del agua en la fase gas, contenido de agua, y la temperatura (Karel & Lund, 2003).

Una parte significativa de los materiales contiene una gran cantidad de capilares, microporos, macroporos, células y micelas de varias dimensiones y formas. Las propiedades de unión de moléculas de agua a los materiales son afectadas por la acumulación de la humedad en el interior. Los cambios en el contenido de humedad del material se deben a las condiciones ( $P_v$  y  $T$ ) que prevalecen en la superficie del material. Después de un tiempo considerable con condiciones de estado estacionario, el equilibrio de la difusión de la humedad interna se realiza hasta que se alcance el contenido de humedad de equilibrio. En un estado de equilibrio existe una distribución de la humedad interna constante. Aunque en teoría se necesita un tiempo infinito para alcanzar el equilibrio, también puede ser alcanzada por una serie de procedimientos y métodos con un tiempo finito (Molnár, 2006).

Una isoterma de adsorción es aquella que describe el proceso mediante el cual un material seco adsorbe humedad del medio ambiente a determinada temperatura y humedad relativa, mientras que una isoterma de desorción, indica el comportamiento de un material húmedo cuando este cede humedad al medio ambiente a cierta temperatura y humedad relativa.

En general la dependencia de la temperatura y de la presión de vapor de agua sigue la ecuación de Clausius-Clapeyron (Labuza 1968) y suponiendo que no hay otras propiedades que cambian en los alimentos, la  $a_w$  aplica para una sola temperatura y aumenta con la temperatura y viceversa (Barbosa-

Cánovas, 2007). Esta dependencia de temperatura es un factor determinante en la estabilidad de los alimentos durante el almacenamiento, es decir, a bajas de temperatura se puede asegurar la estabilidad microbiológica, mientras que a altas temperaturas la  $a_w$  puede elevarse significativamente, promoviendo el crecimiento de moho y bacterias.

### **2.5.3.1 Tipos de isothermas**

La relación entre la cantidad adsorbida (equivalente al contenido de humedad) de varios gases, tales como oxígeno, nitrógeno y vapor de agua como una función de su coeficiente de actividad (equivalente a la  $a_w$ ) y el material en cuestión, fue ilustrado por Brunauer et al. (1940). El agua puede ser adsorbida en la superficie del alimento tanto química (quimisorción) como físicamente (fisorción). Brunauer et al. (1940) describe cinco tipos de isothermas (figura 12), dependiendo de la forma de la curva se puede inferir acerca de la distribución de poros del material y/o de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, clasificándose de la siguiente manera (Cortés, 2009):

Tipo I: es conocida como isoterma de Langmuir, obtenida mediante la adsorción mono-molecular de gas por sólidos porosos dentro de un volumen finito de los poros, observada en materiales microporosos.

Tipo II: Materiales no porosos o macroporosos. Representa una adsorción en monocapa o multicapa sin restricciones. El punto B indica el valor de la presión relativa donde la adsorción por monocapa ha culminado e inicia la adsorción en multicapa.

Tipo III: Este tipo de isoterma se presenta en materiales no porosos o macroporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Conocida como la isoterma de Flory-Huggins, representa la adsorción de un plastificante como glicerol, por ejemplo, por encima de la temperatura de transición vítrea (una pendiente baja) debido a las interacciones débiles entre la pareja adsorbtiva.

Tipo IV: La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en sólidos mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

Tipo V: Se presenta en materiales mesoporosos debido a la presencia de histéresis en el proceso. Existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Esta isoterma es muy poco frecuente.

Cabe mencionar que los Tipos de isotermas II y III son las más comunes encontradas en los alimentos (Mathlouthi & Roge, 2003).

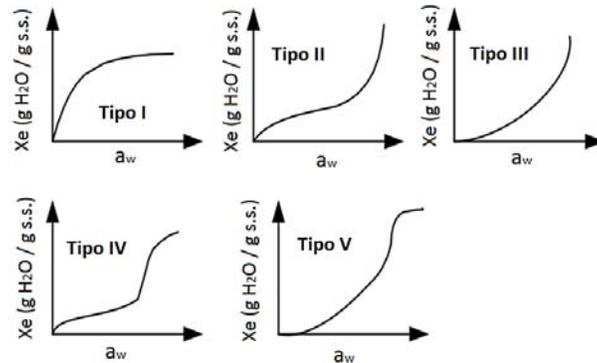


Figura 12. Formas generales de isotermas de sorción en sistemas alimentarios (fuente: Chen & Mujumdar, 2009)

### 2.5.3.2 Histéresis

Es necesario distinguir la humedad de equilibrio de adsorción y la humedad de equilibrio de desorción. La temperatura no es la única variable que puede afectar la cantidad de agua adsorbida en una muestra de alimento a una a<sub>w</sub> determinada. El contenido de agua, para muchos alimentos, podría ser más alta cuando la a<sub>w</sub> es determinada por el proceso de desorción por un material húmedo que por la ruta de adsorción de agua por un material seco (Troller & Christian, 1978; Chen & Mujumdar, 2009). Generalmente el comportamiento de un material es distinto ante la adsorción y la desorción. Como se mencionó anteriormente, la diferencia entre los caminos que sigue el fenómeno de sorción de agua en la superficie del material se denomina histéresis.

Aunque los materiales se pueden aproximar al contenido de humedad de equilibrio, ya sea por adsorción de humedad (adsorción) o por secado (desorción), el valor de la presión de vapor de equilibrio depende en general, para los materiales de tipo capilar-poroso, de la dirección de la aproximación del contenido de humedad de equilibrio (Molnár, 2006). Este fenómeno se conoce como la histéresis de sorción.

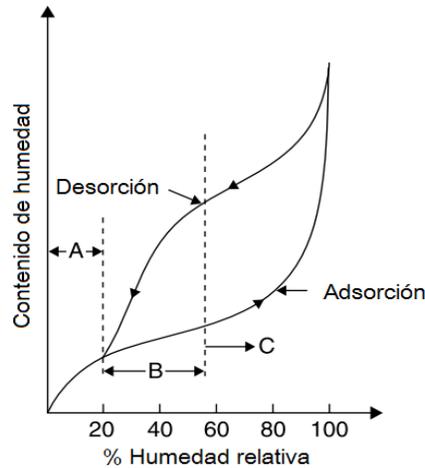


Figura 13. Histéresis en Isotermas de sorción (Heldman & Lund, 2007)

Una isoterma puede dividirse en tres regiones, según la figura 13. El agua en la región A representa el agua fuertemente unida con una entalpía de vaporización considerablemente alta con respecto al agua pura. Estas primeras moléculas son adsorbidas en grupos polares de componentes de los alimentos (proteínas y polisacáridos) que son hidrofílicos e incluyen el agua estructural (puentes de hidrógeno). La cantidad de agua que forma la monocapa de agua en la superficie se utiliza para la interpretación de los parámetros de ajuste asociados a los modelos que se utilizan para describir los fenómenos de sorción. El agua en estas regiones no se congela y no está disponible para las reacciones químicas o actúa como un plastificante. En la región B, las moléculas de agua se unen con menos firmeza que la primera capa. La entalpía de vaporización es poco mayor que el agua pura. Esta agua está disponible como un disolvente para los solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. Esta clase de agua de constitución puede ser considerada como la transición continua del agua ligada hacia el agua libre. Las propiedades del agua en la región C son bastante similares a las de agua pura. El agua, también conocida como agua libre, se puede mantener en huecos, grietas, capilares, y es débilmente ligada al material alimenticio (Heldman & Lund, 2007).

Se han propuesto varias teorías para explicar el fenómeno de histéresis, sin embargo, ninguna predicción cualitativa está disponible en la literatura. En general, las teorías para la interpretación de la histéresis se basan en la condensación capilar de sólidos porosos, cambios de fase de sólidos no porosos o cambios estructurales de los sólidos no rígidos (Barbosa-Cánovas 2007).

2.5.3.3 Modelos matemáticos que describen las isotermas

Existen diferentes modelos matemáticos que describen el comportamiento de un material cuando es sometido al proceso de adsorción. La mayoría de ellos son empíricos, sin embargo, existen también modelos con base teórica y los parámetros que constituyen la ecuación tienen un significado que se relaciona con el contenido de humedad y la energía que se requiere para eliminar el agua de la superficie, como el modelo de GAB.

La tabla 5 muestra los modelos más populares utilizados en la descripción de las isotermas de sorción y que se usaron en el presente estudio.

Tabla 5. Modelos matemáticos utilizados para representar isotermas

Modelo	Expresión matemática
Oswin, 1946	$X = a(A_w/1 - A_w)^b$
Peleg, 1993	$X = (k_{1p}A_w^{n_1}) + (k_{2p}A_w^{n_2})$
Lewicki, 2000	$X = a(1/A_w - 1)^{b-1}$
GAB (Van der Berg and Bruin, 1981)	$X = \frac{(\alpha X_m k A_w)}{(1 - k A_w) (1 + (\alpha - 1) k A_w)}$

2.5.4 Efecto de la temperatura sobre la actividad de agua

El cambio de la actividad del agua por la variación de la temperatura se debe al aumento de la movilidad de agua, la disociación de agua o aumento de la solubilidad del soluto en agua (Labuza et al., 1985; Figura & Teixeira, 2007). Debido a la naturaleza de la unión del agua, para el mismo contenido de humedad, la  $a_w$  es mayor a una mayor temperatura). En general, la dependencia de la temperatura y la  $a_w$  siguen la ecuación de Clausius-Clapeyron (Chen & Mujumdar, 2009; Labuza, 1968; Barbosa-Cánovas, 2007).

$$\ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} = \frac{Q_s}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \tag{4}$$

Donde  $a_{w1}$  y  $a_{w2}$  es la actividad de agua a temperatura (K)  $T_1$  y  $T_2$ , y  $Q_s$  (J mol<sup>-1</sup>) es el calor de sorción (como función del contenido de humedad).

El calor de sorción, es la energía necesaria para la eliminación del agua de la superficie del alimento. Estos valores no se encuentran en tablas para diferentes alimentos. Por lo tanto, para predecir la  $a_w$  de un alimento a cualquier temperatura dada, las isothermas de sorción de humedad deben determinarse para al menos dos temperaturas (Barbosa-Cánovas, 2007). En general, el efecto de la temperatura (figura 14) en el aumento de la  $a_w$  a un contenido de humedad constante es mayor a actividades de agua bajas.

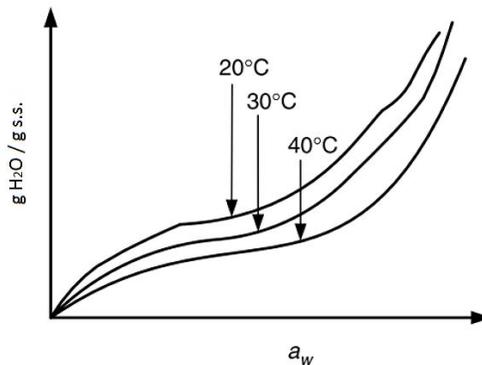


Figura 14. Efecto de la temperatura en la isoterma de sorción (fuente: Chen & Mujumdar, 2009)

La  $a_w$  se aplica a una sola temperatura, y se ha observado en muchas investigaciones que esta disminuye con la disminución de la temperatura y viceversa (Aguerre et al., 1986). Esta dependencia de la temperatura en el contenido de agua constante puede ser un factor significativo en la estabilidad de almacenamiento de, por ejemplo, los alimentos con alto contenido de almidón. A baja temperatura, la  $a_w$  puede ser lo suficientemente baja como para mantener el producto seguro microbiológicamente. Un aumento de la temperatura puede dar lugar a un aumento bastante significativo en  $a_w$  a un contenido de humedad constante. (Barbosa-Cánovas, 2007), sobre todo a bajo contenido de humedad.

Determinar el efecto de la temperatura sobre la cantidad de agua adsorbida por matrices de alimentos es importante porque el alimento está expuesto a no sólo la humedad ambiental, sino también un intervalo de temperatura específico durante su almacenamiento, procesamiento y transporte, que puede causar cambios fisicoquímicos y microbiológicos que puede afectar a la calidad (López-Vidaña et al., 2016).

### 2.5.5 Calor isostérico de sorción

El calor isostérico de sorción ( $q_{st}$ ), se define como el calor total de sorción ( $q_s$ ) en el alimento menos el calor de vaporización del agua a la temperatura del sistema ( $T$ ). Convencionalmente,  $q_{st}$  es una cantidad positiva cuando se genera el calor durante la adsorción, y negativa cuando el calor es absorbido durante la desorción. El calor de adsorción es una medida de la energía liberada en la sorción, y el calor de desorción es la energía requerida para romper las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de vapor de agua y la superficie del adsorbente (Al-Muhtaseb et al., 2002).

El calor isostérico de sorción en los alimentos es de interés práctico en las operaciones de secado, la manipulación, el almacenamiento y el procesamiento. Es una función de la temperatura y contenido de humedad, es decir, el valor varía durante todo el proceso de secado (Ciro et al., 2008). Cuanto menor contenido de humedad que hay en el alimento el calor isostérico es mayor.

El calor de sorción se considera como indicativo de las fuerzas de atracción intermoleculares entre los sitios de sorción y vapor de agua. Se ha observado que el calor isostérico de desorción es mayor que el calor de adsorción correspondiente. Esto es debido a las modificaciones estructurales que tienen lugar durante la desorción (Al-Muhtaseb et al., 2002). El calor isostérico neto de sorción o entalpía diferencial muestra la energía necesaria para eliminar la humedad de material alimenticio (la fuerza de unión agua-sólido) tiene un uso práctico en los cálculos de deshidratación y el modelado de la energía (Ciro et al., 2008; Rizvi, 2005).

### 2.5.6 Energía libre de Gibbs

Basándose en las analogías entre los procesos de adsorción y condensación, la relación entre el potencial de adsorción y la presión ambiente se infiere a través de los cambios de energía libre de Gibbs en base a la teoría de Polanyi (Polanyi, 1916). Esta relación (Ecuación 5) asume que el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida sea idéntico a la fase condensada; por lo tanto, también es conocida como la aproximación de condensación.

$$\Delta G = \bar{R}T \ln\left(\frac{P}{P_s}\right) = -A \quad (5)$$

donde  $P_s$  es la presión de saturación a la temperatura dada,  $P$  es la presión de equilibrio del agua,  $A$  es el trabajo molar de sorción, que es una función de la temperatura, saturación y presión de equilibrio y  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs.

El cambio en la energía libre durante el intercambio de humedad entre el producto y el entorno es la energía necesaria para transferir moléculas de agua desde el estado de vapor a una superficie sólida o desde una superficie sólida para el estado vapor. Se puede considerar una medida del trabajo realizado por el sistema para llevar a cabo el proceso de adsorción o desorción (Téllez, 2013).

## *CAPÍTULO III. SECADO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE*

---

### 3.1 Introducción

Aspectos teóricos sobre el proceso de secado y los fenómenos involucrados, el secado solar y la definición de antioxidantes son abordados en el presente capítulo. Se muestran aspectos de transferencia de calor y de masa que gobiernan el secado. El secado solar y la clasificación de los secadores solares es presentada y finalmente se aborda el tema de los antioxidantes y se describen algunos de los métodos de evaluación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante más sobresalientes a nivel internacional.

### 3.2 Fundamentos del proceso de secado

#### 3.2.1 Transferencia de masa de calor

En el proceso de secado la fuerza impulsora de este proceso es el gradiente de la presión parcial de vapor de agua entre la superficie del producto y el medio ambiente externo. La evaporación del agua en la superficie depende de la temperatura y la  $a_w$  en la superficie del material. La presión parcial de agua en el medio ambiente depende, en el caso del aire como fluido de transferencia de calor, de las características del aire, como son: velocidad, temperatura y humedad relativa (Téllez C., 2013).

Cuando un material es sometido a un proceso de secado ocurren dos procesos simultáneamente: i) transferencia de energía (energía calorífica) desde los alrededores hacia el alimento y ii) transferencia de humedad interna hacia el ambiente.

La transferencia de energía (calor) depende de la temperatura, humedad, flujo de aire, superficie expuesta del material y presión. La naturaleza física del alimento, incluyendo la temperatura, composición y contenido de humedad particular que gobierna la velocidad de transferencia de humedad (Okos et al. 1992). La generación de vapor puede tener lugar en el interior del material (en volumen) o en la superficie del intercambio. La transferencia de masa (agua) desde el volumen del producto a su superficie tiene lugar en fase líquida y/o vapor. El cambio de fase (líquido/vapor) necesita un suministro de calor exterior, para proporcionar la energía necesaria para provocar y mantener la vaporización.

Entonces cuatro procesos ocurren durante el secado

- Transferencia de calor desde el medio ambiente a la superficie de intercambio
- Transferencia de calor en el interior del producto
- Un vapor de transferencia de masa, desde el interior del producto a su superficie
- Transferencia de masa de vapor de agua desde la superficie del producto hacia el medio ambiente.

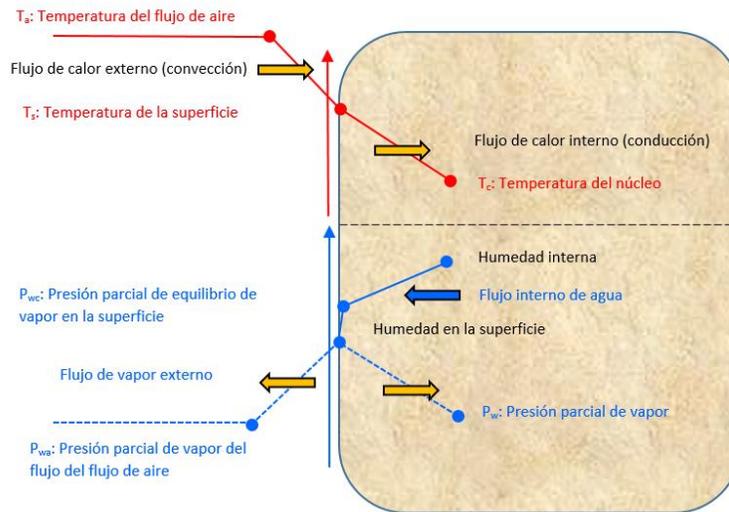


Figura 15. Representación esquemática de transferencia de masa y de energía durante el secado por aire caliente (Téllez, 2013)

La operación de secado necesita transferencia de masa (vapor de agua) de la superficie del producto con el medio ambiente externo, por lo que establecer y mantener la presión parcial de vapor de agua desde la superficie hasta el medio ambiente es esencial.

Este proceso tiene que estar estrechamente vinculado a la transferencia de calor con el fin de:

- Mantener la superficie de intercambio del material a una temperatura que asegure la mejor presión parcial de vapor de agua.
- Proporcionar el flujo de calor necesario para el cambio de fase (líquido-vapor o en el caso de la sublimación sólido-vapor)

El calor puede ser transferido a la superficie por convección (del aire o del vapor de agua sobrecalentado), por conducción (a través de una placa) o por la radiación (Téllez, 2013).

En el caso de secado por convección por aire caliente, la transferencia de flujo de calor a la superficie depende de la diferencia de la temperatura, área de superficie (que cambia en la función de los

fenómenos de contracción) y el coeficiente de convección forzada en general. Esta última, dependiendo principalmente de la velocidad del aire.

La transferencia de calor por conducción es un proceso basado en el contacto directo entre los cuerpos involucrados sin intercambio de materia, el calor se transfiere del elemento caliente a uno de menor temperatura que está en contacto con el primero. La transferencia de calor depende de la microestructura propia del alimento, de su conductividad térmica, etc.

Existen dos flujos opuestos son establecidos. Este conjunto puede ser expresado como el flujo de calor el ( $\dot{Q}$ ), y flujo másico ( $\dot{m}_v$ ) en función de los gradientes de temperatura y presión parcial de vapor de agua respectivamente a través del coeficiente de transferencia de calor por convección  $h$  expresando en ( $W\ m^{-2}s^{-1}$ ) y el coeficiente de transferencia de masa  $K_p$  expresado como ( $kg\ H_2O\ m^{-2}s^{-1}Pa^{-1}$ )

Flujo de calor

$$\dot{Q} = hA_{eff}(T_a - T_s) \quad (6)$$

Flujo de masa

$$\dot{m}_v = K_p A_{eff}(P_{ws} - P_{wa}) \quad (7)$$

Cuando la operación es controlada por los procesos externos, la velocidad de secado, generalmente evoluciona con el aumento de la temperatura y la  $a_w$  en la superficie de intercambio, definiendo así el vapor de presión parcial de agua. Entonces, la presión parcial del agua en la superficie ( $P_{ws}$ ) del producto está ligada a la temperatura ( $T_s$ ) y la actividad de agua ( $a_w$ ):

$$P_{ws} = a_w * P_{ws}^* T_s \quad (8)$$

Depende también al valor superficie de intercambio, que se reduce durante el proceso de secado debido a los fenómenos de contracción. Por lo tanto, la intensificación de las transferencias de calor y de masa externos podría llevarse a cabo por los cambios en la temperatura, humedad relativa y velocidad del aire (Téllez, 2013).

### 3.2.2 Cinética de Secado

Como se mencionó anteriormente, el secado comprende básicamente dos procesos fundamentales y simultáneos: (i) el calor se transfiere para evaporar el líquido, y (ii) la masa se transfiere como líquido dentro del sólido y en forma de vapor desde la superficie. Los factores que rigen el gradiente de estos procesos determinan la velocidad de secado. Los diferentes secadores pueden utilizar transferencia de calor por convección, conducción, radiación, o una combinación de éstos. Sin embargo, en todos los secadores solares y otros secadores convencionales, el calor debe fluir a la superficie exterior primero y luego en el interior del sólido, con excepción para el secado dieléctrico y microondas (Hii et al., 2012).

La información requerida para el manejo del alimento, antes de someterlo a un proceso de secado es necesario, por ejemplo: humedad de equilibrio, sensibilidad del material a la temperatura y los límites de temperatura permisible con la fuente de calor en particular. El comportamiento durante el secado de los sólidos puede ser caracterizado por la medición de la pérdida de contenido de humedad como una función de tiempo.

En la cinética de secado se observan los cambios de la cantidad de humedad contenida en un alimento a través del tiempo, es decir, describe la cantidad de agua evaporada, el consumo de energía, etc., y estas cantidades dependen, como se ha dicho anteriormente, de la transferencia de calor y de masa entre la superficie del cuerpo y de las condiciones ambientales del entorno. Cuando las cinéticas de secado se determinan en un intervalo de condiciones para un sólido dado, parecen ser geoméricamente similares y son simplemente una función de la medida en que el secado se ha producido. Si estas curvas se normalizan con respecto al contenido de humedad inicial de secado y el contenido de humedad en equilibrio, todas las curvas pueden ser aproximada a una sola curva característica de una sustancia en particular, esta es la *curva característica de secado* (Mujumdar, 2006).

La pérdida de humedad en función del tiempo es una de los parámetros más importantes a estudiar y esto es influenciado por la temperatura, velocidad, humedad relativa, presión del sistema, etc.

## 3.1.2.1 Velocidad de secado

En los procesos de secado convectivo con aire, generalmente se observan tres períodos de secado: un periodo de atemperado, en donde el alimento se calienta, seguido de un período inicial de velocidad constante, en el que se produce el secado como si se estuviera evaporando agua pura, y un período de velocidad decreciente donde el transporte de agua hacia la superficie es controlado por resistencias internas (la velocidad a la que la humedad puede moverse a través del sólido como resultado de los gradientes de concentración entre el interior y la superficie (Rizvi, 2005).

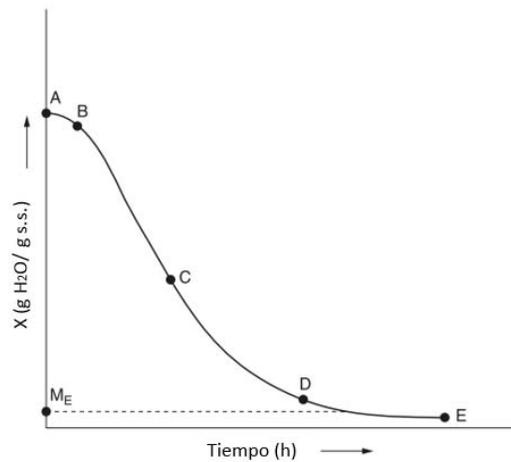


Figura 16. Pérdida de peso como una función del tiempo

La figura 16 presenta el contenido de humedad como una función del tiempo, donde el segmento  $\overline{AB}$  representa el período del calentamiento inicial,  $\overline{BC}$  el período de velocidad constante,  $\overline{CD}$  es el primer periodo de velocidad decreciente y finalmente el segmento  $\overline{DE}$  es el segundo periodo de velocidad decreciente.

La velocidad con la que se seca un producto depende de varios factores, algunos directamente relacionados con el producto y otros relacionados con el aire de secado, entre los que se destacan: humedad inicial, dimensiones del producto, velocidad superficial relativa del aire respecto al sólido, temperatura y humedad relativa del aire

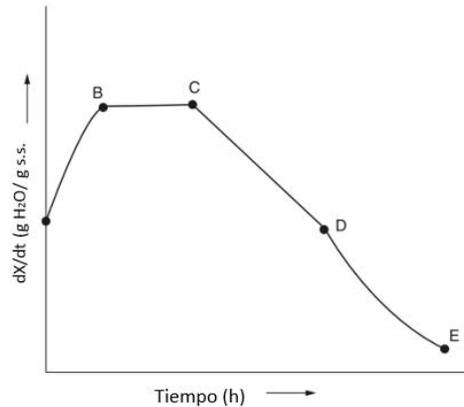


Figura 17. Velocidad de secado en función del tiempo

La naturaleza del material (composición y estructura interna), el valor de la humedad relativa en equilibrio, que está muy relacionado con la unión que tiene el agua con el alimento, de manera que influye sobre la velocidad de secado. Como se ha mencionado anteriormente, la velocidad y temperatura del aire influyen en la velocidad de secado. Sin embargo, a partir de cierto valor la velocidad de secado no depende de dicha variable. Los mismos puntos están marcados en la figura 17, donde la velocidad de secado se representa en función del contenido de humedad. Durante el período de régimen de velocidad constante, la superficie de secado está saturada con agua, y el secado se produce a la temperatura de bulbo húmedo del medio ambiente (Rizvi, 2005).

### 3.1.2.2 Etapas de secado

El movimiento interno del líquido y consecuentemente la estructura cambiante del alimento determina la duración del periodo de velocidad constante. En sistemas alimentarios, el movimiento del líquido probablemente es controlado por fuerzas capilares y fuerzas gravitatorias. En alimentos con cierta estructura celular, el movimiento del líquido se realiza por difusión, por lo tanto el agua que se evapora de la superficie no se repone inmediatamente por el movimiento del líquido desde el interior del alimento. Estos alimentos no presentan un periodo de velocidad constante.

El contenido de humedad de transición en donde concluye el periodo de velocidad constante se denomina contenido de humedad crítica ( $M_c$ ) indicado por el punto C en la figura 18. En este punto la humedad del alimento no es suficiente para saturar la superficie expuesta a secado y la velocidad

de secado decae. El contenido de humedad crítica aumenta con el espesor del material y con la velocidad de secado, esto da lugar a la segunda etapa de secado o la primera parte del período de velocidad decreciente. Esta etapa continúa hasta que el agua de la superficie se evapora por completo. Partes de la superficie comienza a elevarse y el vapor desde en el interior del material empieza difundirse en la corriente de aire hasta el punto D, en donde ocurre la evaporación de la humedad en el interior del alimento. El segmento  $\overline{CD}$  se observa que la tasa del movimiento del líquido a la superficie es menor que la tasa de evaporación de la superficie, y la superficie se ve continuamente empobrecida en líquido agua, se denomina primer periodo de velocidad decreciente (Rizvi, 2005).

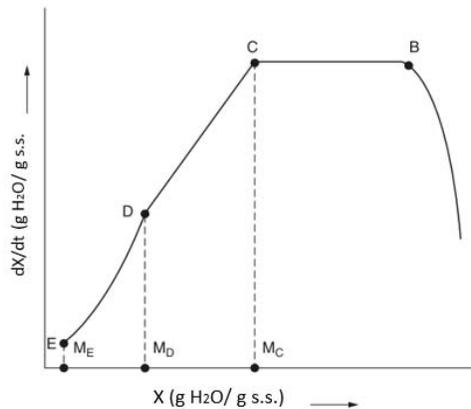


Figura 18. Velocidad de secado en función de la humedad del alimento

Más allá del punto D, la ruta para el transporte de tanto el calor y la masa se hace más largo y más tortuoso a medida que el contenido de humedad vaya disminuyendo. Cuando toda la superficie expuesta del sólido deja de estar humedecida, el movimiento de vapor por capilaridad desde dentro del sólido a la superficie es lo que controla de velocidad de secado. Cada vez que se produce una contracción considerable, como en el secado de la madera, los gradientes de presión dentro del sólido incrementan. En este caso, como en el caso de materiales que forman una costra, que es como formar una piel impermeable, retarda la evaporación y disminuye la velocidad de movimiento de la humedad desde el interior (Rizvi, 2005).

El segmento o periodo  $\overline{DE}$  se llama segundo periodo de velocidad decreciente. Finalmente, la presión de vapor del alimento se hace igual a la presión parcial de vapor del aire de secado, y no se puede eliminar una mayor cantidad de agua. La velocidad de secado es controlada por difusión de la humedad desde el interior a la superficie. Durante esta etapa, parte de la humedad unida por sorción

se elimina. A medida que la concentración de humedad se reduce por el secado, la tasa de movimiento interno de la humedad disminuye. La velocidad de secado cae aún más rápidamente que antes y continúa hasta que el contenido de humedad alcanza el valor de equilibrio hasta llegar a igualarse con la del aire.

Finalmente, la presión de vapor del alimento se iguala a la presión de vapor del aire de secado, indicando el final del proceso. El contenido de humedad que contiene el fluido secante a las condiciones establecidas en el proceso se conoce como contenido de humedad de equilibrio ( $M_e$ ). El tiempo durante el cual cualquiera de estos cuatro periodos depende de la facilidad de transporte de la humedad a través del alimento (es decir, la naturaleza del material) y las condiciones de secado. Por ejemplo, si la tasa de entrada de calor es alta, el período de velocidad constante puede ser demasiado corto para ser notado con algunos productos. Por otro lado, cuando la tasa de entrada es baja, el período de ajuste inicial puede extender a todo el contenido de humedad crítico y el contenido de velocidad constante (Rizvi, 2005).

### 3.3 Secado Solar

#### 3.3.1 Secado en patio

El secado solar se ha utilizado desde tiempos remotos para tratar las plantas, semillas, frutas, carne, pescado y otros productos agrícolas, (Madhlopa et al., 2002). En este proceso, los alimentos están expuestos directamente al sol por su posición en el piso o en tendedores al aire libre. Las principales desventajas de este tipo de secado son (i) contaminación por condiciones ambientales ii) pérdidas de productos debido a la contaminación por insectos y aves, (iii) requerimientos de espacio, (iv) la dificultad de controlar el proceso, y (v) malos olores y reacciones bioquímicas o microbiológicas, etc. (Hii et al., 2012; Rahman, 2007; Kalogirou, 2004; Chen et al., 2005; Jayaraman & Gupta, 2006). Cuando el clima no es particularmente adecuado para el secado a cielo abierto o si se desea una mejor calidad, se usa el secado convencional por medio de aire caliente. Si hay presencia de nubes o lluvias intermitentes durante el periodo de secado, se puede perder hasta el 50% (Téllez P., 2013).

### 3.3.2 Secado solar

El secado solar es una extensión de secado a cielo abierto que también utiliza la energía de la radiación solar, la cual es una fuente de energía abundante y disponible en la mayor parte de la tierra (Doymaz, 2005). Hoy en día, el secado solar es ampliamente utilizado comercialmente en todos los países en desarrollo de Asia, África, América Central y América del Sur (Téllez P., 2013). Con el fin de beneficiarse de la fuente de energía gratuita y renovable suministrada por el sol se han hecho varios intentos en los últimos años para desarrollar el secado solar, principalmente para la conservación de los productos agrícolas (Mujumdar, 2006).

Existen dificultades en el secado solar que se deben de superar, como el carácter periódico de la radiación solar, una dificultad que dio origen a la idea de almacenar parte de la energía adquirida durante los períodos de radiación. Esta dificultad puede ser eliminada, aparte de emplear dispositivos de almacenamiento de calor, sólo con el uso de una fuente de energía auxiliar. Dado que la radiación es función del tiempo, esta es una circunstancia que exige estrategia de control adecuada y los medios necesarios para el control. Otro problema es causado por la baja densidad de energía de la radiación solar, que requiere el uso de grandes superficies de captación (colectores). La naturaleza de la radiación solar es ser intermitente por cuestiones ambientales y por lo tanto se necesita usar otras fuentes auxiliares (sistemas de calentamiento auxiliar, sistema de control, y colectores solares) para su solución, y así los costos inversión son considerables. Obviamente, un requisito para la utilización de la energía solar es la economía y la necesidad de lograr una tasa de rendimiento aceptable (Hii et al., 2012; Mujumdar, 2006).

### 3.3.3 Clasificación de secadores solares

Las dos clasificaciones se basan en (i) el método de transferencia de calor a los sólidos húmedos (ii) o las características de manejo y las propiedades físicas del material húmedo. El primer método de clasificación revela diferencias en el diseño y operación del secador, mientras que el segundo método es más útil en la selección de un grupo de secadores para su examen preliminar en un problema de secado dado. Una clasificación de los equipos de secado sobre la base de la transferencia de calor se muestra en la Figura 19 (Ekechukwu, 1999; Hii et al., 2006).

Los sistemas de secado solar se clasifican principalmente en función de sus modos de calentamiento y la manera en que se utiliza energía solar (Belessiotis et al., 2011). En términos generales, se pueden clasificar en dos grandes grupos, a saber:

- Los sistemas de secado solar pasivo (convección natural) y, sistemas de secado solar activos (generalmente llamados secadores solares híbridos).

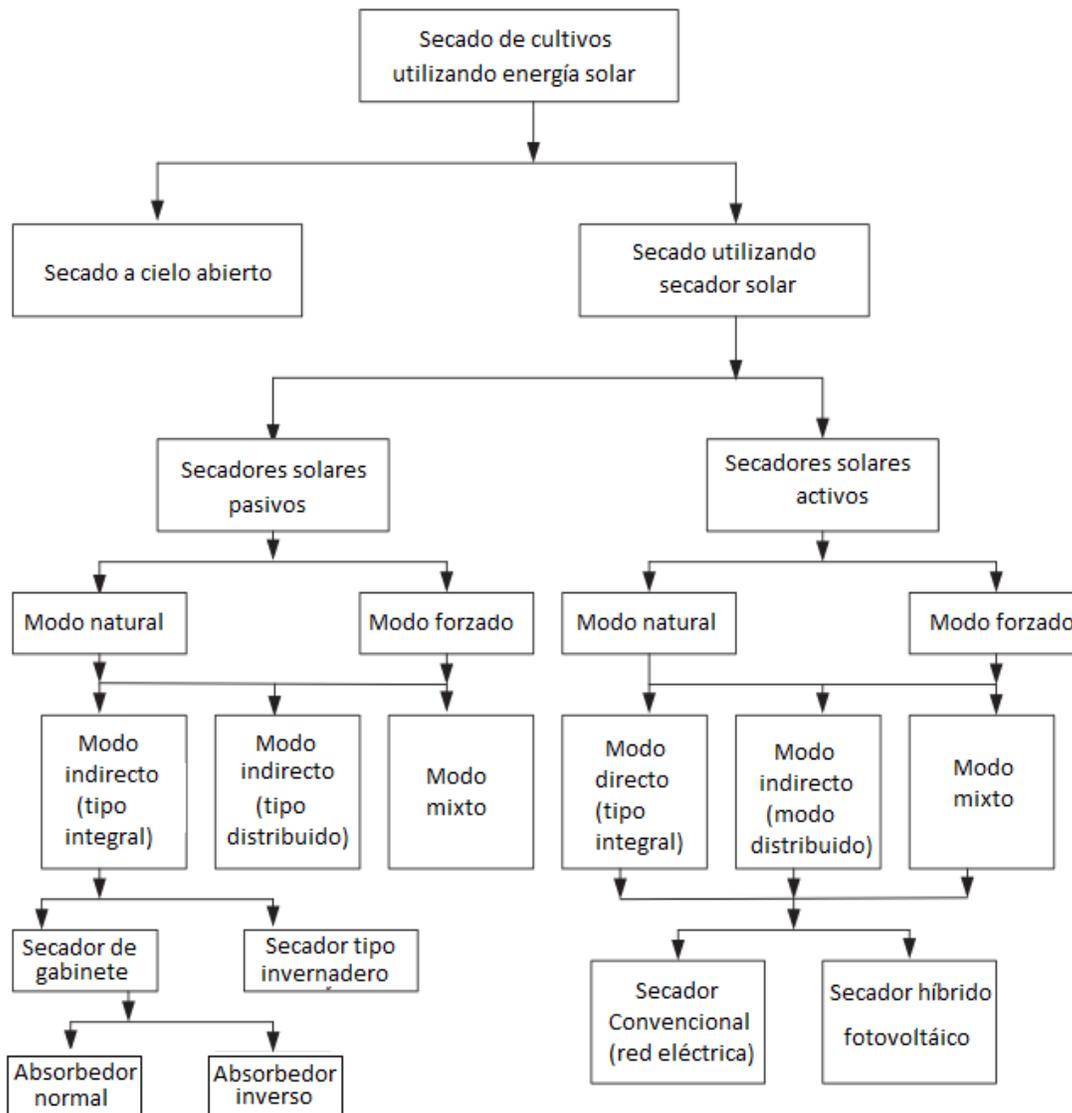


Figura 19. Clasificación general de secadores solares (Fuente: Tiwari et al., 2016)

Tres clases distintas de los sistemas de secado solares activos o pasivos se pueden encontrar:

- Secadores solares directos
- Secadores solares indirectos
- Secadores solares híbridos.

Las principales características de los secadores solares se ilustran en la figura 20, se muestra tres grupos principales de secadores solares sobre la base de las fuentes de energía utilizada. El diseño de secadores solares se ajusta a la cantidad, el carácter y la designación del material a secar, en consecuencia, varios tipos de secadores solares han sido desarrollados y están en uso hasta la fecha (Ekechukwu & Norton, 1999).

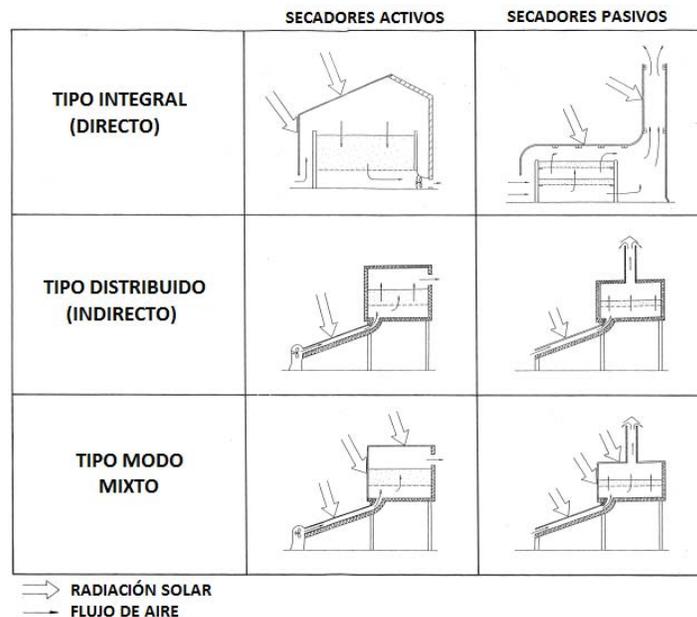


Figura 20. Clasificación de secadores solares (fuente: Ekechukwu & Norton, 1999)

Los secadores solares directos se caracterizan por su funcionamiento debido al efecto invernadero. Aunque este efecto es el desarrollado los gases que se generan por diversos procesos biológicos y contaminantes que ocasiona el calentamiento global, también se le llama a la confinación de aire caliente en el interior de un habitáculo por la acción de la radiación solar que atraviesa un plástico o vidrio. De esta manera, parte de la radiación solar pasa a través del material transparente o semitransparente, denominada radiación de onda corta, llega al suelo, parte es absorbida y la otra

reflejada. La radiación reflejada es la de onda larga o infrarroja y una parte no atraviesa el vidrio o plástico, siendo reflejada, quedándose en el interior y calentando el aire interno (Tiwari et al., 2016; Magem, Sin fecha).

Los secadores solares indirectos, consta de dos elementos: la cámara de secado y el captador solar. Estos obtienen la energía para calentar el aire se secado por medio de sistemas de calentamiento de aire o de agua, siendo la más común los captadores solares para el calentamiento de aire, los cuales, mediante la incidencia de la radiación solar sobre el captador calientan el fluido secante y por algún medio mecánico hacen fluir el aire hacia la cámara de secado que y esta a su vez pasa entre las bandejas de secado y finalmente, ya humedecido es expulsado hacia el ambiente.

### **3.4 Antioxidantes y actividad antioxidante**

Como parte del proceso de la obtención de la energía necesaria para los procesos biológicos de un organismo, es la oxidación. La producción de radicales libres, que son especies inestables y de gran poder reactivo, es dañina para las células y en consecuencia para las funciones que realizan.

Un radical libre es cualquier especie, cargada o no, que en su estructura electrónica presenta un electrón desapareado en su orbital externo, lo que los hace electrónicamente inestables o reactivos. Los radicales libres cuya actividad es considerada como biológicamente relevante son los derivados del Oxígeno: el radical peroxilo,  $RO^{\bullet 2}$ ; el anión superóxido,  $O^{\bullet 2}$  y el radical hidroxilo,  $HO^{\bullet}$  (Ramírez, 2013).

#### **3.4.1 Antioxidantes**

Un antioxidante se define como aquel compuesto que previene la oxidación de moléculas susceptibles y que puede ser de producción endógena o ser aportado a través de la dieta alimentaria (Ramírez, 2013). Las reacciones de óxido-reducción son comunes en los sistemas biológicos y también en los alimentos, algunas de estas reacciones son beneficiosas para los alimentos, pero otras son perjudiciales como ocurre con la degradación oxidativa de las vitaminas, pigmentos y lípidos produciendo la pérdida del valor nutricional, el desarrollo de malos olores y color desagradable. La

oxidación se produce cuando un átomo o grupo de átomos ceden electrones. De forma simultánea, se produce la correspondiente reacción de reducción que implica la captación de electrones por otro átomo diferente o grupo de átomos. Estas reacciones pueden o no incluir la adición de átomos de oxígeno o la pérdida de átomos de hidrógeno de la sustancia que se está oxidando (Damodaran et al., 2007).

Antes del desarrollo de una tecnología química específica para el control de los radicales libres responsables de la oxidación, el término antioxidante se aplicó a todas las sustancias que inhibían las reacciones de oxidación, independiente de su mecanismo de acción. Más recientemente, el término *antioxidantes alimentarios* se ha aplicado a aquellos compuestos que interrumpen la reacción en cadena de los radicales libres formados en la oxidación de lípidos y a los que eliminan el oxígeno singlete; sin embargo, el término no debería utilizarse con un sentido tan restrictivo (Leopoldini et al., 2004.)

Existen cientos de compuestos naturales y sintéticos con propiedades antioxidantes, aunque para su empleo en los alimentos deben cumplir ciertas exigencias, entre ellas superar las pruebas de inocuidad. Para que su eficacia sea máxima se realizan combinaciones de antioxidantes o con diversos agentes secuestradores de metal, logrando una acción sinérgica que proporciona una protección más completa (Garzón et al., 2012).

Los antioxidantes pueden desactivar los radicales por dos mecanismos principales, HAT (Hydrogen Atom Transfer) y SET (Single Electron Transfer). El resultado final es el mismo, independientemente del mecanismo, pero la cinética y potencial de las reacciones secundarias son diferentes. Las reacciones de transferencia de electrones y protones acoplados HAT pueden ocurrir en paralelo, y el mecanismo dominante en un sistema dado se determina por la estructura y las propiedades antioxidantes, la solubilidad, etc. La energía de enlace de disociación y el potencial de ionización son dos factores principales que determinan el mecanismo y la eficacia de los antioxidantes. A menudo hay confusión en la literatura y la atribución errónea de los mecanismos de reacción. Así, junto con los procedimientos específicos, debe haber conocimiento de los mecanismos y la identificación de los métodos apropiados. De hecho, se necesita un protocolo que consiste en la medición de más de una propiedad, porque los polifenoles tienen múltiples actividades, y la actividad dominante depende del medio y el sustrato de prueba (Ronald, 2005).

La formación de radicales libres ocurre de manera natural en las células, como consecuencia de reacciones enzimáticas y no enzimáticas (Lobo et al., 2010). El oxígeno es indispensable para la vida

de los organismos, pero a ciertas concentraciones llega a ser tóxico, esto se explica por la formación de especies reactivas de oxígeno (EROS). Estas especies son más reactivas que el oxígeno en estado basal.

La actividad de algunos antioxidantes alimentarios está bien establecida como en el caso de la vitamina C, la vitamina E y de los carotenoides; y la de otros compuestos, particularmente los polifenoles, aún sigue siendo objeto de diversos estudios (Jin-wei et al., 2005; Ramírez, 2013).

Los antioxidantes sintetizados por el cuerpo son llamados antioxidantes intrínsecos y no dependen del contenido nutricional de la dieta (superóxido dismutasa, glutatión y peroxidasa), en cambio, los antioxidantes extrínsecos se obtienen de los alimentos consumidos ya que el cuerpo no los puede sintetizar. Los 5 principales grupos de antioxidantes (figura 21) extrínsecos son: vitaminas, cofactores minerales, carotenoides, flavonoides, entre otros (Pérez, 2016).

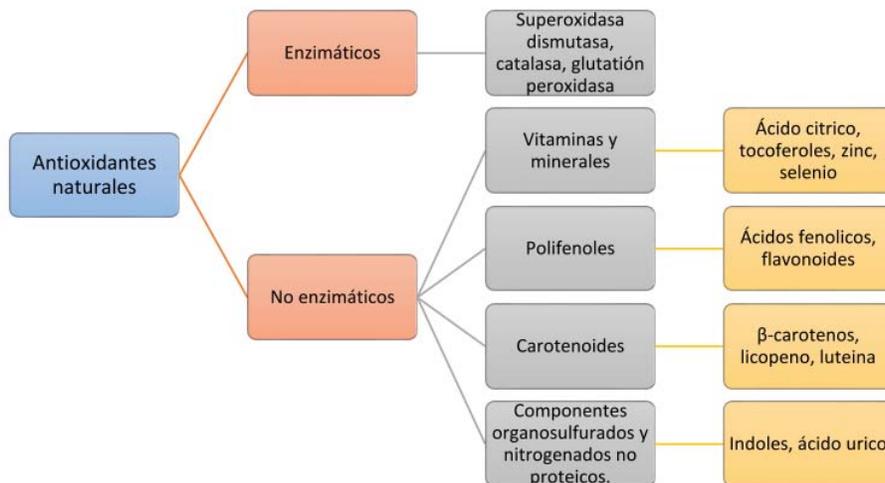


Figura 21. Clasificación de los antioxidantes naturales (Fuente: Pérez, 2016)

### 3.4.1.1 Mecanismo de acción

Para contrarrestar el daño que ocasionan a las moléculas biológicas, especialmente al DNA, lípidos y proteínas, todos los organismos aerobios están dotados con sistemas de defensa antioxidante (Ramírez, 2013). Los antioxidantes tienen uno o más grupos hidroxilo y actúan en los pasos de la iniciación de la oxidación actuando como donadores de hidrógeno o como aceptores de radicales

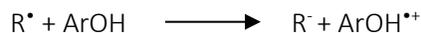
libres pues ceden un átomo de hidrógeno tanto a los radicales alcoxi ( $RO^{\bullet}$ ) como a los peroxi ( $ROO^{\bullet}$ ). Los radicales de los antioxidantes son estables debido a su resonancia con un sistema aromático logrando que no se pueda sustraer átomos de hidrógeno del carbono alílico adyacente a un doble enlace del ácido graso evitando que no se promueva la oxidación de las células (Medrano, 2002)

Para comprender el papel protector de los antioxidantes, se han propuesto dos mecanismos principales. En el primero, los radicales libres remueven un átomo de hidrógeno (HAT) del antioxidante (ArOH) que a su vez se convierte en radical:



La alta estabilidad del radical  $\text{ArO}^{\bullet}$  corresponde a una mejor eficacia del antioxidante ArOH. La reactividad relativa en métodos HAT se determina por la energía de disociación de enlace (BDE) del grupo del  $H^{\bullet}$  donado en el potencial antioxidante, dominando para los compuestos con BDE de  $-10$  kcal / mol y un potencial de ionización (IP) de  $< -36$  kcal / mol (Wright et al., 2001). Las Reacciones HAT son independientes de los solventes y el pH y suelen ser bastante rápidas.

El segundo mecanismo, es la transferencia de un electrón (SET), donde el antioxidante puede dar un electrón al radical libre convirtiéndose en un catión radical.



En este caso, el radical catión es más estable y no reacciona con las moléculas del sustrato (Garzón et al., 2012). Los métodos basados en un mecanismo SET detecta la capacidad de un antioxidante potencial para transferir un electrón para reducir cualquier compuesto, incluyendo metales, carbonilos, y los radicales libres (Wright et al., 2001).

La reactividad en el métodos SET se basa principalmente en la desprotonación del grupo funcional reactivo, las reacciones SET son dependientes del pH (López-Vargas et al., 2013). En general, los valores de IP disminuyen al aumentar el pH, lo que refleja el aumento de la capacidad de donación de electrones con la desprotonación. El mecanismo antioxidante SET es predominantemente de compuestos con una IP de  $> 45$  kcal / mol (Wright et al., 2001).

La actividad antioxidante de un compuesto es un proceso químico que depende de sus propiedades redox, quelantes, como donador de hidrógeno y como captador de radicales. Idealmente, todas esas



### 3.4.2.2 Carotenoides

Los carotenoides son uno de los grupos de pigmentos más ampliamente distribuidos en la naturaleza, han sido identificados más de 600 sintetizados en plantas y otros organismos fotosintéticos, así como en algunas bacterias no fotosintéticas y levaduras (Ramírez, 2013). Estos compuestos impiden la formación del oxígeno singlete suprimiendo la acción de los hidroperóxidos, esta habilidad se relaciona con el número de los dobles enlaces presentes en la molécula, por ejemplo los que tienen 9, 10 y 11 dobles enlaces conjugados son más activos que aquellos que tienen ocho o menos enlaces (Medrano, 2002).

El sistema conjugado de dobles enlaces es el responsable de las coloraciones del amarillo al rojo, debido a la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena insaturada. Los carotenoides se han dividido en 2 grupos de acuerdo con su estructura química: carotenos y xantofilas. Los primeros tienen características de hidrocarburos, son solubles en éter de petróleo y poco en etano. Por su parte las xantofilas son la forma oxidada de los carotenos, se presentan como ácidos aldehídos o alcoholes y son solubles en etanol, metanol y éter de petróleo. Por ejemplo la flucoxantina, la luteína y violaxantina. Ambos grupos le deben su color a la conjugación de los dobles enlaces así como a la presencia de anillos extremos en caso de tenerlos (Medrano, 2002).

### 3.4.2.3 Productos de las reacciones de Maillard (PRM)

La reacción de Maillard, una reacción de pardeamiento no enzimática que implica un azúcar reductor y un aminoácido, la reacción puede producir productos de color o no en función de la etapa de la reacción, así como de otros factores tales como el pH, el tipo de reactivos, la temperatura, la  $a_w$ , etc. (Yilmaz & Toledo, 2005).

La reacción de Maillard consta de tres etapas (Ramírez, 2013):

- a) Se produce la condensación entre un compuesto carbonílico y un grupo amino, en medio ácido, a partir de la cual se generan una serie de compuestos denominados de Amadori. La actividad de eliminación de radicales derivados de los productos de reacción incoloro es menor que el pigmentos de colores brillantes. Los compuestos de la primera

etapa se descomponen, dando lugar a moléculas volátiles y no volátiles de bajo peso molecular.

- b) En las etapas intermedias, compuestos altamente absorbente de UV y compuestos incoloros se forman continuamente. En una fase avanzada de la reacción, los productos de Amadori se someten a una transformación fluorescente, sustancias coloreadas y polímeros reticulados.
- c) En la tercera etapa, muchos de los compuestos formados durante la etapa intermedia, como derivados enamínicos, análogos de azúcar de bajo peso molecular y productos carbonílicos insaturados sufren reacciones de polimerización, dando lugar a los compuestos de alto peso molecular llamados melanoidinas.

Por lo tanto, la reacción de Maillard es una reacción compleja, ya que está influenciado por muchos factores tales como la temperatura, pH, el tiempo, la  $a_w$ , tipo y concentración de tampón, fuente de reactivo, el azúcar que se trate y la disponibilidad de oxígeno puede afectar fuertemente a la formación y propiedades de los productos finales de la reacción.

Yilmaz & Toledo (2005) mencionan que las melanoidinas tienen actividad antioxidante a través de la inhibición de radicales oxígeno o quelación de metales. Según Brudzynski & Miotto (2011), el tratamiento térmico de los alimentos incrementa el pardeamiento, acelera la formación de melanoidinas de alto peso molecular (85-232 kDa) e incrementa significativamente los valores de la capacidad antioxidante (CA), este efecto se relaciona con la temperatura y tiempo de tratamiento. Las melanoidinas están presentes en alimentos de amplio consumo como en el pan, café, alimentos fritos, entre otros y su ingesta diaria puede llegar a ser considerable (Borrelli et al., 2002; Delgado-Andrade et al., 2005; Ramírez, 2013).

#### *3.4.2.4 Compuestos fenólicos*

Los fenoles o polifenoles se sintetiza exclusivamente en plantas y microorganismos, son considerados como los principales antioxidantes en los alimentos. Se los encuentra en forma de lignina y otros polímeros estructurales, o como fenoles con función protectora frente a estreses ambientales (excesos de luz, temperaturas extremas, radiación UV, patógenos, herbívoros, ozono), actúan neutralizando el estrés oxidativo a través de la captación de las especies reactivas de oxígeno (Ramírez, 2013).

Los flavonoides muestran una gran capacidad para captar radicales libres causantes del estrés oxidativo, atribuyéndoseles a su vez un efecto beneficioso en la prevención de enfermedades tales como: cardiovasculares, circulatorias, cancerígenas y neurológicas (Kuskoski et al., 2005).

Los ácidos fenólicos se dividen en dos categorías de acuerdo a su estructura: derivados de ácido benzoico y derivados del ácido cinámico. Estos compuestos se estructuran por un anillo bencénico unido a un grupo carboxilo (ácido benzoico) o por un ácido propenónico (ácido cinámico). Los principales ácidos hidroxibenzoicos incluyen ácido gálico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido vanílico, ácido siríngico, ácido p-cumárico, ácido sinápico. Éstos compuestos presentan actividad antioxidante contra  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{ROO}^-$  (Pérez, 2016).

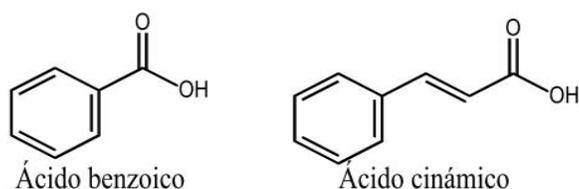


Figura 23. Estructura química de ácidos fenólicos (fuente: Pérez, 2016)

Las zarzamoras y arándanos azules contienen niveles apreciables de compuestos fenólicos, incluyendo antocianinas, flavonoides, ácido clorogénico y procianidinas, que tienen una alta actividad biológica y pueden proporcionar beneficios para la salud como antioxidantes dietéticos (Koca & Karadeniz, 2009).

Sin embargo, en los últimos años, el interés en el compuesto fenólico en los alimentos, se ha incrementado en gran medida debido a la capacidad antioxidante asociados con algunos compuestos fenólicos y sus efectos potenciales sobre la salud humana (adaptación de Téllez, 2013).

Los fenoles son compuestos de bajo peso molecular, que consisten en quince átomos de carbono ordenados en una configuración C6-C3-C6. La estructura consiste en dos anillos aromáticos unidos por un enlace carbono, usualmente en la forma de un anillo heterocíclico (Konczak & Zhang, 2004). Las sustituciones en los anillos pueden incluir oxigenación, alquilación, glicosilación, acilación y sulfonación y dan lugar a las diferentes clases de flavonoides (figura 23).

La mayor parte de la actividad antioxidante de los alimentos se deriva de la acción sinérgica de compuestos antioxidantes diferentes a las vitaminas C, E o  $\beta$ -carotenos, por ejemplo los flavonoides (incluidas las flavonas, isoflavonas, flavononas, antocianinas, catequinas e isocatequinas) (Ramírez, 2013; Pérez-Jiménez et al., 2008; Hangun-Balkir et al., 2012)

Son especialmente importantes por tener un elevado potencial redox lo que los hace agentes reductores, donadores de hidrógeno y captadores de oxígeno singlete, adicionalmente tienen potencial como quelantes de metales (Tsao & Yang, 2003). Son los fitoquímicos más comunes, se les encuentra en frutas y hortalizas en concentraciones que varían por factores diversos como ambientales, condiciones de cultivo, clima, almacenamiento, condiciones de preparación. Se pueden dividir en tres clases de flavonoides: flavononas, Isoflavonas y antocianinas (Ramírez, 2013)

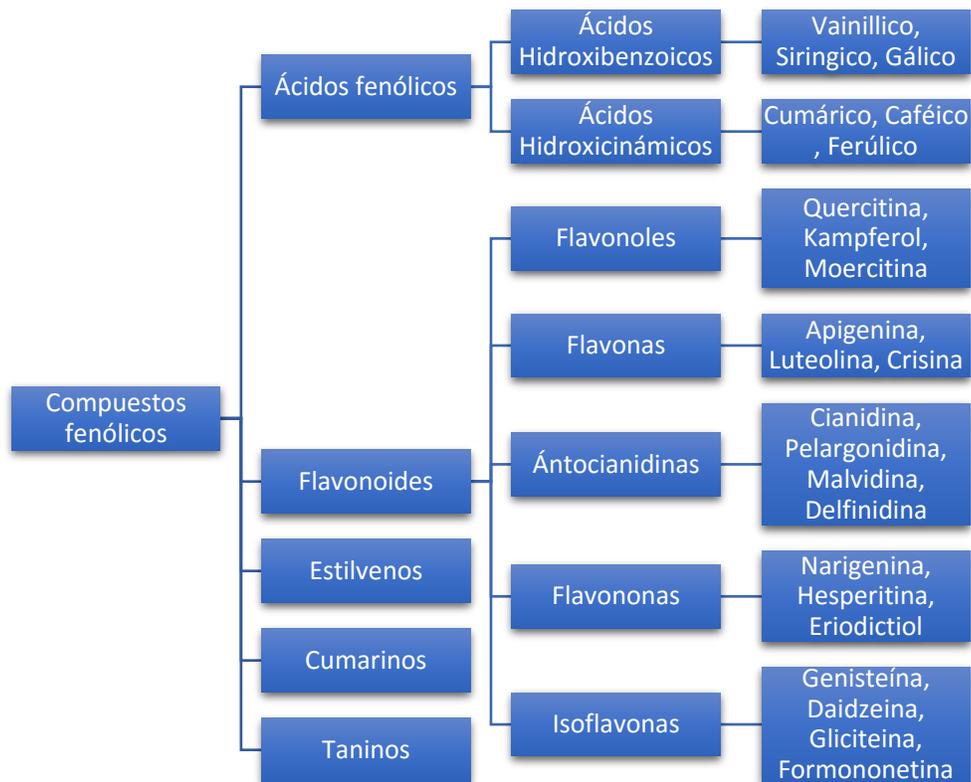


Figura 24. Clasificación de compuestos fenólicos (fuente: Téllez, 2013)

Las más abundantes son la pelargonidina, cianidina y delfinidina que se encuentran en el 80% de las hojas pigmentadas, en el 69% de las frutas y 50% de las flores. Las antocianinas aisladas son muy inestables y susceptibles a la degradación (Giusti & Wrolstad, 2003). Actúan como antioxidantes por la donación de hidrógeno a radicales altamente reactivos (Ramírez, 2013).

La amplia gama de efectos atribuidos a los flavonoides constituye la expresión de funcionalidad de su grupo químico, incluyendo propiedades de óxido-reducción, interacción con los mecanismos de transmisión de señales y efectos benéficos para la salud (antiviral, antiinflamatoria, antialérgica,

acción vasodilatadora, anticancerígena, etc.) además constituyen el principio activo de plantas medicinales. Normalmente los flavonoides son estables al calor y a las reacciones de oxidación, resisten la mayoría de los tratamientos térmicos. Se estima que el número de flavonoides conocidos por la diversidad de su estructura molecular es de alrededor de 5000 sustancias (Medrano, 2002).

### 3.4.3 Métodos para cuantificar compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios que son derivados de la pentosa fosfato, shikimato y de los fenilpropanoides en plantas (Balasundram et al., 2006). Constituyen la principal clase de antioxidantes naturales presentes en plantas y son cuantificados usando distintos métodos. Los detectores más utilizados para la determinación de polifenoles totales son: UV, electroquímico y fluorescencia. Los métodos espectroscópicos (RMS  $H^+$ ,  $C^{13}$ ) son utilizados como técnicas adicionales para poder corroborar los mecanismos de reacción que pueden seguir los polifenoles (Pérez, 2016).

Es necesario conocer los procedimientos específicos y los mecanismos e identificación de las aplicaciones apropiadas. De hecho, se necesita un protocolo que implica la medición de más de una propiedad a causa de que los polifenoles tienen múltiples actividades, y la actividad dominante depende del medio y el sustrato de prueba (Prior et al., 2005).

#### 3.4.3.1 Ensayo Folin-Ciocalteu

Los fenoles o polifenoles, son metabolitos secundarios que se sintetiza exclusivamente en plantas y microorganismos, son considerados como los principales antioxidantes en los alimentos. Se los encuentra en forma de lignina y otros polímeros estructurales, o como fenoles con función protectora frente al estrés ambiental (excesos de luz, temperaturas extremas, radiación UV, patógenos, herbívoros, ozono), actúan neutralizando el estrés oxidativo a través de la captación o *detoxificación* de las especies reactivas de oxígeno (Ramírez, 2013).

El método espectrofotométrico desarrollado por Folin y Ciocalteu, es el más empleado para la determinación de fenoles totales y se fundamenta en su carácter reductor de las especies reactivas (Chang, 2016). Se utiliza como reactivo una mezcla de ácidos fosfowolfrámico y fosfomolibdico en

medio básico, que se reducen al oxidar los compuestos fenólicos, originando óxidos azules de wolframio ( $W_8O_{23}$ ) y molibdeno ( $Mo_8O_{23}$ ). La absorbancia del color azul desarrollado se mide a 765 nm. ). La oxidación de los fenoles presentes en la muestra causa la aparición de una coloración azul que presenta un máximo de adsorción a 730 nm, y se cuantifica por espectrofotometría con base a una curva patrón de ácido gálico o catequina.

El ácido gálico es un compuesto fenólico ampliamente empleado en este ensayo como estándar de comparación. Sin embargo, ocasionalmente se emplea también como estándar de comparación y expresión de resultados, polifenoles como catequina o los ácidos tánico, clorogénico, caféico, vanílico y ferúlico (Pérez, 2016).

### 3.4.3.2 Determinación de antocianinas totales (método diferencial de pH)

Las antocianinas son compuestos lábiles y su estabilidad es muy variable en función de su estructura y la composición de la matriz en la que se encuentran (Wrolstad, 2000). Su estabilidad se ve afectada por el pH, temperaturas de almacenamiento, presencia de enzimas, luz, oxígeno, estructura y concentración de las antocianinas, y la presencia de otros compuestos tales como otros flavonoides, proteínas y minerales (Leyva, 2009). Generalmente, la determinación de los contenidos antocianinas, así como otros compuestos bioactivos, incluye su extracción, separación y cuantificación por métodos espectrofotométricos y análisis cromatográfico (Mussi et al., 2015).

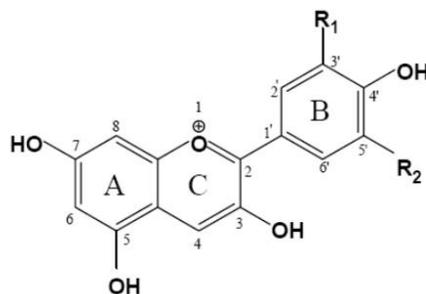


Figura 25. Estructura química básica de las antocianinas (fuente: Hongyan y Ze-yuan, 2015)

### 3.4.3.3 Método para la determinación de flavonoides totales

Los flavonoides contienen en su estructura química un número variable de grupos hidroxilo fenólicos y excelentes propiedades de quelación del hierro y otros metales de transición, lo que les confiere una gran capacidad antioxidante (Martínez-Flórez et al., 2002). Los flavonoides constituyen el grupo de compuestos polifenólicos más diversos y ampliamente distribuidos en las plantas. Su esqueleto básico de difenilpropano (C6-C3-C6) (figura 26). Consta de dos grupos fenilo (A y B) unidos por un puente de tres carbonos que forma un anillo heterocíclico oxigenado (anillo C).

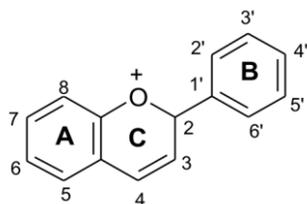


Figura 26. Estructura química básica de los flavonoides (Shahidi & Nacz, 1995)

En la detección de flavonoides es basada en la absorción UV-Vis, sin embargo, una sola longitud de onda no es ideal para todas las clases de flavonoides, puesto que estos muestran máximos de absorción a diferentes longitudes de onda.

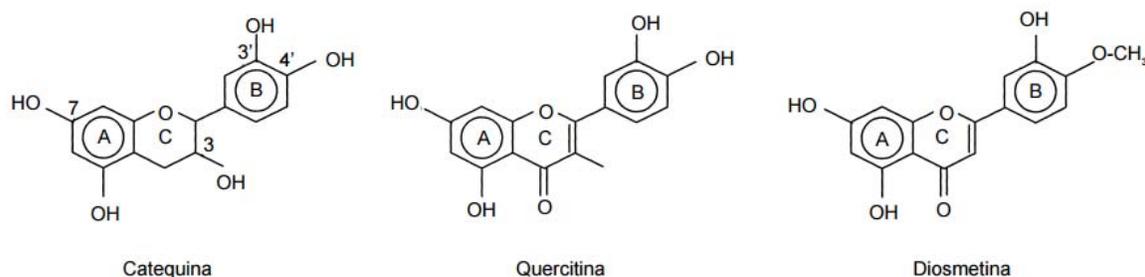


Figura 27. Estructura química de los principales flavonoides (Shahidi & Nacz, 1995)

Los flavonoides se pueden reconocer experimentalmente mediante diferentes ensayos de coloración. Los espectros UV de los flavonoides en metanol presentan bandas características debidas a los sistemas conjugados de los anillos aromáticos. Las flavonas y flavonoles muestran dos bandas definidas: La banda I, de mayor longitud de onda en el rango 300-390 nm asociada con la funcionalidad cinamoílo, y la banda II, entre 250-280 nm debida al anillo aromático A (funcionalidad benzoílo), aunque a veces se observan otras bandas de absorción. La posición de la banda I depende

del tipo de flavonoide: las flavonas la muestran en 310-350 nm, los flavonoles 3-O-sustituídos en 330-360 nm, y los flavonoles en 350-385 nm. La presencia de hidroxilos fenólicos en diferentes posiciones de la molécula puede establecerse estudiando el comportamiento del espectro UV metanólico al añadirle los denominados reactivos de desplazamiento: metóxido de sodio (NaOMe), acetato de sodio (NaOAc), cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) con y sin HCl, y ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) (Martínez, 2005).

#### **3.4.4 Métodos para la evaluación de la actividad antioxidante**

Los métodos utilizados para evaluar la capacidad antioxidante de una sustancia se clasifican en dos grandes grupos. Se conocen como métodos indirectos a aquellos generalmente utilizados para medir la capacidad de una molécula de reducir un radical libre artificial y estable (por transferencia de hidrógeno o electrones), o un metal de transición (por transferencia de electrones). Algunos ejemplos de estos métodos son el DPPH, y los ensayos de poder antioxidante por reducción del hierro férrico, así como la voltametría cíclica. Por otro lado, la evaluación por métodos directos involucra un sustrato oxidable; se basan en la evaluación del efecto inhibitorio de una sustancia potencialmente antioxidante sobre la degradación oxidativa de un sustrato en un sistema de prueba sujeto a condiciones naturales o aceleradas de oxidación. Este tipo de aproximación parcialmente modelada se combina con una estrategia de medición basada en la detección de los productos de oxidación (Ramírez, 2013).

En la actualidad existe un gran interés en determinar las propiedades antioxidantes de los alimentos que tienen colores intensos en relación a los compuestos que contienen (Hernández-Herrero, 2014). Los métodos empleados para medir la actividad antioxidante dependen de la especificidad del radical libre utilizado como reactivo y están limitados a compuestos solubles en un solvente elegido. Los compuestos antioxidantes pueden tener distinta solubilidad dependiendo del solvente; por esta razón presentan distinta reactividad con los radicales libres, reaccionando en diferente porcentaje y con cinética distinta (Pérez, 2012).

##### ***3.4.4.1 Ensayo del radical DPPH***

Este ensayo es el más antiguo y actualmente es popular en el estudio de los antioxidante de productos naturales por ser una técnica sencilla y proporcionar resultados en tiempo corto (Moon &

Shibamoto, 2009). El principio se basa en la teoría de que un antioxidante es un donador de átomos de hidrógeno y en el hecho de que el radical DPPH es un aceptor de hidrógeno, produciendo un cambio en la coloración en las muestras evaluadas (Brand-Williams, 1995).

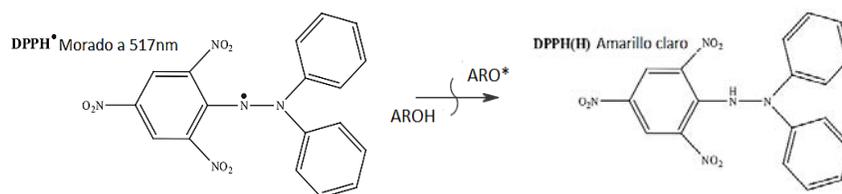


Figura 28. Reacción del antioxidante con el radical DPPH•

La reducción del DPPH en su electrón desapareado en un puente de su átomo de nitrógeno (Sharma & Bhat, 2009) presenta una fuerte absorción máxima a  $\lambda=517$  nm (color violeta) y en presencia de un antioxidante, el color cambia de púrpura a amarillo seguido por la formación del radical DPPH tras la absorción de hidrógeno. Esta reacción es estequiométrica con respecto al número de átomos de hidrógeno absorbidos.

No obstante, este método presenta algunos inconvenientes. Uno de ellos es que existen otros compuestos que absorben a la misma longitud de onda que el radical, como pueden ser los carotenoides, por lo que interferirían en los resultados. Por otro lado, las moléculas pequeñas tienen menor impedimento estérico para reaccionar con el radical, por lo que darían mayor actividad antioxidante que las moléculas con mayor peso molecular (Pérez, 2016).

#### 3.4.4.2 Ensayo del radical ABTS

El ensayo ABTS o TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity), fue desarrollado originalmente por Miller et al., (1993) para la medición de la capacidad antioxidante del plasma humano. Re et al., (1999) modificaron el ensayo para la generación directa del radical ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6- sulfónico (ABTS<sup>•+</sup>) sin radicales intermediarios y lo aplicaron a antioxidantes hidrófilos y lipófilos. Ha sido ampliamente utilizado para evaluar las actividades de los componentes antioxidantes en alimentos y bebidas debido a su aplicabilidad en fases acuosa y de lípidos (Moon y Shibamoto, 2009). ABTS<sup>•+</sup> es soluble tanto en disolventes acuosos y orgánicos y no es afectado por la

fuerza iónica, por lo que se puede utilizar en múltiples medios para determinar tanto las capacidades antioxidantes hidrófilos y lipófilos de los extractos y los fluidos corporales (Prior et al., 2005; Ramírez, 2013).

Este método mide la capacidad que tiene una muestra de captar radicales libres, por lo tanto consiste en una reacción de transferencia de electrones (SET).

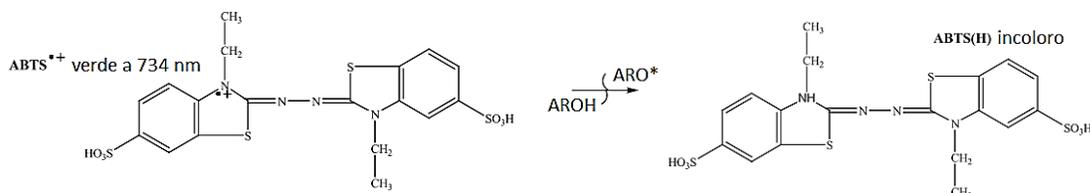


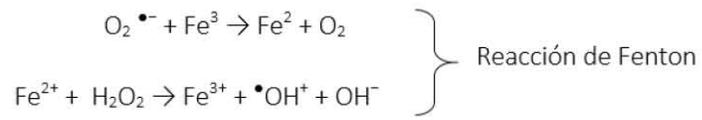
Figura 29. Reacción del antioxidante con el radical ABTS<sup>•+</sup> (Fuente: Craft et al., 2012)

Se basa en un catión radical ABTS estable, que tiene una absorción de cromóforo azul-verde, que se produce por la oxidación de ABTS con persulfato de potasio antes de la adición de antioxidantes. La actividad antioxidante de los productos naturales, incluyendo carotenoides, compuestos fenólicos, y algunos antioxidantes en plasma, se determina por la decoloración de la ABTS, mediante la medición de la reducción del catión radical como el porcentaje de inhibición de la absorbancia a 734 nm (Moon and Shibamoto, 2009). Los resultados se expresan en términos de equivalentes de capacidad antioxidante de Trolox (TEAC) (Huang et al., 2012), (6-hidroxi-2, 5, 7,8-tetrametil cromo- 2-ácido carboxílico 97%, Sigma-Aldrich) como antioxidante de referencia.

#### 3.4.4.3 Ensayo del radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>)

Las especies reactivas de oxígeno incluyen el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), anión superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) y el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>), estas especies tienen la capacidad de reaccionar con una gran variedad de componentes celulares oxidables. Estos muestran una actividad oxidante muy fuerte.

La principal fuente de radicales hidroxilo in vivo es la reacción llamada Haber-Weiss, donde el O<sub>2</sub><sup>-</sup> el Fe<sub>3</sub><sup>+</sup> a Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> celular y en este sentido inicia la reacción de Fenton entre el Fe<sup>2+</sup> y el peróxido de hidrógeno (Özyürek et al., 2008).



## ***CAPÍTULO IV. MATERIALES Y MÉTODOS***

---

#### 4.1 Introducción

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se desarrolló el trabajo experimental y análisis estadístico de los datos. Las cinéticas de secado de arándanos azules, zarzamora y se realizaron en un secador solar directo (SSD), un secador solar indirecto (SSI) y en un secador eléctrico de laboratorio bajo condiciones controladas (SCC). Los datos se ajustaron a 5 modelos matemáticos de capa fina. Adicionalmente, muestras de las bayas se secaron por liofilización (SL). Se obtuvieron las isotermas de sorción de humedad usando el método estático gravimétrico y se ajustaron los datos experimentales a cuatro modelos matemáticos, incluyendo el modelo GAB. A partir de estos resultados se determinaron algunas propiedades termodinámicas del proceso de sorción (energía libre de Gibbs y calor isostérico de sorción). Finalmente se estudió el efecto del diferente proceso de secado sobre los compuestos fenólicos (contenido total de antocianinas, contenido total de fenoles, contenido total de flavonoides) y la capacidad antioxidante por los métodos DPPH, ABTS y OH•.

#### 4.2 Materia prima

Con el fin de contribuir a la valorización del cultivo de bayas mexicanas, se estudiaron: el arándano azul (*Vaccinium corybosum*) (a), fresa (*Fragaria x ananassa*) (b) y zarzamora (*Rubus fruticosus*) (c). Las bayas, fisiológicamente maduros, de tamaño y calidad uniforme fueron conservadas en refrigeración a 5°C de 24 a 48 horas antes de ser procesados.

Antes de realizar los experimentos, la materia prima se lavó, desinfectó y cortó de diferentes maneras: la fresa se cortó en rebanadas transversales de 8 mm de grosor, el arándano azul en mitades y la zarzamora en cuatro partes (un corte transversal y otro longitudinal).

La figura 30 muestra las diferentes propiedades, tanto físicas como químicas que fueron valoradas en las tres frutas tratadas en este trabajo.

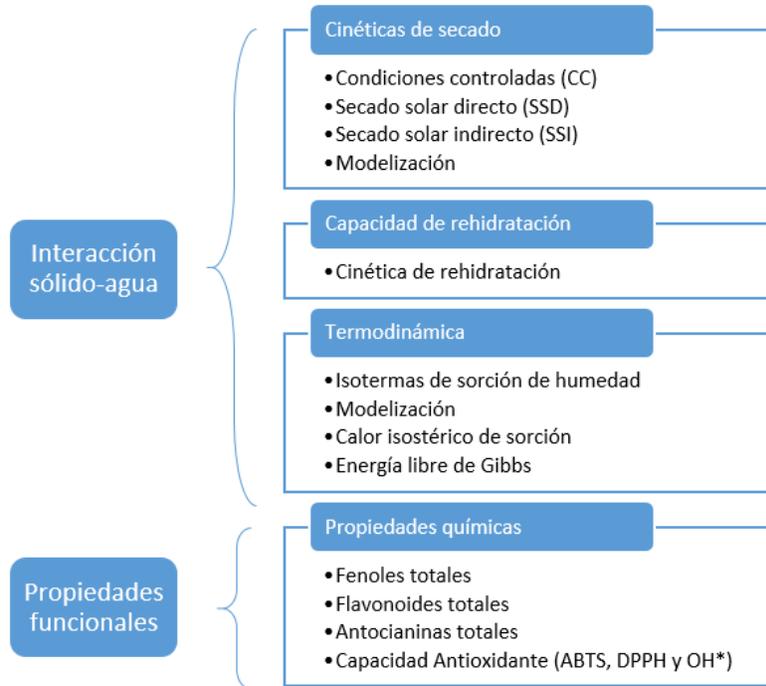


Figura 30. Aspectos físicos y químicos a evaluar en cada baya

### 4.3 Métodos de secado

Para el proceso de secado, la materia prima, se dividió en tres lotes, uno para secado solar directo (SSD), otro para el secado solar indirecto (SSI) y para el liofilizado (SL) (figura 31). Una parte de los frutos se sometieron a un secado bajo diferentes condiciones controladas para la obtención de las curvas características de secado.



Figura 311. Diferentes métodos de preservación aplicados a las bayas evaluadas

#### 4.3.1 Secado solar directo (SSD)

En este tipo de secador directo (figura 32) el aire y el producto calientan por el efecto invernadero y está conformado de dos partes: a) una cámara de acrílico transparente con orificios en el fondo y en las paredes laterales para permitir entrada de aire seco y b) Un extractor de aire caliente y húmedo. Este secador puede se puede operar en convección forzada. Tiene un área de exposición a la radiación solar de 0.48 m<sup>2</sup>.

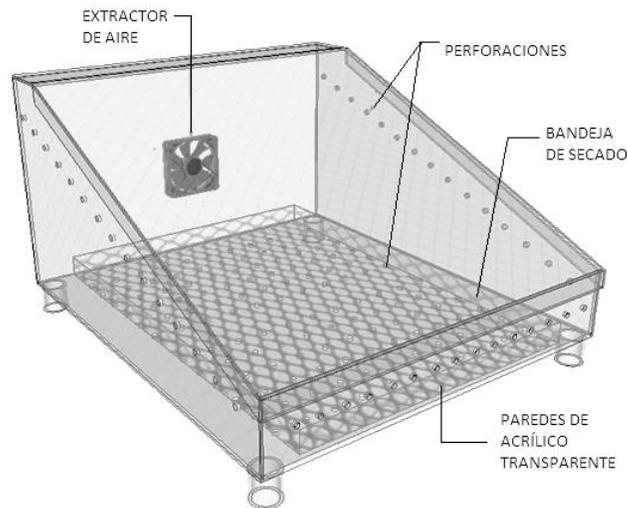


Figura 322. Esquema del secador solar directo (SSD)

Los experimentos se realizaron en días con el cielo despejado para obtener la máxima radiación incidente sobre el secador y con ello aumentar el efecto invernadero y elevar la temperatura. Se secaron hasta la humedad de equilibrio con variaciones de peso no mayores 0.01 g. Posteriormente se determinó el contenido de humedad final y las muestras secas se etiquetaron y conservaron para su posterior análisis químico de compuestos fenólicos y antioxidantes.

#### 4.3.2 Secado solar indirecto (SSI)

El sistema de secado solar indirecto (figura 33) consta de: la cámara de secado, el sistema de calentamiento solar de agua, un intercambiador de calor y un ventilador centrífugo que fue alimentado eléctricamente por un módulo de paneles fotovoltaicos. La cámara de secado es de tipo

túnel y está conformado por 5 secciones idénticas, cada una con una capacidad de 4 bandejas de secado ( $A=0.350 \text{ m}^2$  cada una) dispuestas una sobre otra con espacio de 5 cm entre cada una. El área total de secado es de  $7 \text{ m}^2$ . El SSI fue diseñado para obtener las condiciones de temperatura y velocidad del aire necesario para procesar una amplia variedad de alimentos. Puede funcionar durante el día y la noche o ambos. El secador consiste en un túnel rectangular con una sección de flujo constante donde el aire circula por convección forzada mediante un ventilador (12V -15 Ah) de corriente directa alimentado por medio de paneles fotovoltaicos. El sistema solar fotovoltaico consiste en un arreglo de paneles con una capacidad instalada de 400 W y un sistema de almacenamiento de energía formado de baterías para aplicación solar (*LTH*) con su respectivo controlador de carga y un sistema de iluminación de 40 W para la operación nocturna. El perfil de velocidad de aire obtenido dentro de la cámara de secado se encuentra en el anexo A.11. El agua caliente es obtenida por medio de cinco colectores solares planos de alta eficiencia ( $\text{Área} = 9 \text{ m}^2$ ). El agua circula a través de los colectores interconectados en paralelo. Finalmente el aire se calienta indirectamente mediante un intercambiador de calor aire-agua que se encuentra en el interior del túnel de secado.

De la misma manera, se seleccionaron días con el cielo despejado para garantizar la máxima radiación incidente sobre el los colectores solares para el calentamiento de agua y con ello obtener las mejores condiciones de temperatura y de flujo de aire caliente.

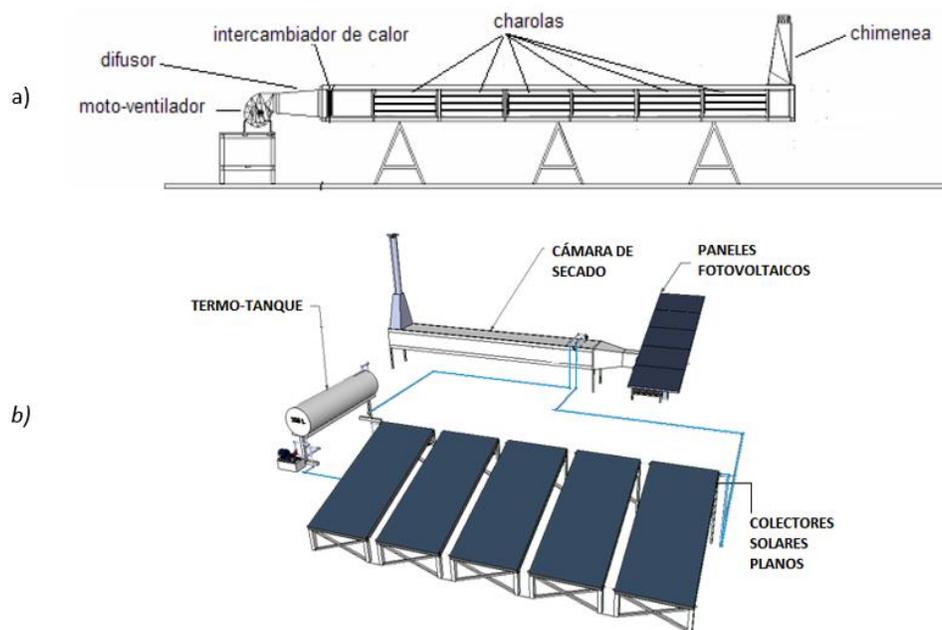


Figura 33. a) Esquema del secador solar indirecto (SSI) y b) sus componentes

Los alimentos fueron secados hasta que no ocurrió una variación mayor al 0.01 g, posteriormente fueron evaluadas en el contenido de humedad final y fueron etiquetadas y guardadas para posteriormente ser analizadas químicamente.

#### 4.3.3 Liofilizado (SL)

La liofilización es un método de conservación que consiste en deshidratar un alimento sometiéndolo a una congelación y posteriormente elimina el hielo por medio de un proceso de sublimación. Para este proceso se utilizó un liofilizador (Labconco, Mod. FreeZone 6) (figura 34) con una bomba de vacío de  $\frac{3}{4}$  hp, el cual puede remover hasta 4 litros de agua en 24 horas. El material biológico se sometió previamente a temperatura de congelamiento de  $-40$  °C y posteriormente se sometió al proceso de liofilización, el cual se realizó en una cámara de vacío a una temperatura fija de  $-50$  °C y una presión de 0.133 mbar. Las frutas fueron sometidas, al menos, a dos ciclos de deshidratación hasta llegar aproximadamente a un contenido de humedad de 8 % b.s.



Figura 34. Liofilizador de laboratorio Labconco Mod. FreeZone 6

#### 4.3.3 Secado en condiciones controladas (CC)

El equipo utilizado para secar alimentos en condiciones controladas de temperatura y velocidad de aire, fue diseñado, construido y evaluado, como parte de este trabajo doctoral, en el Instituto de Energías Renovables–UNAM (figura 35). Los detalles de diseño y evaluación se encuentran en el ANEXO A. El equipo está formado de: una cámara de secado, un ventilador centrífugo, un banco de resistencias eléctricas y un tablero de control. La cámara de secado está hecha de acrílico

transparente. Dentro de la cámara de secado hay una bandeja con un área de  $0.35 \text{ m}^2$ . El aire puede circular por la parte superior y/o inferior de la bandeja de secado y circula de manera longitudinal por la bandeja de secado hacia el exterior. El aire es impulsado mediante un motor de  $1/20 \text{ hp}$  con ventilador centrífugo de capacidad máxima de flujo volumétrico de  $570 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ , la alimentación es de la red eléctrica de  $220 \text{ V}$ . El ventilador toma el aire del ambiente, lo hace circular por el banco de resistencias eléctricas y posteriormente a la cámara de secado. La velocidad de aire es controlada mediante un transformador de corriente variable (Variac) conectado al moto-ventilador. El sistema de calentamiento consta de tres resistencias aletadas de  $1500 \text{ W}$  cada una ( $4.5 \text{ KW}$  de potencia neta). Cada resistencia puede funcionar de manera independiente y la temperatura es controlada mediante un PID (Proportional–Integral–Derivative controller) el cual usa como sensor de temperatura un termopar PT 1000 que se encuentra en el difusor de aire entre a la cámara de secado y el banco de resistencias.

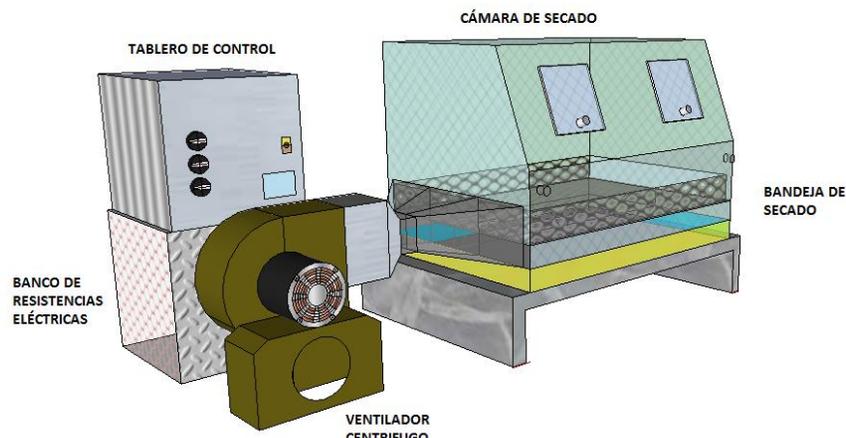


Figura 35. Esquema del secador eléctrico con control de temperatura y velocidad de aire (CC)

#### 4.4 Métodos de evaluación

##### 4.4.1 Contenido de humedad

El contenido de humedad de las muestras frescas fue evaluado usando un medidor de humedad Ohaus MB45 (Sensibilidad  $0.001 \text{ g}$ , repetibilidad a  $0.015\%$ ). La muestra ( $5\text{-}7 \text{ g}$  aproximadamente) se dividió en partes pequeñas ( $1\text{-}2 \text{ mm}$ ) y se distribuyeron uniformemente en todo el platillo porta muestras. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura de  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  con modo de

calentamiento estándar y modo de prueba A60, esto es, que la prueba concluye cuando la variación de peso es menor a 60 mg en 1 minuto. Las mediciones se realizaron por triplicado.

#### 4.4.2 Cinéticas de secado solar

Las cinéticas de secado solar se desarrollaron en el secador solar directo (SSD) y en el secado solar indirecto (SSI). Se tomó una muestra de cada uno de los alimentos cortados en las formas antes descritas y se introdujeron en el secador solar tipo directo (SSD) y en el secador tipo indirecto (SSI). El registro de peso se llevó a cabo con una balanza (Ohaus Mod. Adventurer, 0.01 g) de forma periódica, de la siguiente manera: la primera hora cada 15 minutos, la segunda hora, cada 30 minutos y el tiempo restante cada 60 minutos, hasta que el equilibrio se alcanzó. Este se consideró cuando se tuvo una pérdida de peso menor a 0.01 g durante las tres últimas mediciones.

Las ecuaciones utilizadas para calcular el contenido de humedad en base húmeda (4.1) y base seca (4.2), se muestra a continuación.

$$X_{w,bh} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (9)$$

$$X_{w,bs} = \frac{X_{w,bh}}{1 - X_{w,bh}} \quad (10)$$

Donde  $X_{w,bh}$  contenido de humedad (base húmeda)

$W_f$  Peso final (g)

$W_i$  Peso inicial (g)

$X_{w,bs}$  contenido de humedad (base seca)

#### 4.4.4 Modelado de las cinéticas de secado

Después del obtener el contenido de humedad inicial (base seca) y de pesar las muestras se realizó el ajuste de los datos experimentales a varios modelos empíricos (Tabla 6) de los cuales se seleccionará el más apropiado para describir la cinética de secado.

Tabla 6. Modelos matemáticos utilizados para ajustar los datos de la cinética de secado.

Nombre del modelo	Modelo	Referencia
Newton	$MR = \exp(-kt)$	[Ayensu, 1997]
Modified Page	$MR = \exp(-(kt)^n)$	[Suherman et al., 2012]
Henderson and Pabis	$MR = a \exp(-kt)$	[Kashaninejad et al., 2007]
Two-terms exponential	$MR = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	[Sacilik et al., 2007]
Wang and Singh	$MR = 1 + at + bt^2$	[Shi et al., 2008]

Las regresiones no lineales se realizaron en el programa DataFit 9 (Oakdale Engineering™ Oakdale, PA, USA) para obtener los parámetros de ajuste de los modelos utilizados tanto para describir las cinéticas de secado, como para las isotermas de sorción de humedad. La bondad de ajuste de los modelos fueron determinados por el coeficiente de determinación ( $r^2$ ), suma del errores cuadráticos (RMSE) y Chi cuadrada ( $\chi^2$ ).

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (MR_1 - MR_{pre,i}) \sum_{i=1}^n (MR_1 - MR_{exp,i})}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^n (MR_1 - MR_{pre,i})^2 \right] \left[ \sum_{i=1}^n (MR_1 - MR_{exp,i})^2 \right]}} \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N}} \quad (12)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2}{N - z} \quad (13)$$

- Donde  $MR_{pre,i}$  la i-esima relación de humedad predicha  
 $MR_{exp,i}$  la i-esima relación de humedad experimental  
 $N$  Número de observaciones  
 $Z$  Número de constantes

#### 4.4.5 Capacidad de rehidratación

Los experimentos de rehidratación fueron realizados según la metodología de Aral y Beşe (2016) en un baño de agua a 40, 50 y 60 ± 0.5 ° C). Aproximadamente 5 g de frutos secos se añadieron a 500 mL agua destilada en un vaso de precipitados. Las muestras fueron pesadas en intervalos de tiempo previamente determinados durante 150 minutos, o bien, donde se consideró que se alcanzó el equilibrio.

La capacidad de rehidratación (*CR*) de cada muestra se calculó con la siguiente ecuación (Marín et al., 2006)

$$CR = \frac{\text{Contenido de agua adsorbida (g H}_2\text{O)}}{\text{masa de la muestra deshidratada (g s.s.)}} \quad (14)$$

Los resultados se expresaron como gramos de agua adsorbida / gramos de sólido seco (g H<sub>2</sub>O adsorbida/g s.s.)

#### 4.5 Determinación de las isotermas de sorción de humedad

Para determinar las isotermas de sorción se obtuvieron pares de valores formados por la *a<sub>w</sub>* de las bayas evaluadas y el contenido de humedad en equilibrio que corresponde a dicha *a<sub>w</sub>*. Una vez obtenidos los puntos experimentales.

##### 4.5.1 Método estático gravimétrico

Las muestras de cada uno de los frutos se analizaron usando el método estático gravimétrico para obtener las isotermas de adsorción y desorción a 20, 35 y 45 °C con un total de tres repeticiones para cada muestra. El método implica la determinación del contenido de humedad de equilibrio de la fruta en diferentes humedades relativas para cada una de las temperaturas evaluadas.

#### 4.5.1.1 Preparación de la muestra

Para determinar las isotermas de sorción humedad, las muestras de las bayas una vez deshidratadas por los diferentes métodos antes descritos, fueron puestas en un desecador de laboratorio por 48 horas para obtener las muestras con un contenido de humedad uniforme y lo más bajo posible. Posteriormente las muestras fueron homogenizadas en tamaño (usando un molino eléctrico de laboratorio) formando una sola muestra para ser utilizados en los experimentos.

En el caso de las muestras que fueron utilizadas para la obtención de las isotermas de desorción, los frutos frescos se fraccionaron en partes de tamaño de tamiz número 35 justo antes de ser colocados en los microclimas con las soluciones salinas para su determinación de  $a_w$ .

#### 4.5.1.2 Establecimiento de la actividad de agua

Para hacer la determinación de la curva de adsorción y desorción se prepararon ocho soluciones salinas saturadas (Tabla 7) para cubrir un intervalo de  $a_w$  entre 0.09 y 0.92. Todas las sales utilizadas fueron de grado químicamente puro de la marca Fermont (Monterrey, México).

Las soluciones saturadas de sal fueron seleccionadas para establecer los diferentes niveles de actividad de agua o humedad relativa en equilibrio en el ambiente que rodea al alimento a diferentes temperaturas.

Tabla 7. Actividad de agua de las soluciones salinas utilizadas para la determinación de isotermas de sorción

Compuesto	Solubilidad a 20°C (g /100 mL H <sub>2</sub> O)	Humedad relativa ( $a_w$ )
NaOH	109	0.09
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	253	0.21
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	109.2	0.43
NaBr	90.5	0.57
NaNO <sub>2</sub>	80.8	0.68
NaCl	35.89	0.75
KCl	34.2	0.84
KNO <sub>3</sub>	33.06	0.92

Las muestras secas de fresa, zarzamora y arándanos azules fueron tomadas al azar y colocados en ocho microclimas con diferentes soluciones saturadas de cada una de las sales seleccionadas y almacenadas en una cámara de adsorción de humedad (figura 36) con control de temperatura con una precisión de  $\pm 0.48$  °C según el método descrito por Kaymak-Ertekin & Saltanoglu (2001) y Wolf, Spiess, & Jung (1985).

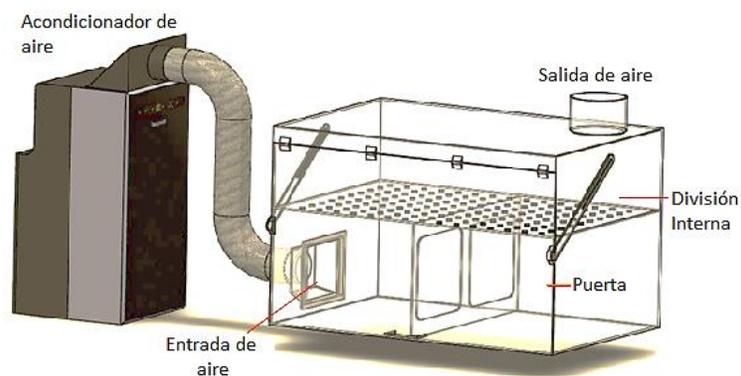


Figura 36. Esquema de la cámara de sorción de humedad

#### 4.5.1.3 Determinación del contenido de humedad en equilibrio

Las muestras se pesaron periódicamente en una balanza analítica (figura 37) (BOECO Bas 31 Plus, sensibilidad 0.01 mg) hasta que se alcanzó el equilibrio en el peso. El contenido de humedad en equilibrio se definió como el punto en el que en tres mediciones de peso consecutivas no excede 0.001 g de diferencia. El equilibrio se alcanzó entre los 10 y 14 días de experimentación.

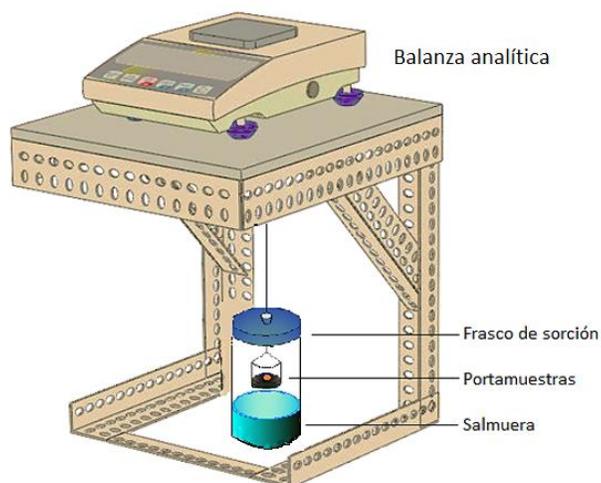


Figura 37. Esquema del dispositivo para el pesaje de las muestras durante la sorción

Una vez que las muestras no presentaron variación en el peso, se consideró que estaban en equilibrio y éstas fueron retiradas de las cámaras de adsorción de humedad. Se consideró como el contenido de humedad en equilibrio a la media aritmética de las tres repeticiones. El contenido de humedad se determinó siguiendo las directrices del método oficial de la AOAC (1997) para la determinación de humedades de alimentos.

Una vez determinadas las isothermas de sorción experimentales, se procedió a su ajuste matemático varios modelos matemáticos con el objeto de determinar los parámetros característicos de los mismos.

#### 4.5.2 Modelado de las isothermas de sorción de humedad

Varios modelos han sido utilizados en la literatura para describir las isothermas de sorción de muchos alimentos (Chirife & Iglesias, 1978; Bahloul, Boudhrioua & Kechaou, 2008; Basu, Shivhare, & Mujumdar, 2006). En este trabajo, se seleccionaron cuatro modelos para describir el equilibrio de sorción de las bayas. Los modelos seleccionados se muestran en la tabla 8:

Tabla 8. Modelos matemáticos utilizados para la descripción de isothermas de sorción

Modelo	Expresión matemática
Oswin, 1946	$X = A(a_w/1 - a_w)^b$
Peleg, 1993	$X = (k_1 a_w^{n1}) + (k_2 a_w^{n2})$
Lewicki, 2000	$X = A(1/a_w - 1)^{b-1}$
GAB (Van der Berg and Bruin, 1981)	$X = \frac{(X_m C k a_w)}{(1 - k a_w) (1 + (C - 1) k a_w)}$

*k*<sub>1</sub>, *k*<sub>2</sub>, *n*<sub>1</sub>, *n*<sub>2</sub>, *b*, *a*= constantes [adimensional]  
*a*<sub>w</sub>= actividad de agua [adimensional]  
*X*= contenido de humedad [g agua/g s.s.]  
*X*<sub>m</sub>= Contenido de humedad de la monocapa [g agua/g s.s.]  
*C*= Constante de Guggenheim [adimensional]  
*k* = constantes relacionadas con la interacción de energías entre las sitios primarios y secundarios de adsorción [adimensional]

Para identificar cuál de los modelos evaluados fue el mejor en cuanto a la bondad de ajuste, se tomaron en cuenta los parámetros estadísticos, coeficiente de determinación (*r*<sup>2</sup>), chi cuadrada ( $\chi^2$ ) y la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*), con las ecuaciones antes descritas.

## 4.6 Propiedades termodinámicas de sorción

### 4.6.1 Calor isostérico de sorción

El calor isostérico de sorción se disipa durante la adsorción (Cortés et al., 2009; Cortés et al., 2010a; y se puede calcular sobre la base del equilibrio establecido entre las fases condensadas y gas utilizando la ecuación de Clapeyron para la sorción de equilibrio. Si la entalpía diferencial de adsorción es una cantidad negativa, la fisorción es un proceso exotérmico. El valor absoluto de  $Q$  se llama *calor isostérico*.

Esta propiedad se expresa termodinámicamente la siguiente manera:

$$Q = (v_n / v_g - 1) R Z (\partial \ln P / \partial (1/T)) = H_g - H_n \quad (15)$$

donde,  $P$  y  $T$  son la presión y la temperatura de equilibrio, respectivamente.  $R$  es el valor de la constante en la ecuación de estado,  $Z$  es el factor de compresibilidad ( $Z = 1$  para un gas ideal y  $Z \neq 1$  para un gas real) y  $v_n$  y  $v_g$  denotar el volumen parcial de las especies adsorbidas y la etapa de gas,  $H_g$  y  $H_n$  son la entalpía molar de la fase gaseosa y la entalpía molar de la fase adsorbida, respectivamente. Despreciando el volumen molar de la fase condensada y la fase gaseosa, considerando un comportamiento del gas ideal, resulta en la ecuación de Clausius-Clapeyron (Cortés y Chejne, 2010; Cortés, et al., 2010).

$$Q_{st} = -R ((\partial \ln a_w) / \partial (1/T)) x = H_g - H_n \quad (16)$$

El calor isostérico obtenido por la ecuación de Clausius-Clapeyron es independiente de la temperatura y la presión, y se calcula tomando el valor de la pendiente de una línea recta (isostérico) de la relación  $\ln(a_w)$  frente a " $1/T$ ". A partir de un conjunto de datos experimentales de equilibrio de fases entre el alimento y el vapor de agua, es posible describir completamente el equilibrio de sorción y evaluar el calor isostérico de sorción usando la ecuación anterior.

Calor isostérico neto representa la energía de unión de agua del sustrato, es decir, el calor adicional al calor de vaporización de agua pura que producto pueda ser deshidratado. El cálculo se puede hacer utilizando las isotermas de adsorción obtenidas a diferentes temperaturas. La valor de  $Q_{st}$  generalmente aumenta a medida que el grado de avance deshidratación (Akkad et al., 2008).

#### 4.6.2 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para un proceso termodinámico o una reacción química a presión y temperatura constantes. La diferencia en el cambio de la energía libre de Gibbs se produce durante una reacción igual al cambio de la entalpía del sistema, menos el cambio en el producto la temperatura y la entropía del sistema.

En base a analogías entre los procesos de adsorción y condensación, la relación entre el potencial de adsorción y la presión ambiente se infiere a través de los cambios en la energía libre de Gibbs en base a la teoría de Polanyi (1916). Esta relación asume el comportamiento termodinámico de la fase adsorbida que sea idéntica a la de la fase condensada; Por lo tanto, es también conocida como la aproximación de condensación (Ecuación 17).

$$\Delta G = \bar{R}T \ln \left( \frac{P^0}{P} \right) = -A \quad (17)$$

donde  $A$  es el potencial de adsorción (trabajo molar de adsorción),  $T$  y  $P$  es la temperatura y presión en equilibrio. La energía libre de Gibbs es referida a una presión estándar " $P^0$ ".

#### 4.7 Obtención de los extractos a partir de los frutos secos

Los compuestos polifenólicos en vegetales se encuentran libres, unidos a la pared celular o bien, a las proteínas. Los fenoles o polifenoles son metabolitos secundarios que se sintetizan exclusivamente en plantas y microorganismos, son considerados como los principales antioxidantes en los alimentos. Los polifenoles solubles o extraíbles son fenoles de bajo o intermedio peso molecular, que pueden ser extraídos usando diferentes solventes.

La polaridad de un solvente le confiere propiedades de solubilización de los diferentes solutos con características químicas y estructurales similares a las del soluto. La obtención de los extractos se basa en el principio que los solutos afines a cada solvente se disuelven en fase homogénea, cada solvente, idealmente, debe disolver el soluto rompiendo enlaces intermoleculares que lo mantienen unido a la estructura celular del fruto.

La constante dieléctrica es una propiedad macroscópica característica de cada material y está relacionado con la permitividad eléctrica del medio y se utiliza para determinar la polaridad de cada solvente. Se considera que un solvente es polar cuando su constante dieléctrica es elevada. La polaridad de los enlaces se debe a la electronegatividad propia de cada átomo. Si la diferencia de electronegatividad de dos átomos enlazados es grande, la polaridad del enlace entre ambos será mayor.

Existen muchas técnicas para recuperar los antioxidantes de frutos, tales como extracción Soxhlet, maceración, asistido por ultrasonido, etc. Sin embargo, el rendimiento de la extracción y la actividad antioxidante no sólo dependen del método de extracción utilizados, sino también del disolvente utilizado para la extracción y no existe un método de extracción único que pueda considerarse estándar (Do et al., 2014). Los extractos fenólicos contienen mezclas complejas de algunas clases de fenoles, que son selectivamente solubles en los diferentes disolventes. En este sentido, la polaridad del disolvente juega un papel clave en el aumento de la solubilidad del fenol (Boeing et al., 2014; Boulekbache-Makhlouf et al., 2013). Los disolventes polares se utilizan con frecuencia para la recuperación de los polifenoles a partir de matrices vegetales. Los disolventes más adecuados son mezclas acuosas que contienen etanol, metanol, acetona y acetato de etilo. Los solventes de polaridad intermedia (acetato de etilo) son más afines a los flavonoides (Do et al., 2014).

La tabla 9 muestra la constante dieléctrica de los solventes utilizados en la extracción de los compuestos fenólicos de las bayas seleccionadas.

*Tabla 9. Disolventes utilizados para la extracción de compuestos fenólicos*

Disolvente	Formula química	Constante dieléctrica	Tipo de solvente
Acetato de etilo	$\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_3$	6.0	Polar aprótico
Diclorometano	$\text{CH}_2\text{-Cl}_2$	9.1	Polar aprótico
Metanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$	33	Polar prótico

Parte de la clasificación de los solventes considera a aquellos que son próticos y apróticos. Los disolventes próticos son moléculas muy polares que contienen protones ( $\text{H}^+$ ) ácidos y en consecuencia pueden formar puentes de hidrógeno con facilidad con los soluto. Por otro lado los disolventes apróticos no contienen hidrógenos ácidos, por lo cual no pueden formar puentes de

hidrógeno. Esta es una de las propiedades que determina el grado de extracción de ciertos componentes.

#### 4.7.1 Reactivos

*Tabla 10. Lista de reactivos químicos utilizados para la obtención de extractos*

Reactivo	Grado	Proveedor
Diclorometano	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Acetato de Etilo (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	Analítico	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Analítico	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Ácido acético glacial (CH <sub>3</sub> COOH)	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)

#### 4.7.2 Procedimiento

El método o rutina de extracción (figura 38) que se empleó para todos los análisis realizados fue el siguiente: 10 gramos de materia seca de cada una de las bayas (arándanos azules, fresas y zarzamoras) se maceraron en 100 mL de diclorometano seguido de una extracción asistida por ultrasonido por 30 minutos a 30°C en un limpiador ultrasónico (Cole-Parmer Mod. 8891), posteriormente la muestra húmeda se filtró con ayuda de un matraz kitasato y papel filtro Wathman (10 µm), el solvente se lleva a sequedad mediante un rotavapor semiautomático (Buchi Mod. R-215) y el producto de la evaporación se recupera con de diclorometano y con ayuda de una *pipeta Pasteur* y una perilla apropiada se envasa en un vial de vidrio color ambar de 5 mL de capacidad.

Posteriormente el material recuperado de la primera extracción sólido-líquido se maceró en acetato de etilo para después someterla a un baño ultrasónico por 30 minutos a 30°C en el limpiador ultrasónico antes descrito, después se filtró con ayuda de un matraz kitasato y papel filtro Wathman (10 µm). Posteriormente se evapora hasta llegar a un 50% de su volumen original en el rotavapor, el volumen recuperado se traslada a un embudo de separación y se agrega, en dos etapas de 25 mL en cada una, acetato de etilo; se tapa el embudo de separación y se mezclan las fases con movimientos suaves y uniformes, se voltea el embudo y se abre la llave para liberar la presión de su interior. Después de esperar el tiempo necesario para que los componentes de la mezcla se separen en 2

fracciones resultantes, se extrae la solución precipitada seguida de la sobrenadante. Con 25 mL más de acetato de etilo se repite el procedimiento para hacer una segunda extracción siguiendo el mismo procedimiento.

Posteriormente el material recuperado de la segunda extracción se maceró en un solvente ternario compuesto de Metanol-Agua-Ácido acético (80:20:0.5%) y se sometió a un baño ultrasónico por 30 minutos a 30°C, después se filtró con ayuda de un matraz kitasato y papel filtro Wathman (10 µm) y después se evaporó hasta sequedad.

Cada una de las fracciones resultantes se evaporó totalmente mediante el rotavapor. La fracción sobrenadante se recuperó con unos mililitros del solvente correspondiente al tipo de fracción obtenida y se vertieron en viales de vidrio color ámbar de 5 mL de capacidad. Posteriormente todas las fracciones recuperadas se llevaron nuevamente a sequedad a temperatura ambiente dentro de un desecador en condiciones de vacío por un lapso de 15 días.

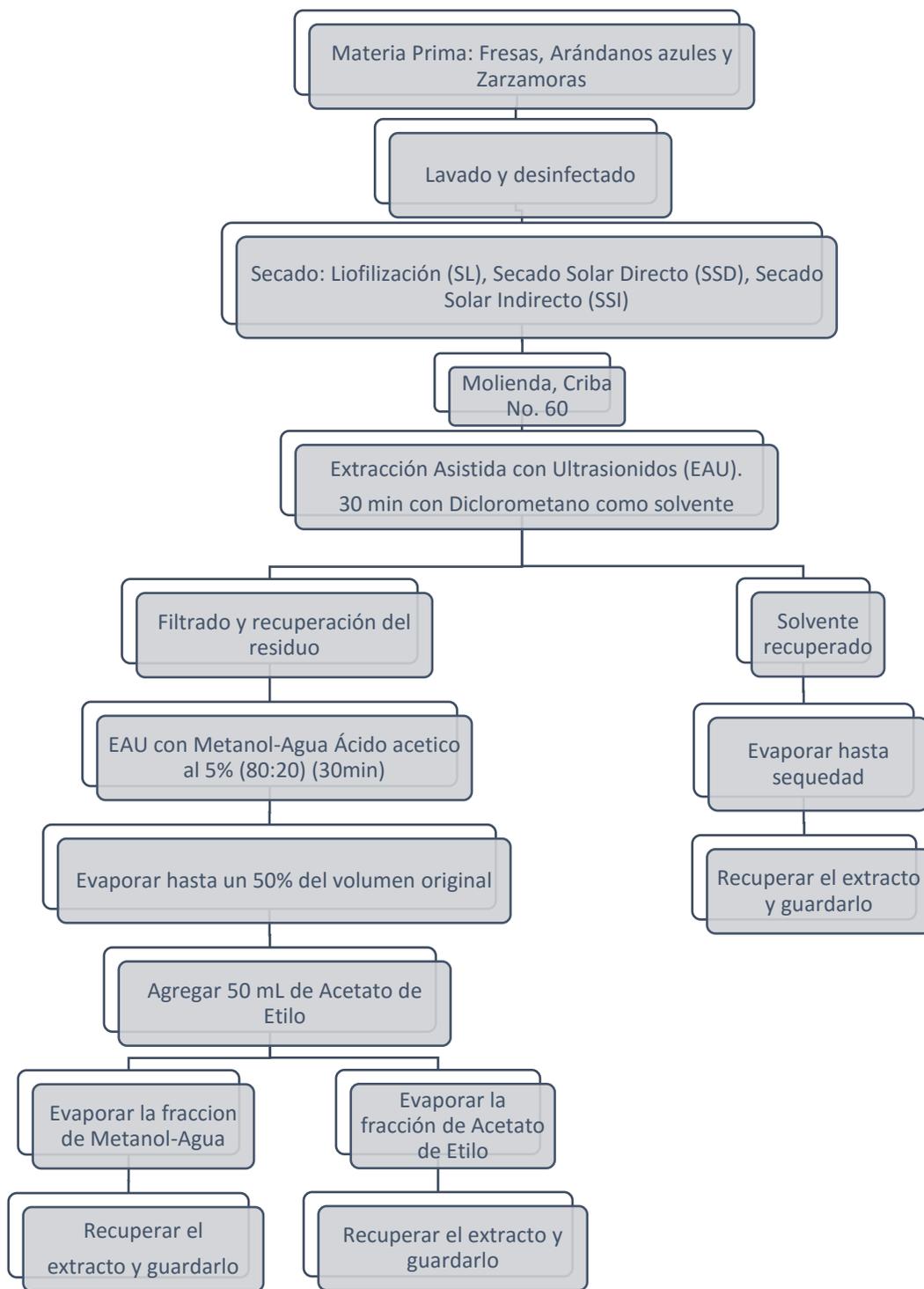


Figura 38. Obtención de los extractos de fresas, arándanos azules y zarzamoras deshidratados por secado solar directo (SSD), secado solar indirecto (SSI) y liofilización (SL).

## 4.8 Métodos de evaluación de compuestos fenólicos

### 4.8.1 Fenoles totales

#### 4.8.1.1 Reactivos

Para la determinación del contenido de fenoles totales fueron utilizados los reactivos descritos en la Tabla 11.

*Tabla 11. Reactivos químicos utilizados en la determinación de fenoles totales*

Reactivo	Grado	Proveedor
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Analítico	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Ácido acético glacial (CH <sub>3</sub> COOH)	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Carbonato de sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )		J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Reactivo de Folin-Ciocalteu	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)

#### 4.8.1.2 Procedimiento

La cantidad de fenoles totales se determinó con el método colorimétrico usando el reactivo Folin-Ciocalteu (Mattahaus, 2002; Slinkard and Singleton, 1977). Se tomaron 0.05 g de cada extracto y se llevaron a un volumen de 5 mL con metanol-agua-ácido acético (80:20:0.5), posteriormente se tomó una alícuota de 100  $\mu$ L y se vació a un tubo de ensayo, posteriormente se mezcló con 2 mL de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 2% (w/v), se agitó a 2000 rpm durante 30 segundos y se dejó reposar por 2 minutos, posteriormente se agregaron 100  $\mu$ L del reactivo Folin-Ciocalteu (diluido previamente con agua destilada 1:1). Después de 30 minutos de espera y terminada la reacción, se midió la absorbancia de la soluciones a una  $\lambda=750$  nm (usando como blanco agua destilada) con un espectrofotómetro de doble haz (Perkin Elmer, Tokio). Posteriormente se utilizó el software Cintral (GBC-Scientific Equipment) para la adquisición de los datos de las absorbancias. Los experimentos se realizaron por triplicado y los cálculos se realizaron usando una curva estándar de ácido gálico como referencia. Los resultados fueron expresados como miliequivalentes ácido gálico (GAe)/g s.s.

## 4.8.2 Flavonoides totales

### 4.8.2.1 Reactivos

Para la determinación del contenido de flavonoides totales fueron utilizados los reactivos descritos en la Tabla 12.

*Tabla 12. Reactivos químicos utilizados en la determinación de flavonoides totales*

Reactivo	Grado	Proveedor
Nitrito de sodio (NaNO <sub>2</sub> )	Analítico	J. T. Baker (Philipsburg, NJ, USA)
Cloruro de aluminio (AlCl <sub>3</sub> )	Analítico	J. T. Baker (Philipsburg, NJ, USA)
Hidróxido de sodio NaOH, 1M	Analítico	J. T. Baker (Philipsburg, NJ, USA)
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Analítico	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Ácido acético glacial (CH <sub>3</sub> COOH)	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)

### 4.8.2.2 Procedimiento

La determinación de flavonoides se realizó de acuerdo con un ensayo colorimétrico descrito por González-Aguilera (2007). Se tomaron 0.05g aproximadamente de cada extracto y se llevaron a un volumen de 3 mL con metanol-agua-ácido acético (80:20:0.5%). Se tomó 1 mL de alícuota y se mezcló con 1400 µL de agua destilada y 300 µL de nitrito de sodio (NaNO<sub>2</sub>) al 5%, después se agitó por 2 minutos a 1000 rpm. Posteriormente se adicionan 300 µL de cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) al 10% diluido en metanol y 2 mL de una solución de hidróxido de sodio 1 molar (NaOH; 1M). Después de 5 minutos se leyó la absorbancia de las muestras a  $\lambda=415$  nm. La curva de calibración se realizó usando catequina como referencia y los resultados se expresaron como miliequivalentes de catequina /g s.s.

## 4.8.3 Antocianinas totales

### 4.8.3.1 Reactivos

Para la determinación del contenido de antocianinas totales fueron utilizados los reactivos descritos en la Tabla 13.

Tabla 13. Reactivos químicos utilizados en la determinación de antocianinas totales

Reactivo	Grado	Proveedor
Buffer acetatos pH 4.54	Analítico	J. T. Baker (Philipsburg, NJ, USA)
Buffer de cloruros pH 0.99	Analítico	J. T. Baker (Philipsburg, NJ, USA)
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	Analítico	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA)
Ácido acético glacial (CH <sub>3</sub> COOH)	Analítico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)

#### 4.8.3.1 Procedimiento

Las antocianinas totales se determinaron mediante el método diferencial de pH (Gaviria et. al. 2007) con algunas modificaciones. Se tomaron aproximadamente 0.05 g de cada extracto y se llevaron a un volumen de 3 mL con metanol-agua-ácido acético (80:20:0.5). Se tomó una alícuota de 200 µL de la solución resultante del extracto vertieron a un tubo de ensayo, después se adicionaron 1800 µL de una solución buffer de acetatos (pH = 4.54), en otro tubo de ensayo se vertió una alícuota igual y se mezcló con una solución buffer de cloruros (pH = 0.99), después de 5 minutos de reacción las absorbancias son medidas a 510 nm y 700 nm. El espectrofotómetro se calibra usando como *blanco de referencia*, agua destilada.

Los resultados obtenidos se sustituyen en la siguiente ecuación

$$A = [(A_{510} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{510} - A_{700})_{pH4.5}] \quad (18)$$

Se usó el Cianidin-3-glucósido como referencia y para calcular la concentración en la muestra original se usó la siguiente formula:

$$\text{Antocianina monomeric (mg/L)} = \frac{A * P.M. * FD * 1000}{\epsilon * L} \quad (19)$$

Donde, *PM*    Peso molecular de cianidin-3-glucosido (449.2 g/g mol)  
*A*        Absorbancia calculada  
*FD*        Factor de dilución  
*E*        Coeficiente de extinción molar (26900)  
*L*        Ancho de la celda

Los resultados se expresaron como miliequivalentes de cianidin-3-glucósido/gramo de muestra seca.

#### 4.9 Métodos de evaluación de la capacidad antioxidante

##### 4.9.1 Muestras a evaluar

Se evaluaron un total de 27 muestras; 9 correspondieron a los experimentos de cada una de las 3 bayas. Cada bloque (arándano azul, fresa y zarzamora) consistió en 3 muestras de extractos para cada tipo de extracto utilizado (MeOH: H<sub>2</sub>O: Ac. Acético, Acetato de etilo y Diclorometano); para cada uno de los métodos de secado (SL, SSI y SSD).



*Figura 39. Soluciones madre de los extractos para el análisis de la actividad antioxidante*

##### 4.9.2 Instrumentación y material de laboratorio

El siguiente instrumental fue utilizado para la determinación de la capacidad antioxidante:

- Micropipetas de 50-100, 100-1000 y 1000 a 5000  $\mu$ l.
- Matraces aforados de 5 y 10 mL.
- Agitador vortex (Ika, USA).
- Viales Ependorf de 1 mL y viales ambar 5 mL.
- Balanza de precisión (sensibilidad 0,1 mg), Ohaus Explorer mod. H4737
- Lector de placas de ELISA (EPOCH)

#### 4.9.3 Expresión de los resultados.

Los métodos que miden la capacidad antioxidante, y emplean el valor de capacidad antioxidante equivalente al Trolox (TEAC) al expresar sus resultados se basan en la habilidad de las moléculas antioxidantes para captar un radical. En los métodos ABTS, DPPH,  $\text{OH}^{\bullet}$  la capacidad antioxidante se expresó como porcentaje de inhibición de la muestra y a partir de este dato se calculó el valor TEAC, que se define, como la concentración Trolox que tiene la misma actividad antioxidante que una concentración 1 mg de la sustancia a ensayar. El reactivo Trolox es un análogo hidrosoluble de la vitamina E, se usa como estándar antioxidante por ser soluble en fases acuosas y orgánicas (Ramírez, 2013).

La lectura se hace mediante un lector de placas de ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay) que es especial para inmuno-ensayos (figura 40). Es un espectrofotómetro especializado que permite efectuar lecturas en un rango amplio de longitudes de onda. Sin embargo, como es un espectrofotómetro de amplio espectro (UV-Vis), se puede usar para efectuar ensayos de capacidad antioxidante por métodos colorimétricos en los ensayos ABTS, DPPH y  $\text{OH}^{\bullet}$ , entre otros.



Figura 40. Lector de placas de ELISA utilizado en las técnicas ABTS, DPPH y  $\text{OH}^{\bullet}$

Para todas las técnicas de medición, se determinó la curva de calibración de Trolox (figuras 41-43) usando diferentes concentraciones frente a las variaciones de absorbancia del radical correspondiente, obteniendo así las regresiones lineales y la ecuación que lo representa para poder hacer los cálculos respectivos.

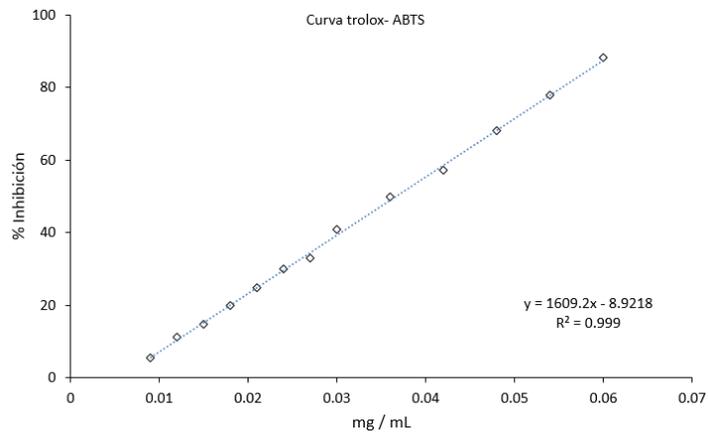


Figura 41. Curva de calibración de Trolox para el radical ABTS

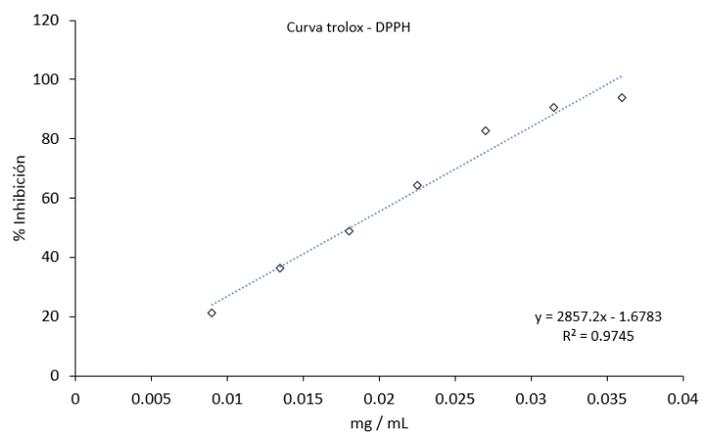


Figura 42. Curva de calibración de Trolox para el radical DPPH

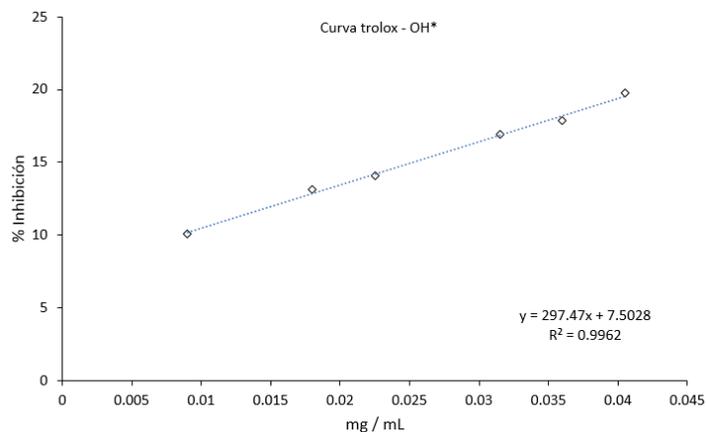


Figura 43. Curva de calibración de Trolox para el radical OH\*

El valor del equivalente de Trolox de los extractos de la muestra se calculó una vez que se consiguió el estado de equilibrio en la reacción del ABTS, DPPH y OH\*. El valor del porcentaje de inhibición se interpoló en las curvas de calibración respectivas para obtener la cantidad de antioxidante que provoca un porcentaje de inhibición equivalente a la de los extractos ensayados.

#### 4.9.4 Capacidad secuestrante del radical ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) ABTS

##### 4.9.4.1 Reactivos

Para la determinación de la actividad antioxidante fueron utilizados los reactivos descritos en la Tabla 14.

Tabla 14. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (ABTS)

Reactivo	Proveedor
<b>Estándares de referencia</b>	
Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico)	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
<b>Reactivos</b>	
Ácido 2,2-azinobis-[3 etilbenzotiazolin-6-sulfónico]	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Ácido 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic (Trolox)	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Persulfato de potasio	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA
Etanol	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA

#### 4.9.4.2 Procedimiento

Para la preparación de 5 mL del radical se pesaron 19.18 mg de ABTS (Sigma–Aldrich, St. Louis, USA) y 3.2 mg de persulfato de sodio (Fermont) y se mezclaron con 5 mL de agua destilada. La oxidación con persulfato de sodio se lleva a cabo a temperatura ambiente, en ausencia de luz y en un tiempo de 12 a 16 h para garantizar la formación del radical. Esta solución es estable durante 24 horas. Cuando se procedió con el análisis la solución de ABTS• se diluyó con etanol y agua destilada para obtener una absorbancia de 0.70 ( $\pm 0.2$ ) a una  $\lambda=734$  nm. Esto se consigue mezclando 1 mL de la solución del radical con 5 mL de etanol y 5 mL de agua destilada aproximadamente. El ensayo se realizó con diferentes concentraciones del extracto (100, 75, 50 y 25  $\mu$ L) completando a 100  $\mu$ L con el reactivo ABTS. El volumen final se aforó a 200  $\mu$ L con una mezcla MeOH: H<sub>2</sub>O (1:1).

El radical ABTS<sup>•+</sup> es indicado para ensayos de compuestos coloreados, como el caso de los antocianos, por presentar absorción máxima próxima a la región infrarroja (734nm) reduciendo posibilidades de interferencias de compuestos coloreados que absorben en la región del visible o compuestos resultantes de reacción secundaria, (Kuskosky, 2004).

La capacidad secuestrante sobre el radical ABTS expresado en porcentaje se calcula con la ecuación 20.

$$\%CS_{ABTS} = \left( \frac{\text{Absorbancia}_{t=0} - \text{Absorbancia}_{t=1}}{\text{Absorbancia}_{t=0}} \right) * 100 \quad (20)$$

#### 4.9.5 Capacidad secuestrante del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH)

##### 4.9.5.1 Reactivos

Para la determinación de la actividad antioxidante fueron utilizados los reactivos descritos en la Tabla 15.

Tabla 15. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (DPPH)

Reactivo	Proveedor
<b>Estándares de referencia</b>	
Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico)	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
<b>Reactivos</b>	
Carbonato de sodio	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA
Ácido gálico	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
2,2-Difenil-1-Picryl hidrazilo (DPPH)	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Metanol HPLC	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA

#### 4.9.5.2 Procedimiento

Para preparar la solución patrón, se pesó  $1.1 \pm 0.1$  mg del radical DPPH y se agregó metanol hasta un volumen de 10 mL en un matraz aforado. La solución se guardó a  $5^\circ\text{C}$  en un frasco colar ámbar en la oscuridad hasta el momento de su uso. La solución de trabajo fue obtenida mezclando la solución patrón (10 mL) con metanol (45 mL) para obtener una absorbancia de  $1.100 \pm 0.20$  a  $\lambda=517$  nm.

El equivalente (TEAC) de Trolox es utilizado para estandarizar los resultados, los cuales se expresan en términos de micromoles de equivalentes de Trolox por g de muestra seca (TEAC /g s.s.). Los resultados también se pueden expresar mediante el término  $IC_{50}$  que es la cantidad de antioxidante necesario para reducir hasta un 50% la concentración inicial del radical DPPH (Joon-Kuan and Shibamoto, 2009). El cambio de coloración después de la reacción se ejemplifica en la figura 44.



Figura 44 Placa de ELISA antes y después de la lectura (0 y 30 minutos)

La capacidad secuestrante sobre el radical DPPH es expresado en porcentaje y se calcula con la ecuación 20

4.9.6 Capacidad secuestraste del radical hidroxilo (OH<sup>\*</sup>)

## 4.9.6.1 Reactivos

Tabla 16. Estándares y reactivos utilizados en la determinación de capacidad antioxidante (OH<sup>\*</sup>)

Reactivo	Proveedor
<b>Estándares de referencia</b>	
Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico)	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
<b>Reactivos OH<sup>*</sup></b>	
Cloruro ferroso	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA
1,10-fenantrolina (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )	Sigma- Aldrich (St. Louis MO)
Solución buffer de fosfatos	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	J. T. Baker, Philipsburg, NJ, USA

## 4.9.6.2 Procedimiento

El efecto de la capacidad atrapadora del radical hidroxilo se basó en la reacción de Fenton (Yu et al., 2004; Yuan et al., 2012). El radical hidroxilo (OH<sup>\*</sup>) se forma con 0.5 mL cloruro ferroso (3 mM), 5 mL 1-10 fenantrolina (3 mM) y 2 mL de buffer de fosfato de potasio (2.5 mM) y con 0.1 % de peróxido de hidrógeno (0.5 mL) (Tepe et al., 2004).

Posteriormente 0.5 mL de peróxido de hidrógeno al 1% fue agregada a la mezcla para iniciar la reacción. Después de 30 minutos de incubación a 37°C la absorbancia de la muestra fue medida a 560 nm. El BHT fue utilizado como control positivo. La capacidad atrapadora del radical hidroxilo se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Capacidad atrapadora(\%)} = (A_S - A_1/A_0 - A_1) * 100 \quad (21)$$

Donde A<sub>0</sub> es la absorbancia de la muestra control sin la muestra de prueba y agua, A<sub>1</sub> es la absorbancia del control sin la muestra de prueba y A<sub>S</sub> es la absorbancia de la muestra de prueba.

## *CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

---

## 5.1 Introducción

En esta sección la discusión de los resultados se presenta en dos partes. La primera, describe la evaluación de los fenómenos físicos del proceso de sorción de agua en los alimentos y la segunda parte describe la evaluación cuantitativa de los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante de las muestras obtenidas como producto del secado solar y liofilizado.

Los experimentos hechos en este estudio fueron realizados para proveer un entendimiento del proceso de secado el cual afecta la cinética de deshidratación y la calidad del producto en cuanto el contenido de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante. Diferentes métodos de secado fueron aplicados a las bayas: secado solar directo (SSD), secado solar indirecto (SSI) y liofilizado (SL). Se realizaron las cinéticas de secado solar. Se determinó la curva característica de secado en un secador eléctrico de laboratorio a  $1.5 \text{ ms}^{-1}$  a tres diferentes temperaturas (40, 50 y 60 °C). Las cinéticas de rehidratación a diferentes temperaturas (40, 50 y 60°C) se realizaron para cada uno de los métodos de secado (SSD, SSI y SL) aplicados a las bayas. Por otro lado, diferentes temperaturas fueron ensayadas para obtener las isothermas de adsorción y observar el efecto que tiene la temperatura sobre este proceso. Adicionalmente se determinó el par de curvas adsorción-desorción a 25°C y las propiedades termodinámicas de sorción (calor isostérico y energía libre de Gibbs) se determinaron para cada baya.

En cada método de secado se obtuvieron tres diferentes extractos (metanol: agua: ácido acético (80:20:0.5%), acetato de etilo y diclorometano). Para determinar la calidad de las bayas secas en base a su composición, el contenido de fenoles totales, flavonoides totales, antocianinas totales y capacidad antioxidante por los métodos de capacidad atrapadora de radicales 2,2-diphenylpicrylhydrazyl (DPPH), radical 2,2'-azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) (ABTS) y de  $\text{OH}^\bullet$  fueron cuantificados con métodos espectrofotométricos. Los alcances de la presente investigación no consideraron el análisis de la utilización de los solventes utilizados y su intercomparación, así como la identificación de la estructura molecular los compuestos bioactivos.

## 5.2 Cinéticas de secado solar

### 5.2.1 Arándano azul

Los experimentos en el secador solar directo (SSD) se realizaron con convección natural y convección forzada. De acuerdo a la figura 45, ambas cinéticas de secado tuvieron una duración de dos días (15 horas de exposición solar). Las curvas de secado muestran el comportamiento típico del secado de alimentos. Se aprecia de manera general 2 fases, la primera, durante la cual que se pierde la mayor parte de la humedad contenida, a esta le sigue la segunda fase, donde existe una disminución en la velocidad de secado (ver figura 53), que se aprecia por el cambio de la pendiente de la curva donde se estabiliza, donde se considera que el secado ha terminado. Durante el proceso en convección forzada, el contenido de humedad al final del primer día fue de 0.595 g H<sub>2</sub>O/g s.s., y durante el segundo día se estabilizó en 0.266 g H<sub>2</sub>O /g s.s.

En la cinética con convección natural, la duración del proceso fue similar al de convección forzada con cambios en el contenido de humedad final del secado. Al término del primer día, el contenido de humedad fue de 0.322 g H<sub>2</sub>O/ g s.s., y al final del segundo día de secado se alcanzó 0.214 g H<sub>2</sub>O /g s.s.

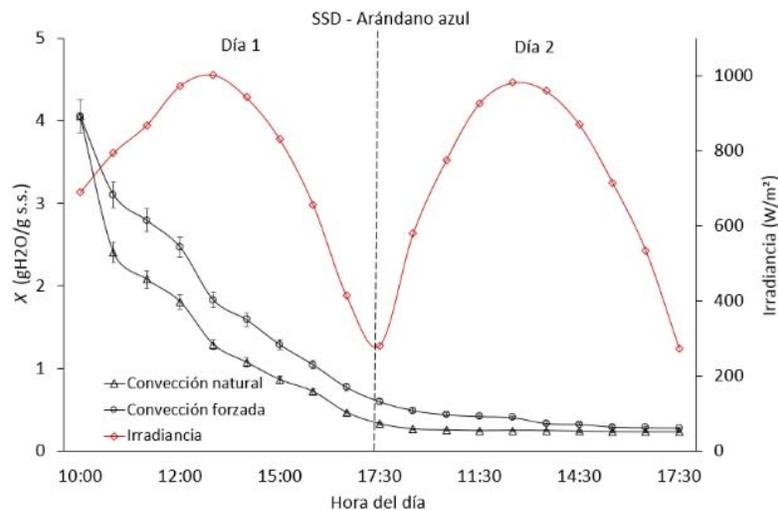


Figura 45 Cinética de secado solar directo (SSD) de arándano azul

En lo que respecta al secado solar indirecto (SSI), la duración del proceso de secado fue de 14.5 horas. La figura 46 muestra que al final del primer día de secado, el contenido de humedad fue de 0.241 g H<sub>2</sub>O/ g s.s., y al final del segundo día el contenido de humedad fue de 0.171 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. La irradiancia

máximas observadas durante el experimento fueron de 1003 y 982  $\text{Wm}^{-2}$ , en el primer y segundo día de secado respectivamente.

De acuerdo a lo anterior se observa que el contenido final que ofrece el SSI (0.171  $\text{g H}_2\text{O/g s.s.}$ ) es menor que en los observados en el SSD (0.214  $\text{g H}_2\text{O/g s.s.}$ ) en el producto terminado (figura 46). Esto se debe a la contribución de la alta velocidad de aire dentro del túnel de secado (SSI). El perfil de velocidad de aire dentro del túnel de secado se puede observar en el Anexo A.11

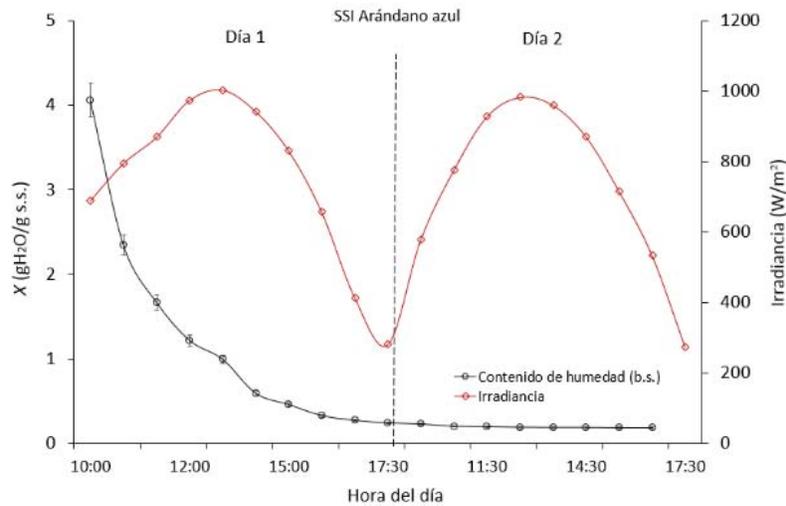


Figura 46. Cinética de secado solar indirecto de arándano azul

### 5.2.2 Fresa

La cinética de secado solar directo se muestra en la figura 47. Los experimentos en convección natural y en convección forzada son semejantes, se pueden ver las curvas superpuestas con pequeñas variaciones. No se observó una diferencia entre las curvas de secado del proceso en convección natural y en convección forzada. Hacia el final del primer día de secado el contenido de humedad fue de 0.22  $\text{g H}_2\text{O/g s.s.}$ , para ambas muestras y hacia el segundo día 0.10  $\text{g H}_2\text{O/g s.s.}$  El tiempo total de secado son de 12 horas en exposición solar. La irradiancia máxima registrada fue de 1007.2 y 1075  $\text{Wm}^{-2}$  en el primer y segundo día respectivamente.

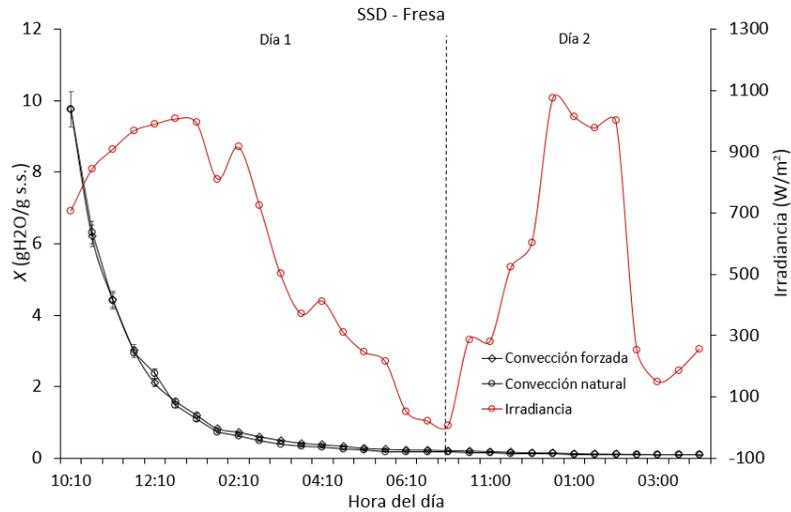


Figura 47. Cinética de secado solar directo de fresa

Con respecto al SSI (figura 48) el secado tuvo una duración de 9 horas de exposición solar, alcanzando un contenido de humedad de 0.23 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. al final del primer día de secado y una humedad final de 0.10 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. La radiación solar máxima fue de 1094 y 1073 Wm<sup>-2</sup> para el primer y segundo día respectivamente. Debido a que la velocidad de aire es mucho mayor en este secador (> 9 ms<sup>-1</sup>), y gracias a la estructura física de la fresa, permite que el tiempo de secado sea menor. La estructura de la fresa, la cual no tiene una piel gruesa que la recubre y los cortes realizados en para los experimentos, permiten una mayor transferencia de agua hacia el aire de secado. Estos resultados son mejores, en cuanto al tiempo de secado, a los reportados por El-Beltagy et al., (2007) en discos de 3mm de espesor, obteniendo 16-20 horas de secado con radiaciones máximas de 1150 Wm<sup>-2</sup>.

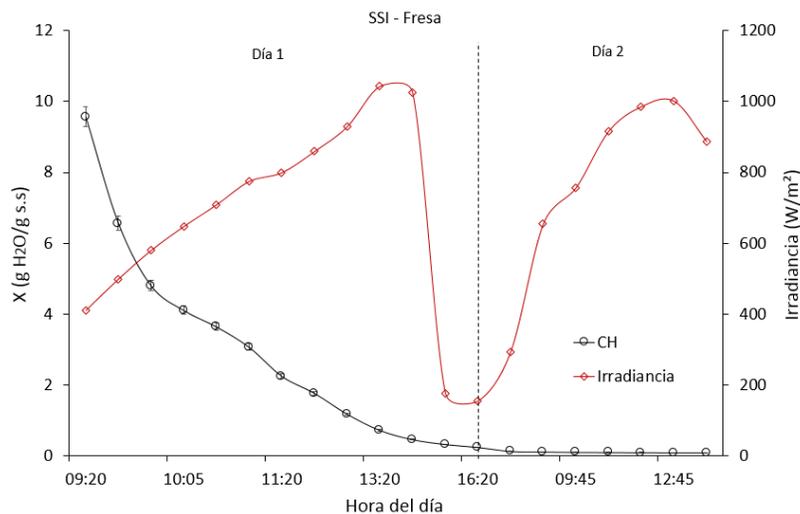


Figura 48. Cinética de secado solar indirecto de fresa

## 5.2.3 Zarzamora

De acuerdo a la figura 49, la cinética realizada en el SSD, tanto en convección natural como en convección forzada muestra ligeras diferencias al inicio de la cinética, siendo la cinética con mayor duración la que se hizo a convección forzada. Sin embargo, al final del primer día, las curvas se superponen alcanzando una humedad final de  $0.26 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g s.s.}$ , y al final del segundo día  $0.10 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g s.s.}$  En este caso, el tiempo de secado fue de dos días (15 horas de exposición solar) con irradiancias máximas obtenidas de  $1042$  y  $1001 \text{ Wm}^{-2}$  en el primer y segundo día de secado respetivamente. No se observó una diferencia en las curvas de secado entre el proceso en convección natural y en convección forzada.

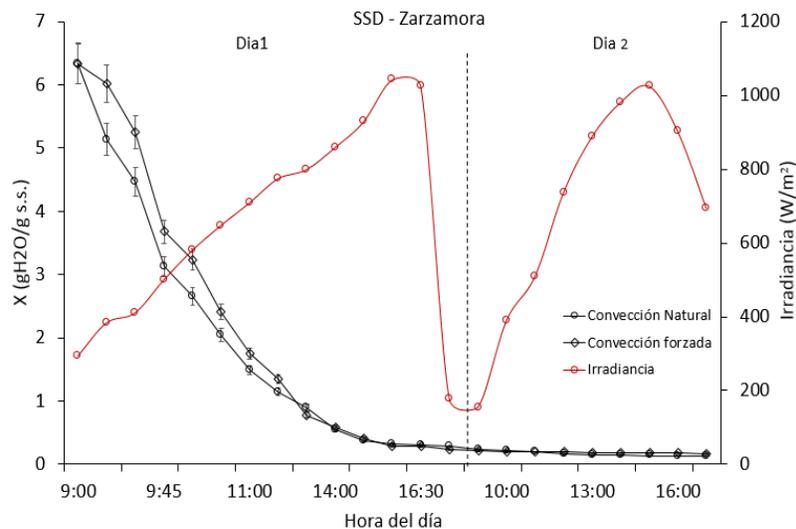


Figura 49. Cinética de secado solar (SSD) de zarzamora

La figura 50 muestra la cinética de zarzamora en el SSI. Se observa una duración de 3 días (21 horas de exposición solar). En este caso, la pérdida de humedad tomó más tiempo que en el SSD. Al final del primer día se alcanzó un contenido de humedad de  $1.176 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g s.s.}$  con una radiación máxima de  $1003 \text{ Wm}^{-2}$ . Durante el segundo día de secado se alcanzó  $0.530 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g s.s.}$  y una radiación máxima de  $982 \text{ Wm}^{-2}$  y al final del proceso de secado la humedad fue de  $0.243 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g s.s.}$  con una radiación máxima de  $983 \text{ Wm}^{-2}$ .

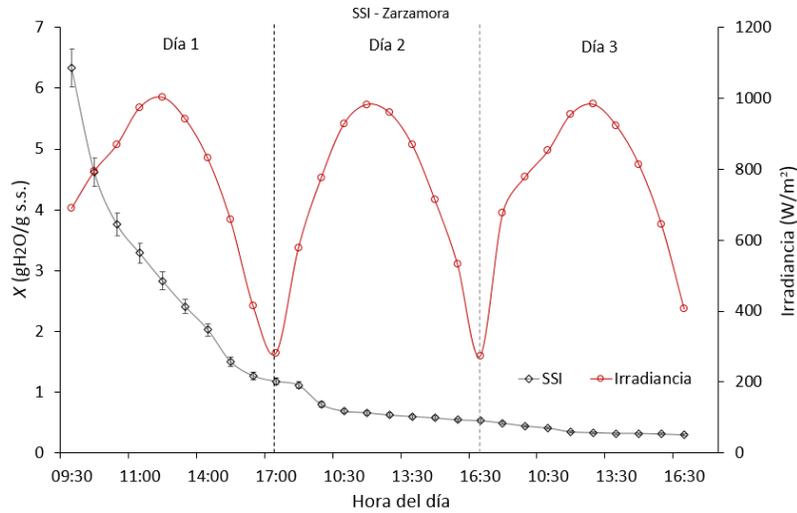


Figura 50. Cinética de secado solar (SSI) de zarzamora

### 5.3 Temperatura dentro de la cámara de secado

Las figuras 51 y 52 muestran el promedio de la temperatura ( $n=3$ ) obtenida dentro de la cámara de secado en el SSD y SSI respectivamente. Los datos obtenidos fueron seleccionados de acuerdo a su representatividad a los periodos experimentales de secado en cada tipo de secador.

#### 5.3.1 Secador solar indirecto (SSI)

De acuerdo a lo anterior, en el SSI la temperatura más alta registrada en el primer día fue de  $50.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una radiación de  $1003.2\text{ Wm}^{-2}$ , en el segundo día la temperatura máxima fue de  $49.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una radiación de  $988.3\text{ Wm}^{-2}$  y en el tercer día la temperatura máxima fue  $46.41\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una radiación máxima de  $983.5\text{ Wm}^{-2}$ . La dependencia de la temperatura dentro de la cámara de secado con la radiación solar incidente sobre el sistema de calentamiento de agua es evidente. Así mismo se observa un ligero desfase en el tiempo de respuesta entre la radiación solar y la temperatura dentro de la cámara de secado; si bien la radiación solar calienta de forma instantánea el agua, esta debe fluir por el circuito de calentamiento y almacenamiento (a un flujo de  $10\text{ L min}^{-1}$ ) por lo que el tiempo de desfase es de  $1.25\text{ h}$ .

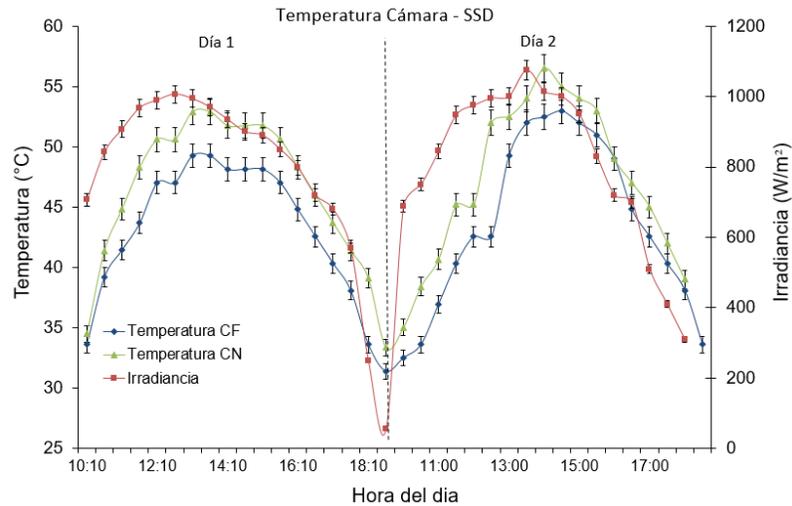


Figura 51. Temperatura dentro de la cámara de secado (SSD)

### 5.3.2 Secador solar directo (SSD)

Con respecto a la temperatura en el SSD, se observó que la temperatura mayor fue obtenida cuando el proceso de secado se realizaba en convección natural, debido a que el efecto invernadero es mayor que en convección forzada. La temperatura máxima que se alcanzó en el primer día de secado fue 52.9 °C en convección natural y 49.28 °C en convección forzada con una radiación máxima de 1007.2  $\text{Wm}^{-2}$ . En el segundo día de secado la temperatura máxima fue de 56.15 °C en convección natural y 53.1 °C en convección forzada con una irradiancia correspondiente de 1045  $\text{Wm}^{-2}$ . El aumento en la temperatura durante el segundo día de secado se debe a la reducción de la humedad relativa dentro de la cámara de secado, lo que ocasiona un incremento en la temperatura. En este secador, el tiempo de respuesta es menor debido a que el calentamiento de la cámara de secado es directo, sin embargo, existe un desfase de 15 minutos en la respuesta del incremento de la temperatura con la irradiancia.

La temperatura dentro de la cámara de secado del SSD es mayor que el SSI debido a que el efecto invernadero es mayor debido a su cubierta transparente, la cual permite el paso de la radiación solar.

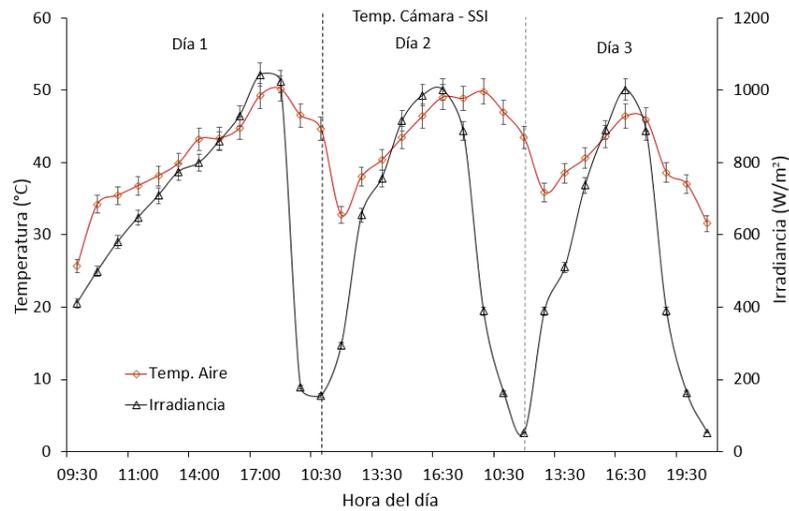


Figura 52. Temperatura dentro de la cámara de secado (SSI)

## 5.4 Velocidad de secado

### 5.4.1 Arándano azul

La figura 53 muestra la velocidad de secado del arándano azul bajo diferentes métodos. Las velocidades máximas observadas fueron 0.057, 0.052 y 0.028 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. min, en los secadores SSI y SSD en convección natural y forzada respectivamente. Se puede observar que al inicio del secado hay una diferencia de velocidades entre las tres temperaturas evaluadas, siendo la de mayor velocidad las muestras en el SSI. En los tres casos no se observó un periodo de velocidad constante, solo decreciente. Las diferencias son notables en el rango de humedad de 4 a 2.1 g H<sub>2</sub>O/ g s.s., a partir de 2.1 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. e inferiores se observa que las velocidades son similares. Hacia el final del proceso de secado, las muestras en el SSI tuvieron una menor velocidad, lo cual puede deberse a la velocidad de aire, la cual contribuye a secar la superficie a un ritmo mayor del que necesita la muestra para, creando una capa dura que dificulta la migración de la humedad hacia la superficie.

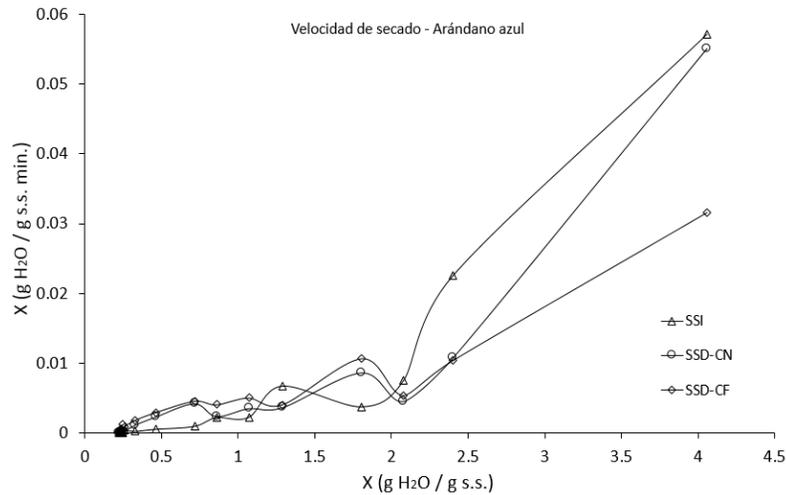


Figura 53. Velocidad de secado solar de arándano azul

#### 5.4.2 Fresa

La figura 54 muestra la velocidad de secado de la fresa bajo diferentes métodos. Se observa que para los tres casos la velocidad inicial fueron similares, estableciéndose en un rango de 0.11-0.12 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. min, siendo las muestras SSD en convección natural aquellas con una mayor velocidad. Se puede observar que al inicio del secado hay una diferencia de velocidades entre las tres temperaturas evaluadas, siendo la de mayor velocidad las muestras en el SSI. En los tres casos solo se observó un periodo de velocidad decreciente. Esto se puede relacionar con la cinética de secado, la cual muestra una similitud en los tres métodos, tanto en tiempo como en la forma y pendiente de la curva de secado. Hacia el final del proceso de secado, las muestras en el SSI tuvieron una menor velocidad, lo cual puede deberse a la velocidad y temperatura del aire, la cual no satisface la razón de transferencia de masa adecuada.

Esto demuestra que las curvas de secado se encuentran gobernado por mecanismos físicos de difusión de agua en la muestra. Los resultados fueron en general similares con algunos estudios de literatura en el secado de diversas frutas como el kiwi y fresa (Akpınar & Bicer, 2006; Simal et al., 2005; Doymaz, 2008).

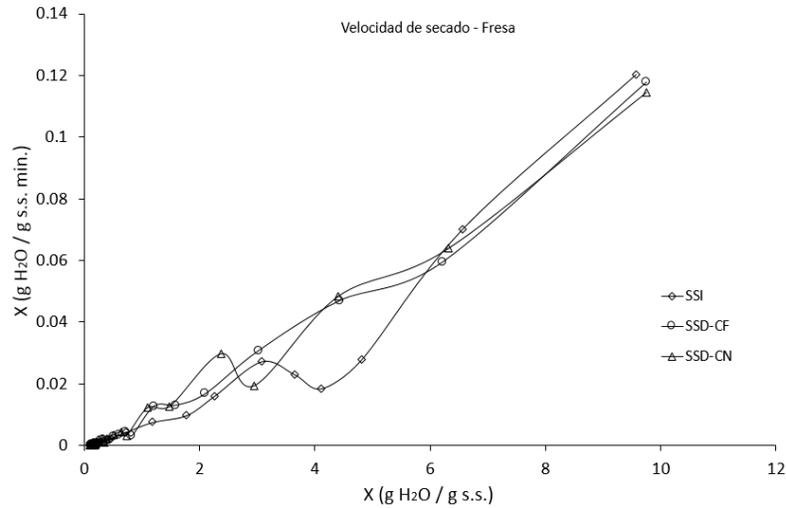


Figura 54. Velocidad de secado solar de fresa

### 5.4.3 Zarzamora

La figura 55 muestra la velocidad de secado de la zarzamora bajo diferentes métodos de secado. Se observa que la velocidad inicial fue diferente en cada caso. Las muestras que fueron expuestas a convección forzada, muestran un periodo de atemperado en donde a una etapa inicial la velocidad de secado es menor que en una etapa intermedia. Las muestras SSD en convección natural aquellas con una mayor velocidad (0.09 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. min). En el SSI se observó un periodo de velocidad decreciente en todo el proceso. En los tres casos se observan 2 periodos de velocidad decreciente, siendo en punto crítico cuando las muestras tuvieron un contenido de humedad aproximado de 2 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. Por debajo de un contenido de humedad de 1.0 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. las velocidades se igualaron, no teniendo influencia en la velocidad de secado la temperatura o la velocidad de aire. La diferencia tan notoria en la velocidad de secado entre cada método de secado se puede atribuir a la morfología compleja de la zarzamora, ya que hay una acumulación de humedad en las drupas, la cual hace difícil el transporte de masa. Esto se puede observar en el prolongado tiempo de secado, comparado con otros alimentos de alto contenido de humedad.

Se han reportado resultados sobre el secado por aspersión de zarzamora (Ferrari et al., 2012; Braga & Rocha, 2013), sin embargo no se han reportado resultados sobre el secado solar de zarzamora, por lo que no se tienen referencias comparables.

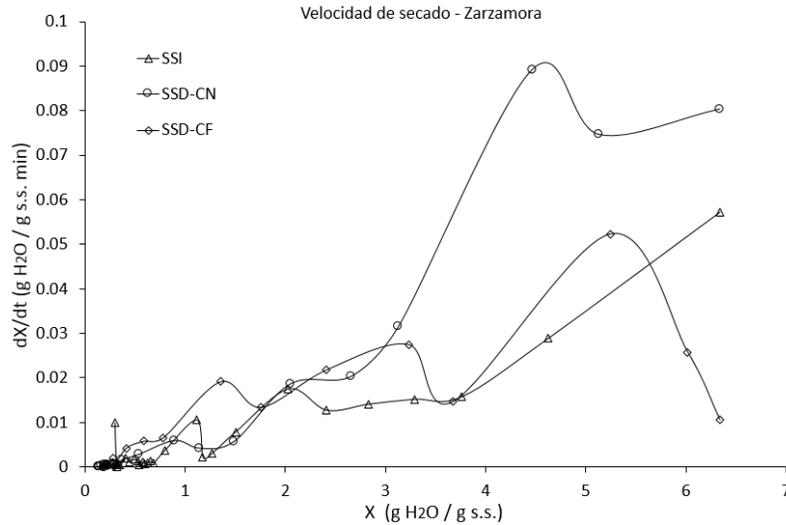


Figura 55. Velocidad de secado solar de zarzamora

Los alimentos presentan en mayor o menor grado una variación en el tamaño durante su secado. Por lo tanto, la contracción podría ser utilizada para entender los mecanismos de la deshidratación mediante la interpretación de la evolución de la porosidad como una función del contenido de humedad durante el secado. Es bien conocido que tanto el producto como la tecnología de secado tiene un impacto directo en la porosidad y en consecuencia afecta la velocidad de secado (Khalloufiet al., 2009).

En todos los casos se considera que la velocidad de secado tuvo lugar principalmente en el marco del período de velocidad decreciente debido a los mecanismos de difusión internos. Este caso es muy común en los productos alimenticios, donde el agua se asocia con algún tipo de enlace. El periodo de velocidad decreciente se debe a los mecanismos internos de transferencia de masa (Karathanos & Belessioti, 1996).

### 5.5 Secado en condiciones controladas

El equipo utilizado para deshidratar las bayas, también puede secar una amplia gama de alimentos bajo condiciones controladas de temperatura y velocidad de aire. Este secador fue diseñado, construido y caracterizado como parte de este trabajo doctoral dentro de las instalaciones del IER-

UNAM. Los detalles técnicos y de operación se describen capítulo 3 y las imágenes, diagramas de control y eléctrico se encuentran en los Anexos A.1 - A.6.

La velocidad de aire y las temperaturas se seleccionaron de acuerdo a la literatura revisada en cuanto a las características de operación de sistemas de secado solar (Ratti & Mujumdar, 1997; Sacilik et al., 2006; Koyuncu, 2006; Jairaj et al., 2009; López-Vidaña et al., 2013), así como la diversidad de estudios sobre secado de alimentos (Toğrul & Pehlivan, 2003; Kaleemullah & Kailappan, 2006; Gornicki & Kaleta, A., 2007; Koua et al., 2009), estableciendo las temperaturas de 40, 50 y 60°C con una velocidad de aire de 1.5 ms<sup>-1</sup>.

### 5.5.1 Cinéticas de secado

#### 5.5.1.1 *Arándano azul*

Los cambios en el contenido de humedad con el tiempo bajo tres temperaturas (40,50 y 60 °C) de secado se muestran en la figura 56. El tiempo de secado fue de 460 minutos. Se puede observar que la temperatura del aire de secado tiene un efecto importante en el potencial de secado, debido a la humedad final alcanzada. Por lo tanto, el comportamiento de secado de arándano azul alcanzó diferentes niveles de secado según la temperatura de operación, siendo el contenido más bajo cuando la temperatura fue más alta. El contenido de humedad inicial fue de 3.99 g H<sub>2</sub>O / g s.s. en todas las muestras y el contenido de humedad final fue de 0.55, 0.24 y 0.27 g H<sub>2</sub>O / g s.s. para 40, 50 y 60°C respectivamente.

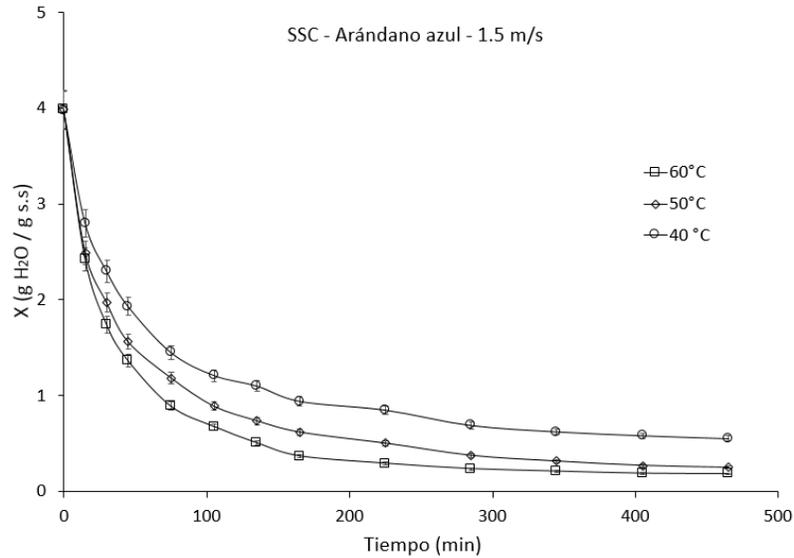


Figura 56. Cinética de secado de arándano azul a diferentes temperaturas (1.5 m/s)

### 5.5.1.2 Fresa

La figura 57, muestra las cinéticas de secado de fresa. El tiempo de secado varió 180 minutos entre la temperatura más baja y más alta, obteniendo también una variación en el contenido de humedad final. El contenido de humedad inicial en todas las muestras utilizadas fue de 9.77 g H<sub>2</sub>O / g s.s. y se obtuvieron contenidos de humedad de 0.65, 0.49 y 0.13 g H<sub>2</sub>O / g s.s. en los experimentos a 40, 50 y 60 °C respectivamente. El tiempo en donde se alcanza el equilibrio en la pérdida de peso fueron 570, 450 y 390 minutos en 40, 50 y 60°C respectivamente.

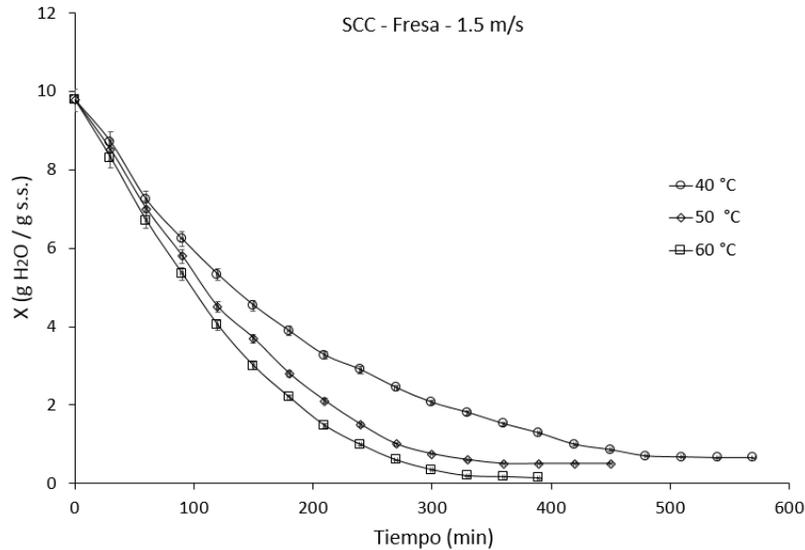


Figura 57. Cinética de secado de fresa diferentes temperaturas (1.5 m/s)

### 5.5.1.3 Zarzamora

De acuerdo a la figura 58 los mismos efectos de la temperatura con respecto a tiempo de secado se observaron. El contenido de humedad inicial en todas las muestras fue de  $9.76 \text{ g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$  Se observó que el mayor tiempo y contenido de humedad al final de proceso el mostrado por la cinética a  $40^\circ\text{C}$  (840 min y  $0.94 \text{ g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$ ), seguido del secado a  $50^\circ\text{C}$  (750 min y  $0.65 \text{ g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$ ), finalmente el de menor tiempo y con un contenido de humedad final menor, el secado a  $60^\circ\text{C}$  (570 min y  $0.44 \text{ g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$ ). Por su morfología, la zarzamora presenta una mayor resistencia a la eliminación de humedad, es decir, la estructura compleja del fruto hace difícil la migración de humedad hacia la superficie lo que se ve manifestado en el tiempo de secado y el contenido de humedad alcanzado.

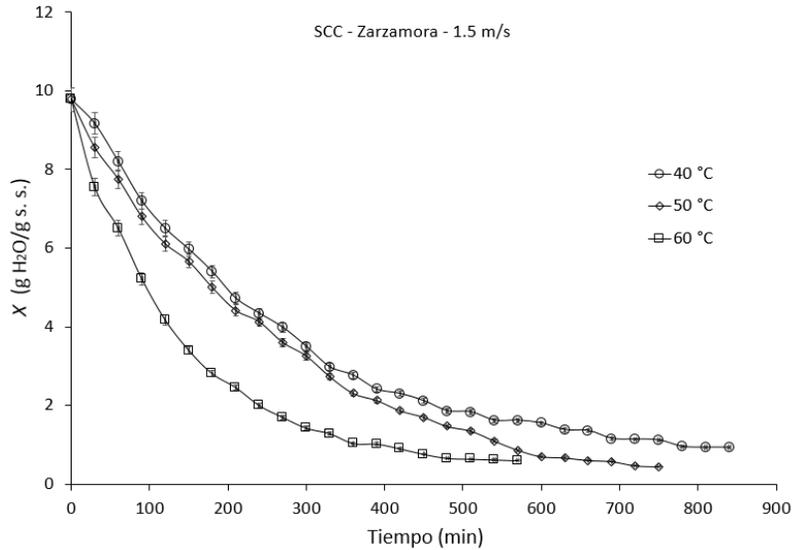


Figura 58. Cinética de secado de zarzamora diferentes temperaturas (1.5 m/s)

Esta disminución en el tiempo de secado se explica que el aumento de temperatura mejora la presión de vapor en el fruto que hace que la eliminación de la humedad desde el interior de la fruta más rápido a la superficie. Resultados similares se ha informado sobre las rebanadas de manzana y fresas (Demarchi et al., 2012; De Brujin & Bórquez, 2014).

## 5.5.2 Velocidad de secado

### 5.5.2.1 Arándano azul

La figura 59 muestra la velocidad de secado de arándano azul a diferentes temperaturas y con velocidad de aire de  $1.5 \text{ ms}^{-1}$ . Las velocidades máximas observadas fueron 0.12, 0.10 y 0.075 g H<sub>2</sub>O/g s.s. min, en temperaturas de 60, 50 y 40 °C respectivamente. Se puede observar que al inicio del secado hay una diferencia de velocidades entre las tres temperaturas evaluadas, siendo la de mayor velocidad las muestras sometidas a una mayor temperatura. En todos los casos no se observó un periodo de atemperado ni un periodo de velocidad constante, en contraste se observó un periodo de velocidad decreciente. Las diferencias son notables en el rango de humedad de 4-2.4 g H<sub>2</sub>O/g s.s., a partir de 2.3 g H<sub>2</sub>O/g s.s. e inferiores se observa que las velocidades de secado en las tres temperaturas son similares.

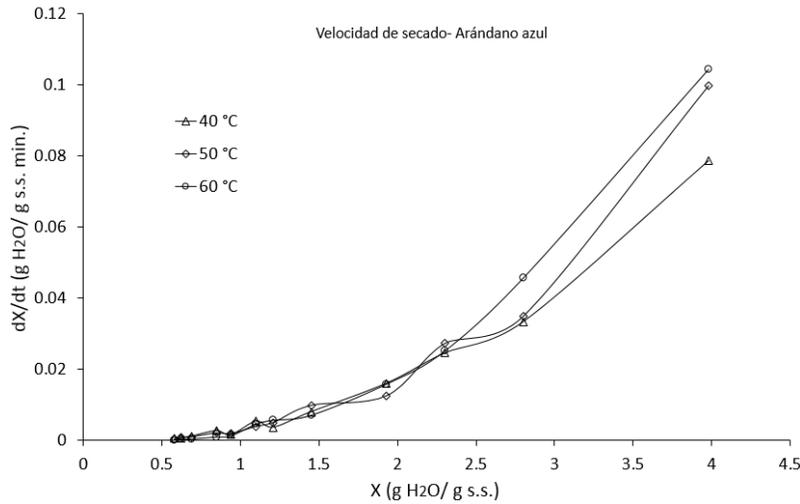


Figura 59. Velocidad de secado de arándano azul bajo condiciones controladas

### 5.5.2.2 Fresa

La figura 60 muestra la velocidad de secado de fresa a diferentes temperaturas y con velocidad de aire de  $1.5 \text{ ms}^{-1}$ . Las velocidades máximas observadas fueron 0.54, 0.51 y  $0.48 \text{ g H}_2\text{O/ g s.s. min.}$ , en temperaturas de 60, 50 y  $40 \text{ °C}$  respectivamente.

En las tres temperaturas evaluadas se observa un periodo de atemperado, en el cual se aprecia un ligero incremento en la velocidad después de transcurridos 10 minutos. En este caso se observa una diferencia marcada y gradual en las velocidades, siendo la de mayor velocidad aquellas muestras que se sometieron a mayor temperatura.

En ningún caso se observó un periodo de velocidad constante, por el contrario se observó un periodo de velocidad decreciente. Al final del proceso de secado las curvas de 50 y  $60 \text{ °C}$  igualan su velocidad de secado. Esta diferenciación clara entre las diferentes temperaturas puede deberse a la porosidad de la fresa, es decir, y por la forma regular del corte y el área de exposición.

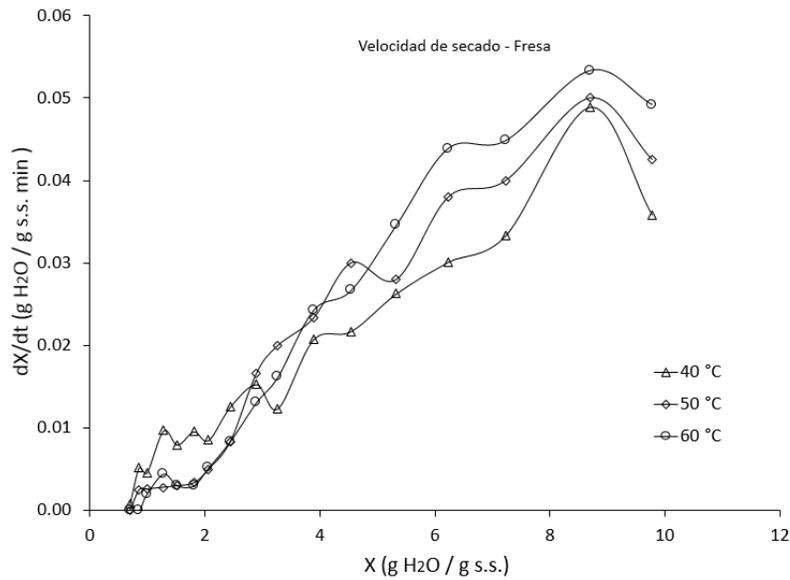


Figura 60. Velocidad de secado de fresa bajo condiciones controladas

### 5.5.2.3 Zarzamora

La figura 61 muestra la velocidad de secado de zarzamora a diferentes temperaturas y con velocidad de aire de  $1.5 \text{ ms}^{-1}$ . Las velocidades máximas observadas fueron 0.75, 0.4 y 0.35  $\text{g H}_2\text{O} / \text{g s.s. min}$ , en temperaturas de 60, 50 y 40 °C respectivamente.

Se puede observar que al inicio del secado hay una diferencia de velocidades entre las tres temperaturas evaluadas, siendo la de mayor velocidad las muestras expuestas a 60 °C. En esta temperatura no se observó un periodo de velocidad constante, sin embargo para las temperaturas de 40 y 50 °C se observa un periodo comprendido entre 4,2 y 6.2  $\text{g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$  en el cual se puede apreciar un periodo de velocidad constante. Cuando las muestras alcanza un contenido de humedad de 3  $\text{g H}_2\text{O} / \text{g s.s.}$  e inferiores, la velocidad de secado en las tres temperaturas son similares y se encuentran en un rango de 0.05 y 0.1  $\text{g H}_2\text{O} / \text{g s.s. min}$ .

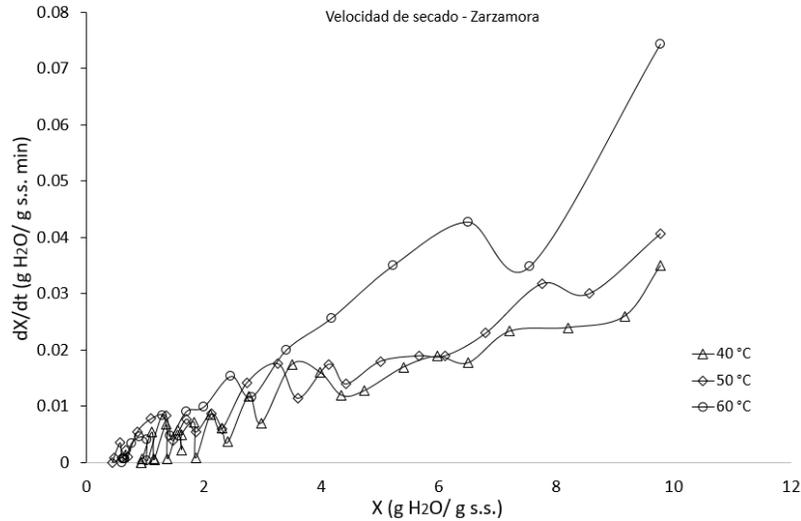


Figura 61. Velocidad de secado de zarzamora bajo condiciones controladas

En todos los casos el aumento en la temperatura del aire, como se esperaba, disminuyó el tiempo de secado. Se observó una velocidad de secado decreciente continua con el tiempo de secado. Esto se debe a que el movimiento de la humedad dentro de la fruta se encuentra controlada por procesos difusivos (Janjai et al., 2010).

Existe un equilibrio entre la tensión de la pared celular y la turgencia en las células del fruto que es perturbado debido a la eliminación de agua por medio del secado lo cual ocasiona la deformación de la microestructura. Por consiguiente, la pared celular externa experimenta una tensión debido a la creación de un espacio mientras que la pared interna de la célula, que se mantiene intacta da lugar a una contracción hacia el interior que crea el efecto de "contracción" que avanza gradualmente hacia el centro de la muestra. Si la humedad se elimina muy rápidamente conduce a la formación de la una costra dura en la superficie exterior de la muestra lo cual puede retardar más el secado (Aprajeeta et al., 2015). Se han reportado resultados similares para el secado la cebolla, manzana, etc., (Aral & Bese, 2016; Wang & Brennan, 1995).

## 5.6 Modelado de las cinéticas de secado

### 5.6.1 Cinéticas de secado solar

Como se mencionó en la sección 4.4.4, las cinéticas de secado solar, usando el SSD y SSI fueron ajustadas a diferentes modelos matemáticos de secado en capa fina (Newton, Modified Page, Henderson & Pabis, Two-terms exponential y Wang & Singh). A continuación se presentan los gráficos con el modelo que ofreció un mejor ajuste a los datos experimentales. Los datos de ajuste y parámetros estadísticos se detallan en las tablas correspondientes.

#### 5.6.1.1 Arándano azul

La figura 62 representa la variación de la relación de humedad ( $MR$ ) con respecto al tiempo, se puede observar que el secado en el SSI el cambio es mayor que en el SSD, por lo tanto el tiempo de secado fue menor. El modelo Modified Page ofreció un mejor ajuste a estos datos experimentales para cada tipo de secador (Tabla 17). Para el SSD se obtuvo un coeficiente de determinación ( $r^2$ ) de 0.9808, un error cuadrático medio ( $RMSE$ ) de 0.037 y una Chi cuadrada ( $\chi^2$ ) de 0.009. Por otro lado en el SSI se obtuvo un  $r^2=0.9949$ , el  $RMSE= 0.0194$  y  $\chi^2= 0.0009$ .

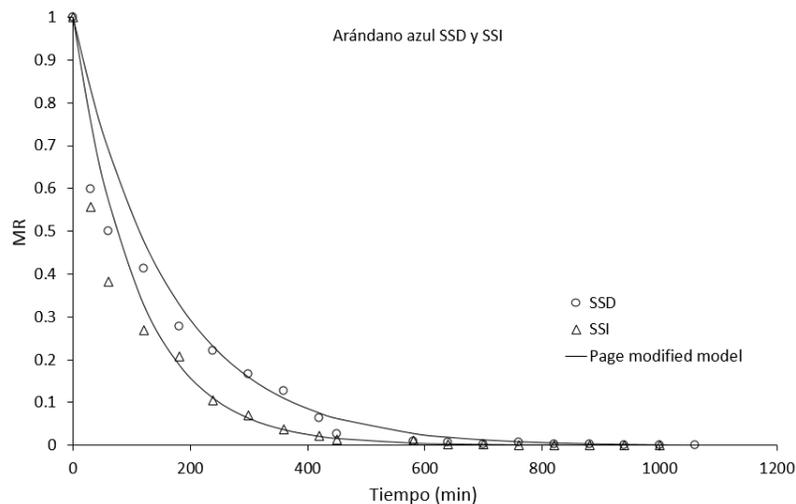


Figura 62. Ajuste de las curvas de secado solar de arándano azul al modelo Modified Page

Dentro de la tabla 17, se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 17. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de arándano azul

Modelo	Parámetro	SSD	SSI
Newton	$k_1$	0.0807	0.0129
	$r^2$	0.9344	0.9627
	RMSE	0.0688	0.0511
	$\chi^2$	0.0032	0.0021
	$a$	0.8776	0.9165
Henderson & Pabis	$K_2$	0.0065	0.0113
	$r^2$	0.9756	0.9691
	RMSE	0.0569	0.0481
	$\chi^2$	0.0192	0.0031
	$n$	0.6472	0.6555
Modified Page	$k_3$	0.0094	0.0141
	$r^2$	0.9819	0.9949
	RMSE	0.0371	0.0194
	$\chi^2$	0.0031	0.0011
	$a$	-0.003	-0.003
Wang & Singh	$b$	2.28E-6	2.84E-6
	$r^2$	0.6486	0.4634
	RMSE	0.1639	0.6412
	$\chi^2$	0.0311	0.1325
	$a$	0.1812	0.2291
Two terms exponential	$k$	0.0365	0.0428
	$r^2$	0.9649	0.9832
	RMSE	0.0518	0.0200
	$\chi^2$	0.0391	0.0211

### 5.6.1.2 Fresa

Con respecto a la cinética de secado de fresa (figura 63), el SSI muestra una pérdida de peso mayor con respecto al tiempo comparado con el SSD, por lo tanto el tiempo de secado fue menor. Para los dos tipos de cinética, el modelo Modified Page ofreció un mejor ajuste (Tabla 18) a los datos experimentales. Para el SSD se obtuvo un  $r^2 = 0.9991$ , un RMSE=0.006 y una  $\chi^2=0.002$ . Por otro lado en el SSI se obtuvo un  $r^2=0.9997$ , un RMSE= 0.0398 y  $\chi^2= 0.0006$ . Este modelo se ajusta mejor a las cinéticas de corta duración debido a su carácter exponencial.

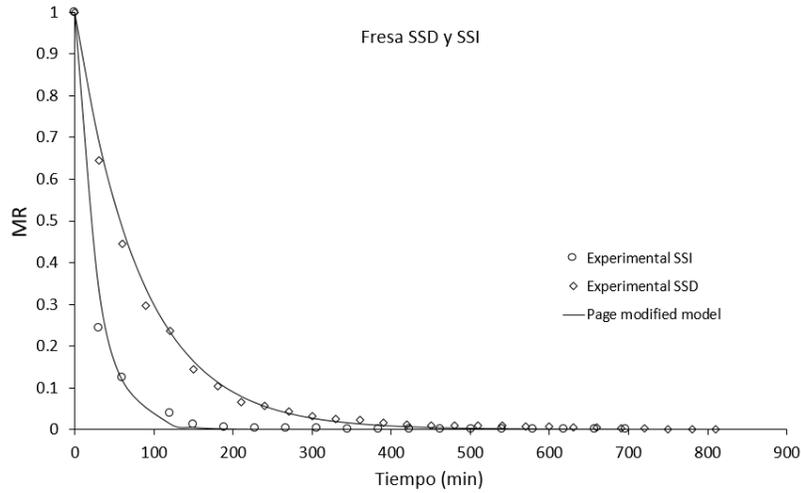


Figura 63. Ajuste de las curvas de secado solar de fresa al modelo Modified Page

Dentro de la tabla 18 se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 18. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de fresa

Modelo	Parámetro	SSD	SSI
Newton	$k_1$	0.0130	0.0431
	$r^2$	0.9975	0.9952
	RMSE	0.0035	0.0045
	$\chi^2$	0.0009	0.0011
Henderson & Pabis	$a$	0.9815	0.9956
	$K_2$	0.0127	0.0430
	$r^2$	0.9978	0.9952
	RMSE	0.0031	0.0163
Modified Page	$\chi^2$	0.0009	0.0015
	$n$	0.9026	0.6330
	$k_3$	0.0133	0.0563
	$r^2$	0.9991	0.9997
Wang & Singh	RMSE	0.0011	0.0039
	$\chi^2$	0.0004	0.0003
	$a$	-0.0044	-0.005
	$b$	4.26E-6	6.29E-6
Two terms exponential	$r^2$	0.5506	0.532
	RMSE	0.6821	0.6921
	$\chi^2$	0.3194	0.4231
	$a$	0.4582	0.9999
	$k$	0.0267	0.0119
	$r^2$	0.9991	0.5634
	RMSE	0.0069	0.1565
	$\chi^2$	0.0002	0.0412

## 5.6.1.3 Zarzamora

En el secado solar de zarzamora, a diferencia de las otras bayas evaluadas, el SSD mostró un tiempo menor de secado que en SSI. La figura 64 muestra que el secado en el SSD tiene una pendiente más pronunciada que el SSI, por lo tanto el tiempo de secado fue menor. El modelo *Two-terms exponential* ofreció un mejor ajuste (Tabla 19) a los datos experimentales para cada los dos tipos de secadores. Para el SSD se obtuvo un  $r^2 = 0.9930$ , un  $RMSE=0.024$  y  $\chi^2=0.0072$ . Por otro lado en el SSI se obtuvo un  $r^2=0.9970$ , un  $RMSE= 0.0131$  y  $\chi^2= 0.0005$ .

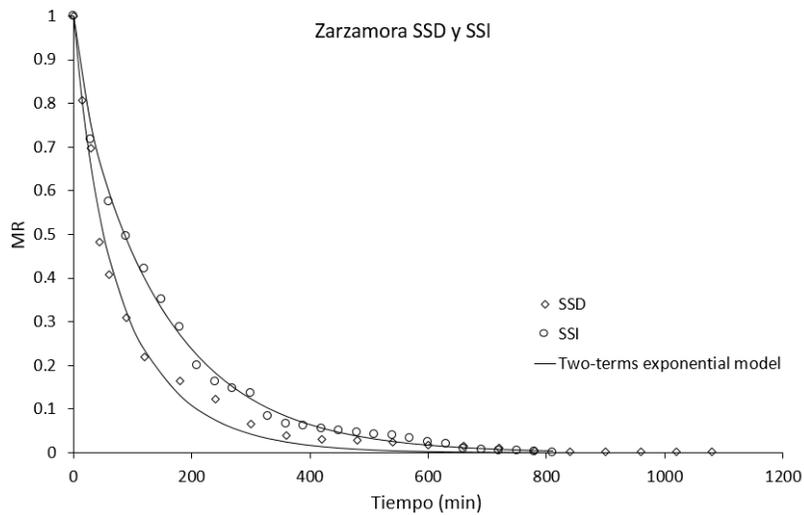


Figura 64. Ajuste de las curvas de secado solar de zarzamora al modelo Modified Page

Dentro de la tabla 19, se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 19. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado solar de zarzamora

Modelo	Parámetro	SSD	SSI
Newton	$k_1$	0.0131	0.0074
	$r^2$	0.9865	0.9903
	RMSE	0.0338	0.0163
	$\chi^2$	0.0041	0.0028
Henderson & Pabis	$a$	0.9707	0.9944
	$K_2$	0.0125	0.0070
	$r^2$	0.9871	0.9934
	RMSE	0.0337	0.0206
Modified Page	$\chi^2$	0.0051	0.0027
	$n$	0.8063	0.8636
	$k_3$	0.0127	0.0078
	$r^2$	0.9927	0.9959
Wang & Singh	RMSE	0.0253	0.0162
	$\chi^2$	0.0030	0.0022
	$a$	-0.0034	-0.0038
	$b$	2.52E-6	3.50E-6
Two terms exponential	$r^2$	0.5350	0.8112
	RMSE	0.2244	0.1428
	$\chi^2$	0.0412	0.0416
	$a$	0.3131	0.1270
Two terms exponential	$k$	0.0295	0.0514
	$r^2$	0.9930	0.9969
	RMSE	0.0247	0.0139
	$\chi^2$	0.0038	0.0013

### 5.6.2 Cinéticas de secado bajo condiciones controladas

Las cinéticas de secado bajo condiciones controladas fueron realizadas para obtener una las curvas características para cada uno de las bayas seleccionadas a tres temperaturas diferentes (40, 50 y 60°C) y una velocidad fija de 1.5 ms<sup>-1</sup>.

#### 5.6.2.1 Arándano azul

La figura 65 muestra las curvas de los datos ajustados a diferentes modelos. Se observa que al igual que en las cinéticas de secado solar, el modelo Modified Page mostró un mejor ajuste a los datos experimentales (Tabla 20) en todas las cinéticas evaluadas (40, 50 y 60°C). En la cinética a 40 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9986$ , un RMSE= 0.015 y  $\chi^2= 0.0007$ ; a 50 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9994$ , un RMSE= 0.007 y  $\chi^2= 0.0002$  y finalmente a 60°C un  $r^2 = 0.9997$ , un RMSE= 0.0047 y  $\chi^2= 0.0001$ . Por el contrario

el modelo Wang & Singh mostró el menor ajuste que en los demás modelos, con valores de ajuste de  $r^2 < 0.63$ .

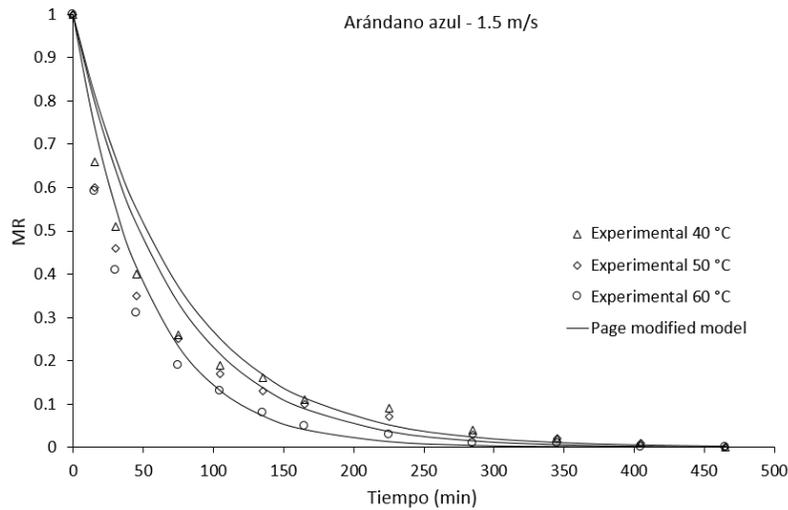


Figura 65. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de arándano azul

Dentro de la tabla 20, se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 20. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de arándano azul

Modelo	Parámetro	40°C	50°C	60°C
Newton	$k_1$	0.0187	0.0219	0.0265
	$r^2$	0.9686	0.9584	0.9803
	RMSE	0.0534	0.0578	0.0418
	$\chi^2$	0.0052	0.0061	0.0049
Henderson and Pabis	$a$	0.9231	0.9135	0.9481
	$K_2$	0.0166	0.0191	0.0247
	$r^2$	0.9755	0.9668	0.9831
	RMSE	0.0492	0.0558	0.0404
Modified Page	$\chi^2$	0.0053	0.0071	0.0041
	$n$	0.6870	0.6357	0.7035
	$k_3$	0.0191	0.0229	0.0275
	$r^2$	0.9986	0.9994	0.9997
	RMSE	0.0115	0.0071	0.0047
Wang and Singh	$\chi^2$	0.0022	0.0015	0.0009
	$a$	-0.0075	-0.0074	-0.0082
	$b$	1.25E-5	1.30E-5	1.41E-5
	$r^2$	0.6271	0.4720	0.4495
	RMSE	0.1923	0.2134	0.2311
Two terms exponential	$\chi^2$	0.0412	0.0473	0.0451
	$a$	0.2380	0.2276	0.24122
	$k$	0.0614	0.0728	0.0829
	$r^2$	0.9887	0.9807	0.9942
	RMSE	0.0334	0.0407	0.0236
	$\chi^2$	0.0021	0.0033	0.0015

## 5.6.2.2 Fresa

La figura 66 muestra los datos experimentales y su respectivo ajuste a los modelos matemáticos para la fresa. Se observa que las cinéticas a 50 y 60 °C se comportan de manera similar, lo que podría significar optar por la temperatura menor, para obtener un tiempo de secado similar con un ahorro en el consumo de energía. De igual manera se observa que el modelo *Two-terms exponential* describen mejor las cinéticas a 50 y 60 °C mientras que el modelo *Modified Page* mostró un mejor ajuste a los datos experimentales a 40 °C. Los resultados muestran que en la cinética a 40 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9974$ , un  $RMSE = 0.016$  y  $\chi^2 = 0.001$ ; a 50 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9976$ , un  $RMSE = 0.018$  y  $\chi^2 = 0.0015$  y finalmente a 60 °C un  $r^2 = 0.9983$ , un  $RMSE = 0.0023$  y  $\chi^2 = 0.0008$ .

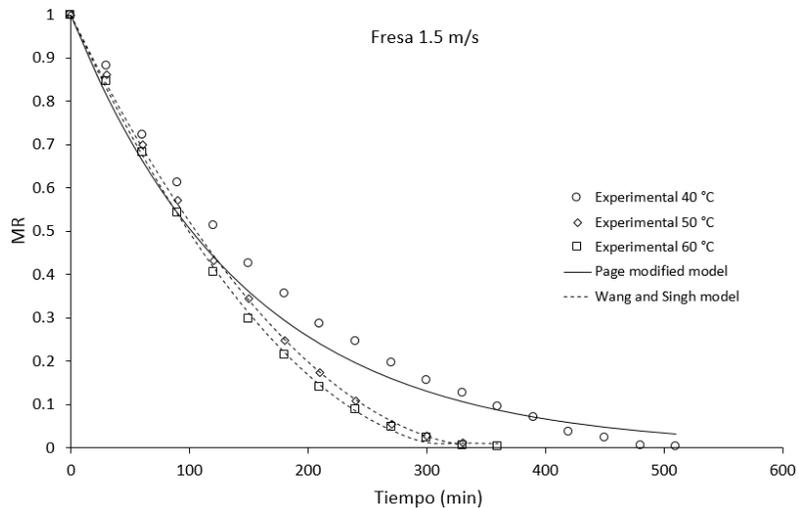


Figura 66. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de fresa

Dentro de la tabla 21, se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 21. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de fresa

Modelo	Parámetro	40°C	50°C	60°C
Newton	$k_1$	0.0060	0.0076	0.0083
	$r^2$	0.9909	0.9698	0.9771
	RMSE	0.0296	0.0563	0.0512
	$\chi^2$	0.0042	0.0057	0.0046
Henderson and Pabis	$a$	1.0421	1.0678	1.0671
	$k_2$	0.0062	0.0081	0.0088
	$r^2$	0.9930	0.9784	0.9822
	RMSE	0.0267	0.0521	0.0469
Modified Page	$\chi^2$	0.0062	0.0071	0.0062
	$n$	1.1616	1.3645	1.3550
	$k_3$	0.0058	0.0073	0.0078
	$r^2$	0.9974	0.9970	0.9982
Wang and Singh	RMSE	0.0161	0.0192	0.0141
	$\chi^2$	0.0026	0.0029	0.0013
	$a$	-0.0043	-0.0052	-0.0058
	$b$	4.78E-6	7.66E-6	8.64E-6
Two terms exponential	$r^2$	0.9930	0.9942	0.9971
	RMSE	0.0168	0.0011	0.0102
	$\chi^2$	0.0041	0.0038	0.0033
	$a$	1.6771	1.8930	1.8910
Two terms exponential	$k$	0.0078	0.0123	0.0120
	$r^2$	0.9972	0.9947	0.9968
	RMSE	0.0167	0.0244	0.0196
	$\chi^2$	0.0014	0.0028	0.0015

### 5.6.2.3 Zarzamora

La figura 67 muestra las curvas de los datos experimentales y la curva predicha por el modelo más adecuado. Se observa que las cinéticas a 50 y 60 °C que el modelo *Two-terms exponential* describen mejor las cinéticas a 50 y 60 °C mientras que el modelo *Modified Page* mostró un mejor ajuste a los datos experimentales a 40 °C. Los resultados muestran que en la cinética a 40 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9994$ , un RMSE= 0.0021 y  $\chi^2 = 0.0001$ ; a 50 °C se obtuvo un  $r^2 = 0.9986$ , un RMSE= 0.0121 y  $\chi^2 = 0.029$  y finalmente a 60°C un  $r^2 = 0.9983$ , un RMSE= 0.0118 y  $\chi^2 = 0.0017$ .

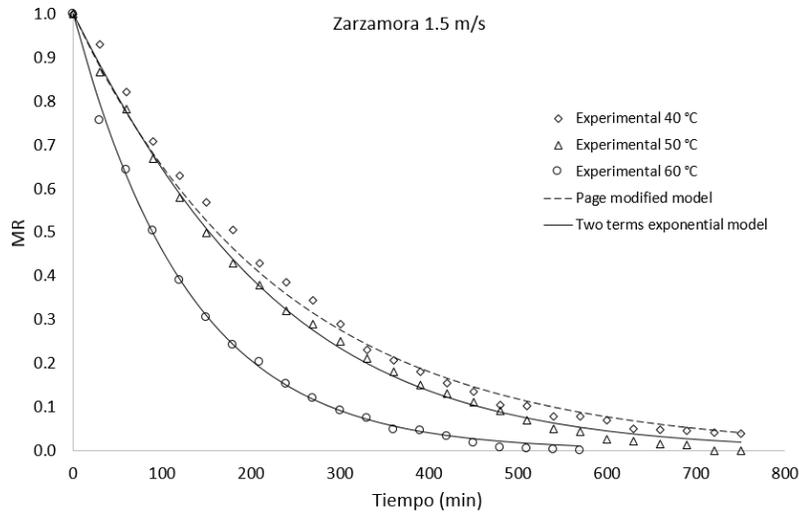


Figura 67. Ajuste de las curvas de secado en condiciones controladas de zarzamora

Dentro de la tabla 22, se muestra el detalle de los resultados obtenidos en el ajuste de los datos experimentales

Tabla 22. Parámetros de ajuste de los modelos evaluados a las cinéticas de secado de zarzamora

Modelo	Parámetro	40°C	50°C	60°C
Newton	$k_1$	0.0041	0.0047	0.0078
	$r^2$	0.9936	0.9956	0.9982
	RMSE	0.0231	0.0194	0.0120
	$\chi^2$	0.0062	0.0057	0.0029
Henderson and Pabis	$a$	1.0476	1.0241	0.9956
	$k_2$	0.0043	0.0048	0.0078
	$r^2$	0.9965	0.9962	0.9981
	RMSE	0.0178	0.0179	0.0122
Modified Page	$n$	1.1388	1.0942	1.0122
	$k_3$	0.0040	0.0046	0.0078
	$r^2$	0.9990	0.9981	0.9981
	RMSE	0.0093	0.0126	0.0026
Wang and Singh	$\chi^2$	0.0009	0.0012	0.0009
	$a$	-0.0030	-0.0033	-0.004
	$b$	2.48E-6	2.74E-6	5.86E-6
	$r^2$	0.9942	0.9813	0.9433
Two terms exponential	RMSE	0.0221	0.0423	0.0683
	$\chi^2$	0.0043	0.0051	0.0061
	$a$	1.6581	1.5604	1.3276
	$k$	0.0053	0.0058	0.0085
	$r^2$	0.9989	0.9982	0.9983
	RMSE	0.0097	0.0122	0.0025
	$\chi^2$	0.0014	0.0011	0.0013

## 5.7 Isotermas de sorción

El par de isotermas adsorción-desorción fue determinada para las tres bayas a 25 °C, esta temperatura se considera de referencia para muchos fenómenos fisicoquímicos. Como se ha mencionado anteriormente, la histéresis de adsorción de humedad, se observa cuando el fenómeno sigue dos caminos diferentes entre las isotermas de adsorción y de desorción (Kapsalis, J., 1981; Al-Muhtaseb et al., 2002).

En las figuras 68-70 se muestran la relación entre la actividad de agua y el contenido de humedad en equilibrio. Se observa que conforme el producto pierde humedad, la  $a_w$  va disminuyendo y viceversa, es decir, el agua disponible para las diversas actividades biológicas (crecimiento bacteriano, mohos y actividad enzimática) va disminuyendo. Se observa que las isotermas obtenidas son de tipo II según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y la clasificación de Brunauer (Brunauer et al., 1940). Este tipo de isoterma se produce cuando la energía de enlace de la monocapa es inferior la energía de enlace entre las moléculas de agua, probablemente debido a la alta cantidad de hidratos de carbono y azúcares que son solubles en agua (Lago & Noreña, 2015; Bernstein & Noreña, 2014). Este tipo de curvas es muy común en alimentos y se ha observado en diferentes productos agroalimentarios, tanto en papas (Wang & Brennan, 1991), aloe vera (Uribe et al., 2008), carne (Cortés & Chejne, 2010), cebolla (Viswanathan et al., 2003), jitomate (Akanbi et al., 2006), quitosano (Rosa et al., 2010), yuca (Lago & Noreña, 2015), etc.

### 5.7.1 Arándano azul

La figura 68 muestra el par de curvas adsorción-desorción del arándano azul a 25°C. Se observa que la  $a_w$  estuvo comprendida entre 0.9 y 0.07 con un contenido de agua entre 2.1 y 0.11 g H<sub>2</sub>O / g s.s. Según lo establecido por Heldman & Lund (2007) existen tres regiones dentro de una isoterma de sorción. En este caso la primer región se encuentra en una  $a_w$  entre 0.1 y 0.2 en donde se encontraría el agua de constitución, con una entalpía de vaporización considerablemente mayor al agua pura. La segunda región es entre 0.21-0.56, donde el agua está más débilmente ligada que en la primer región y está disponible como un disolvente para los solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. La tercera región comprende valores de  $a_w$  entre 0.57 y 0.92, el agua dentro

del alimento se considera con propiedades similares al agua pura, y se encuentra débilmente ligada al material alimenticio. Los resultados obtenidos concuerdan con la literatura, en el sentido que la isoterma de adsorción alcanza un contenido de humedad inferior a la de desorción para un mismo nivel de  $a_w$ .

Estos resultados son similares a los reportados por Vega-Gálvez et al., (2009) en arándano azul de la variedad O'Neil, sin embargo alcanza contenidos de humedad inferiores a los reportados en este trabajo debido a las sales utilizadas para hacer las soluciones saturadas.

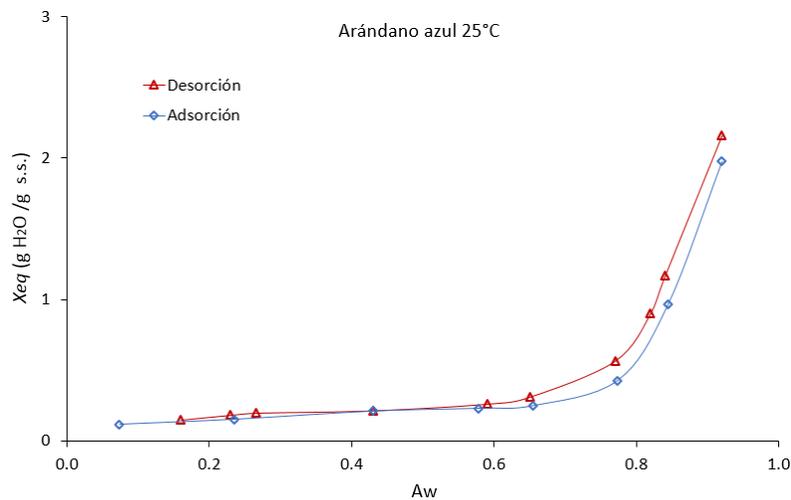


Figura 68. Isotermas de sorción de arándano azul a 25 °C

### 5.7.2 Fresa

En el caso del par de isotermas adsorción-desorción de la fresa (figura 69) la  $a_w$  estuvo comprendida entre 0.9 y 0.07 con un contenido de agua entre los rangos de 0.08-3.1 y 0.29-9.8 g H<sub>2</sub>O / g s.s. en la isoterma de adsorción y desorción respectivamente. En este caso la primera región se encuentra en una  $a_w$  entre 0.2 y 0.35 en donde se encontraría el agua de constitución, con una entalpía de vaporización considerablemente mayor al agua pura. La segunda región comprende valores entre 0.36-0.75, el agua está más débilmente ligada que en la primera región, y el agua está disponible como un disolvente para los solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. La tercera región comprende valores de  $a_w$  entre 0.76 y 0.92, el agua dentro del alimento se considera

con propiedades similares al agua pura, y se encuentra débilmente ligada al material alimenticio. La histéresis fue observada entre valores de  $a_w$  de 0.25 y 0.90.

Moraga et al., (2004) reportó las isothermas de sorción para fresa a 30°C, sin embargo, el rango de  $a_w$  que experimentaron estuvo entre 0.1 y 0.75, adicionalmente se observa que el contenido de agua que alcanzaron en ambos casos fue de 0.30 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. Las isothermas que se obtuvieron en el presente estudio abarca un rango más amplio tanto en  $a_w$  como en contenido de humedad en equilibrio.

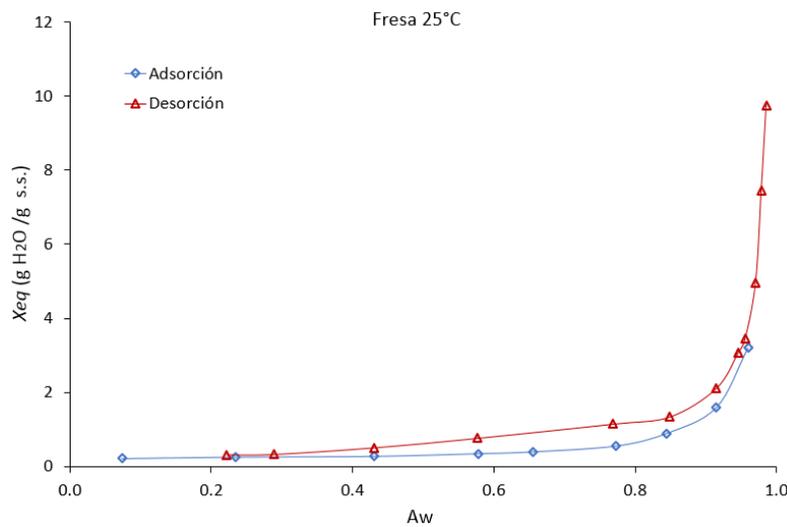


Figura 69. Isothermas de sorción de fresa a 25 °C

### 5.7.3 Zarzamora

La figura 70 muestra el par de isothermas adsorción-desorción para la zarzamora, se puede observar que el contenido de humedad en equilibrio tuvo valores entre 0.08-3.1 y 0.29-9.8 g H<sub>2</sub>O/g s.s. en la isoterma de adsorción y desorción respectivamente. Según lo establecido por Heldman & Lund (2007) la primer región se encuentra en una  $a_w$  entre 0.10 y 0.21 en donde se encuentra el agua de constitución, con una entalpía de vaporización considerablemente mayor al agua pura. La segunda región comprende valores entre 0.22-0.79, el agua está más débilmente ligada que en la primer región, y el agua está disponible como un disolvente para los solutos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas. La tercera región comprende valores de  $a_w$  entre 0.80 y 0.92, el agua

dentro del alimento se considera con propiedades similares al agua pura, y se encuentra débilmente ligada al material alimenticio. La histéresis fue observada entre valores de  $a_w$  de 0.76 y 0.90.

Estos resultados coinciden con los reportados por Giraldo-Gómez et al., (2011) quien reporta solo la isoterma de adsorción a 20 °C, sin embargo, el rango de  $a_w$  que experimentaron estuvo entre 0.1 y 0.90, alcanzando una humedad en equilibrio de 0.40 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. Los resultados obtenidos en la presente investigación se alcanzó un contenidos de humedad en equilibrio más alto (3.5 y 5.8 g H<sub>2</sub>O/ g s.s. para adsorción y desorción respectivamente).

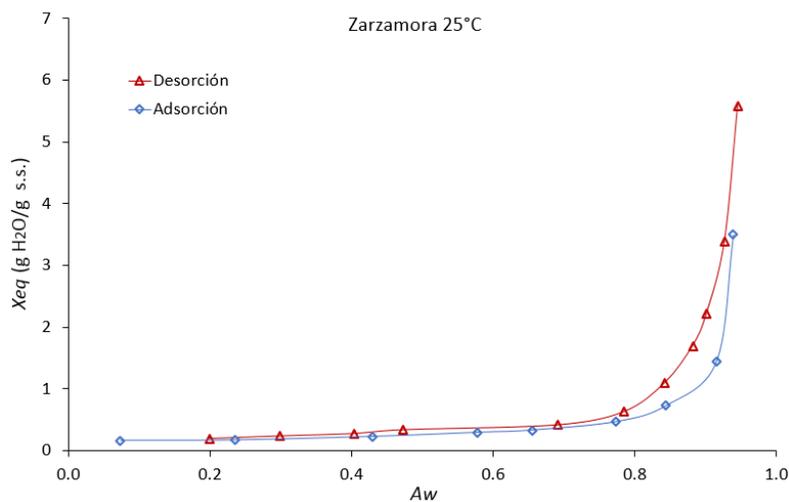


Figura 70. Isotermas de sorción de zarzamora a 25 °C

La histéresis puede reflejar su reordenamiento estructural y conformacional, que altera la accesibilidad de los sitios polares energéticamente favorables, y por lo tanto, puede obstaculizar el movimiento de humedad (Rao & Rizvi, 1995) dentro de la matriz del sólido.

Labuza et al. (1972) sugiere que, aunque es más costoso, la elaboración de alimentos de humedad intermedia a través del proceso de desorción seguido de adsorción, en lugar de desorción solo, puede ser justificado en términos de poder obtener una mayor estabilidad y en consecuencia una mayor vida útil.

## 5.8 Efecto de la temperatura en las isotermas

Una vez teniendo las isotermas evaluadas a tres temperaturas, mediante el método estático gravimétrico, se pudo observar la relación entre la temperatura y la  $a_w$  para un contenido de humedad en equilibrio constante, de manera que al aumentar la temperatura, lo hace también la  $a_w$ , con más notoriedad para contenidos de humedad bajos (0.1-0.6). Este hecho también ha sido observado en otros alimentos (Okos et al., 1992; Comaposada et al., 2000; López-Vidaña et al., 2015; Sormoli & Langrish, 2016).

En todos los casos, la  $a_w$  a bajos contenidos de humedad, tienen valores cercanos en el intervalo de  $a_w$  entre 0.15 y 0.55. Sin embargo, en temperaturas superiores a 30°C la influencia de la temperatura en la  $a_w$  del alimento es mayor (Tsami, 1991; Yang et al., 2015).

### 5.8.1 Arándano azul

La figura 71 representa los resultados experimentales del efecto de la temperatura en las isotermas de sorción de arándano azul a 25, 35 y 45 °C aplicando en métodos estático gravimétrico. Se observa que el incremento de la temperatura tiene un efecto sobre la  $a_w$ , es decir, para un mismo contenido de humedad, hay un cambio positivo en la  $a_w$ . Esto se hace más evidente en contenidos de humedad altos (1-2 g H<sub>2</sub>O / g s.s.).

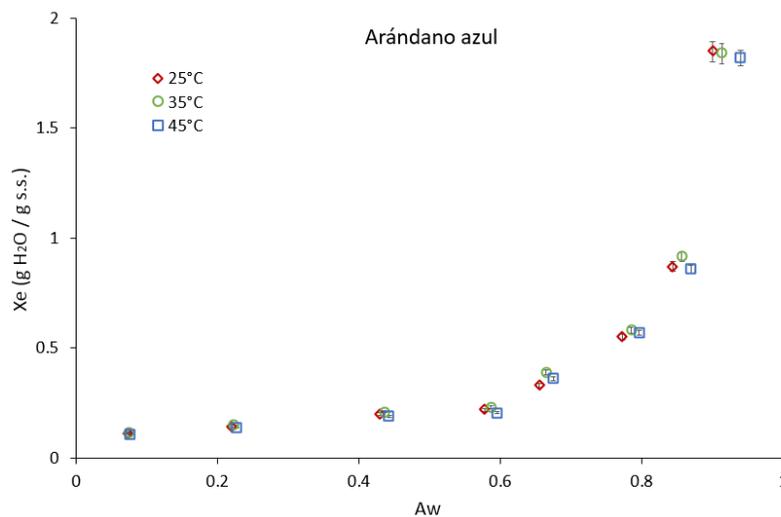


Figura 71. Efecto de la temperatura en las isotermas de arándano azul

### 5.8.2 Fresa

La figura 72 representa los resultados experimentales del efecto de la temperatura en las isothermas de sorción de fresa a 25, 35 y 45 °C, aplicando en métodos estático gravimétrico. El mismo efecto se observa en las isothermas de adsorción. El aumento de la temperatura de equilibrio ocasiona un incremento en la  $a_w$ . Este cambio es más notorio en contenidos de humedad entre 0.9 y 3.5 g H<sub>2</sub>O / g s.s. que corresponden a actividades de agua entre 0.85 y 1.0.

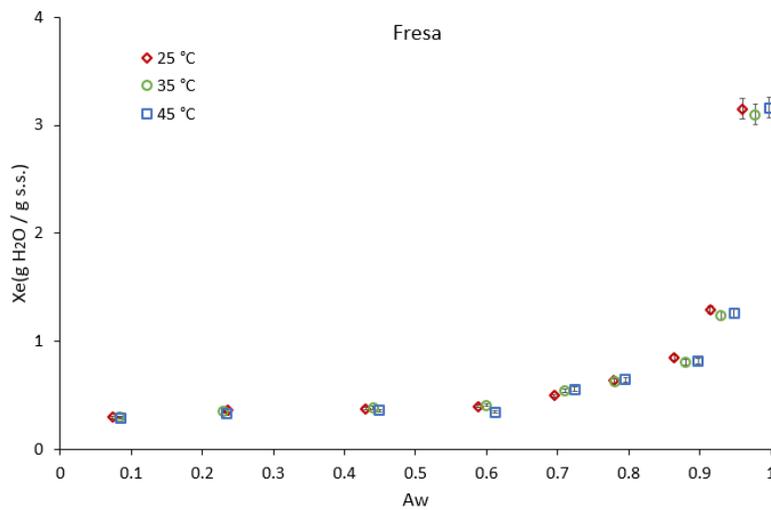


Figura 72. Efecto de la temperatura en las isothermas de fresa

### 5.8.3 Zarzamora

La figura 73 representa los resultados experimentales del efecto de la temperatura en las isothermas de sorción de zarzamora a 25, 35 y 45 °C, aplicando en métodos estático gravimétrico. En este caso no se observa un cambio importante en la  $a_w$  en niveles intermedios y bajos (0.1-0.8). La diferencia más importante en el incremento de la  $a_w$  se observó en el rango de 0.9 y 1.0.

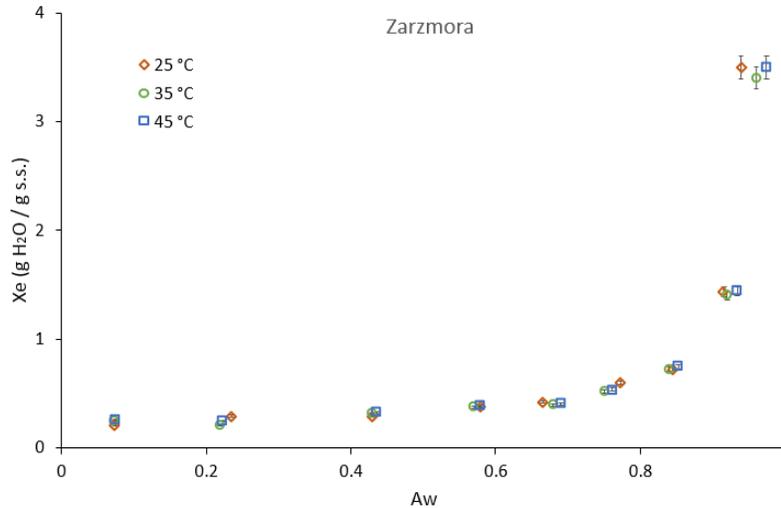


Figura 73. Efecto de la temperatura en las isotermas de zarzamora

Las isotermas de sorción de humedad son útiles para determinar el rango de contenido de humedad en equilibrio en la que no se pueden producir el crecimiento microbiano. Otros trabajos han informado que a una  $a_w < 0,61$  se inhibe el crecimiento microbiano (Sormoli & Langrish, 2016; Chirife, 2007). Por lo tanto, los alimentos deben secarse hasta un contenido de humedad final más bajo que el contenido de humedad correspondiente a una  $a_w < 0.61$  en el intervalo de temperatura de almacenamiento.

De acuerdo con Clemente-Polo (2003), el aumento de la  $a_w$  con la temperatura se debe principalmente a que existen cambios en la fijación de las moléculas de agua en la matriz sólida así como disociación de las moléculas de agua y/o aumento de la solubilidad de solutos en el agua. Para valores de  $a_w$  elevados, los componentes solubles del alimento tienen una mayor cantidad de agua a su disposición para solubilizarse y por lo tanto el aumento de la temperatura tiene un efecto positivo sobre esta solubilidad.

Por otro lado Vega-Gálvez et al., (2009) explica que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas de agua presentes en los alimentos, que a su vez, da lugar a la disminución de las fuerzas de atracción y en consecuencia un escape de las moléculas de agua (incremento de la fugacidad). Esta es la razón por la cual el grado de adsorción de agua disminuye con el aumento de la temperatura en una  $a_w$  dada.

## 5.9 Modelado de las isotermas de adsorción

Las isotermas evaluadas en el presente trabajo se ajustaron a cuatro modelos matemáticos descritos en el capítulo 2. El modelo más apropiado debe ser seleccionado por su grado de ajuste de los datos experimentales y su significado físico. El modelo Guggenheim, Anderson & Boer (GAB) (Van den Berg, 1984) ha sido utilizado por muchos investigadores para describir las isotermas de adsorción de los productos alimenticios (Quirijns et al., 2005; Pérez-Alonso et al., 2006; Uribe et al., 2008; Rosa et al., 2010) ya que es uno de los más populares de estos modelos debido a su fuerte base teórica (Rahman, 1995; McMinn & Magee, 2003).

### 5.9.1 Arándano azul

La tabla 23 muestra los parámetros de ajuste obtenidos para la isoterma de adsorción de arándano azul (figura 74). El modelo G.A.B. fue el más apropiado para describir la isoterma, con valores de  $r^2=0.9985$ ,  $RMSE=0.0384$  y  $\chi^2=0.0031$ . El parámetro  $X_m$  de la ecuación de GAB indica el valor de la monocapa de agua se conforma por un contenido de humedad de  $0.1035 \text{ g H}_2\text{O /g s.s.}$ , esta es la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de agua por parte del arándano azul. Por otro lado la constante  $C$  se relaciona con la diferencia de magnitudes entre la monocapa y las capas superiores, es decir, es la relación de partición entre la primera capa adsorbida y las capas subsecuentes. El valor de  $C$  encontrado para el arándano azul es de 402.16, este valor es cercano al encontrado por Vázquez et al. (2013) en arándanos liofilizados (472.50). Cuanto más grande es el valor de  $C$  más fuerte es la unión y mayor es la diferencia de entalpías entre la monocapa y las capas subsecuentes. Los valores de la constante  $K$  se relacionan con la diferencia entre el sorbato líquido puro en las capas superiores (Quirijns et al., 2005). El valor encontrado para el arándano fue de 1.04, esto es similar a lo encontrado por otras investigaciones Vázquez et al. (2013) en arándano liofilizados (1.00). La constante  $k$  también es llamado un factor de corrección, ya que corrige las propiedades de las multicapas en relación con el agua pura, cuando su valor es cercano a 1, no existe una diferencia importante entre las moléculas de agua de las multicapas y el agua líquida, es decir no existe una manera estructurada en su conformación, por otro lado, cuando más bajo es el valor de  $k$ , las moléculas de agua adsorbida están conformadas en múltiples capas.

Cabe señalar que no se encontraron trabajos previos en donde se describan las isothermas de adsorción en muestras de arándano azul secadas por métodos solares.

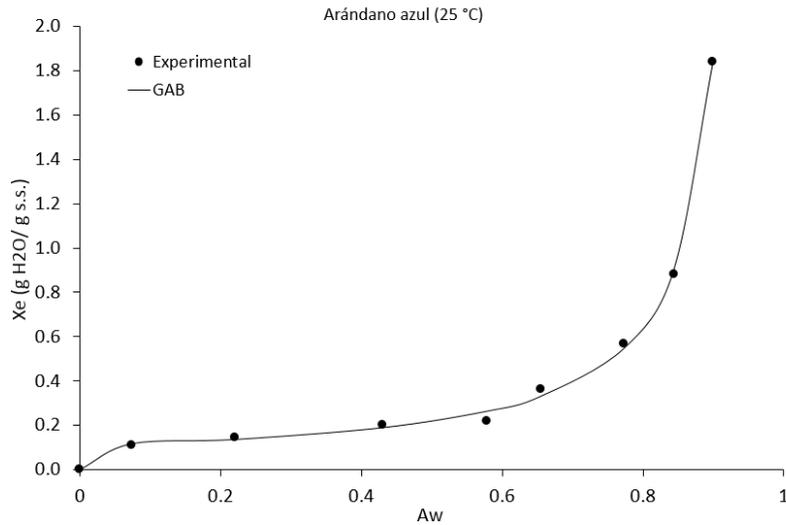


Figura 74. Modelado de la isoterma de adsorción de arándano azul a 25 °C

Tabla 23. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de arándano azul

Modelo	Parámetro de ajuste	Valor
Peleg	$Ka$	0.4054
	$Kb$	6.7126
	$n1$	0.6720
	$n2$	14.5580
	$RMSE$	0.0018
	$r^2$	0.9941
	$\chi^2$	0.0011
Lewiky	$a$	0.1461
	$b$	-0.1384
	$RMSE$	0.0860
	$r^2$	0.9804
	$\chi^2$	0.0104
Oswin	$a$	0.1461
	$b$	0.1384
	$RMSE$	0.0435
	$r^2$	0.9804
	$\chi^2$	0.0044
GAB	$C$	402.16
	$K$	1.0483
	$Xm$	0.1035
	$RMSE$	0.0384
	$r^2$	0.9985
	$\chi^2$	0.0031

## 5.9.2 Fresa

La figura 75 muestra la isoterma de adsorción de la fresa a 25°C, mostrando un comportamiento de tipo II. El modelo Peleg mostró los mejores parámetros de ajuste a los datos experimentales con valores de  $r^2=0.9890$ ,  $RMSE=0.0475$  y  $\chi^2=0.0113$ . El modelo GAB mostró el segundo mejor ajuste de los datos, además que provee información sobre las energías de interacción entre el sólido y el agua. El valor de la monocapa  $X_m$  fue de 0.2039, es decir, el contenido de humedad en los sitios de adsorción primarios. El valor de la constante  $C$  fue de 1078.745, indicando la energía de unión entre los sitios primarios de adsorción y la monocapa. La constante  $k$  para la fresa fue de 0.9047 mostrando diferencia entre las moléculas de agua en las multicapas y el agua líquida. Un valor de  $X_m=0.107$  y  $k=0.98$  fue encontrado por Khalloufi & Ratti (2003) a 30 °C en muestras liofilizadas.

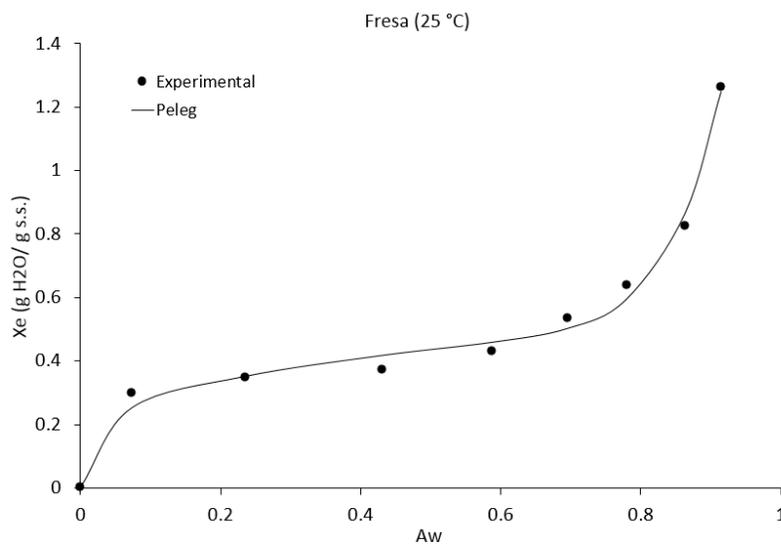


Figura 75. Modelado de la isoterma de adsorción de fresa a 25 °C

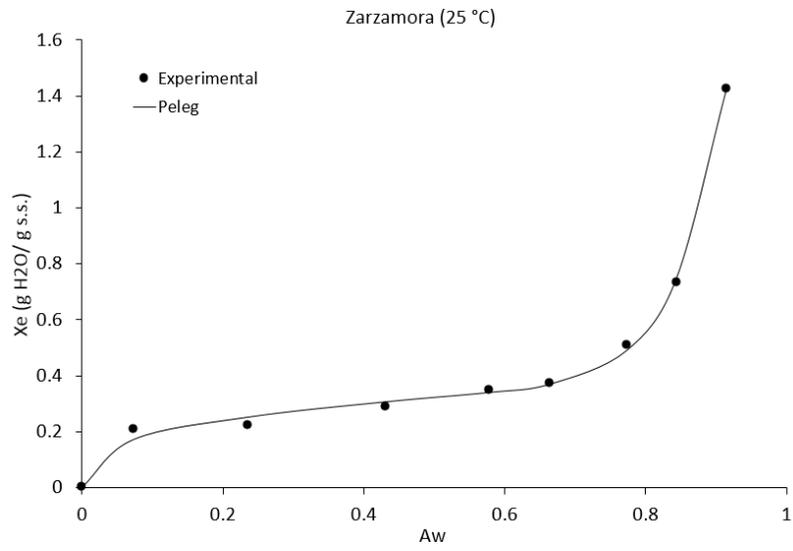
Los parámetros de ajuste se expresan en la tabla 24

Tabla 24. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de fresa

Modelo	Parámetro de ajuste	Valor
Peleg	$Ka$	0.5310
	$Kb$	2.2095
	$n1$	0.2840
	$n2$	12.4406
	$RMSE$	0.0475
	$r^2$	0.9890
	$\chi^2$	0.0113
Lewiky	$a$	0.4153
	$b$	0.5746
	$RMSE$	0.0980
	$r^2$	0.9351
	$\chi^2$	0.0514
Oswin	$a$	0.4153
	$b$	0.4253
	$RMSE$	0.0981
	$r^2$	0.9351
	$\chi^2$	0.0141
GAB	$C$	1078.745
	$K$	0.9047
	$Xm$	0.2039
	$RMSE$	0.0796
	$r^2$	0.9633
	$\chi^2$	0.0331

### 5.9.3 Zarzamora

La figura 76 muestra la isoterma y el ajuste respectivo de la zarzamora a 25°C. Se observa un comportamiento de la isoterma de tipo II. El modelo Peleg tuvo un mejor ajuste a los datos experimentales, con valores de  $r^2=0.9975$ ,  $RMSE=0.0262$  y  $\chi^2=0.0058$ . Por otro lado, el modelo GAB también muestra un buen ajuste con valores de  $r^2=0.9849$ ,  $RMSE=0.0209$  y  $\chi^2=0.0232$ . Según los datos reportados en la Tabla 24, el valor de  $Xm=0.1298$  g H<sub>2</sub>O/ g s.s.,  $C= 1112.75$  y  $k 0.9917$ . No se encontraron estos parámetros para la zarzamora en la literatura, sin embargo, un valor similar de  $Xm$  (0.113 g H<sub>2</sub>O/ g s.s.) fue reportado por Syamaladevi et al. (2009) en frambuesas, ya que tienen cierta similitud morfológica con la zarzamora. En contraste un valor de  $Xm=0.058$  g H<sub>2</sub>O/ g s.s., muy por debajo de lo encontrado, y un valor de  $k$  fue de 1.01 respectivamente en el estudio realizado por Giraldo-Gómez et al., (2011) en pulpa liofilizada de zarzamora.



Los parámetros de ajuste se expresan en la tabla 25

Tabla 25. Parámetros de ajuste estimados para la isoterma de adsorción de zarzamora

Modelo	Parámetro de ajuste	Valor
Peleg	$Ka$	0.4034
	$Kb$	3.2269
	$n1$	0.3223
	$n2$	12.8365
	$RMSE$	0.0262
	$r^2$	0.9975
	$\chi^2$	0.0058
Lewiky	$a$	0.2541
	$b$	0.2977
	$RMSE$	0.1022
	$r^2$	0.9473
	$\chi^2$	0.0414
Oswin	$a$	0.4153
	$b$	0.4253
	$RMSE$	0.0922
	$r^2$	0.9473
	$\chi^2$	0.0341
GAB	$C$	1112.7508
	$K$	0.9917
	$Xm$	0.1298
	$RMSE$	0.0209
	$r^2$	0.9849
	$\chi^2$	0.0232

En el caso de la fresa y zarzamora, el modelo GAB también presentó uno de los mejores ajustes en todas las curvas presentadas, con valores de  $r^2 > 0.98$ . Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada para describir las isotermas de sorción de una gran variedad de alimentos en un rango de  $a_w$  de 0.10 a 1.90 y es el grupo proyecto europeo COST 90 en propiedades físicas de alimentos (Timmermann et al., 2001).

## 5.10 Calor isostérico

Con el objetivo calcular la energía necesaria para evaporar moléculas de agua en la matriz sólida de las bayas, es necesario determinar el calor isostérico de sorción. Este es un parámetro que permite obtener información relacionada con el tiempo y la energía necesaria para alcanzar un determinado contenido en humedad durante el proceso de secado, por ello es conveniente calcularlo previamente al secado de un determinado material (Clemente-Polo, 2003), con el objeto de aminorar los costos de operación en caso de querer escalar industrialmente el proceso. El calor isostérico de desorción se calculó a partir de los datos obtenidos de las isotermas a las distintas temperaturas. Para ello se representó el  $\ln(a_w)$  frente a la inversa de la temperatura ( $1/T$ ), ajustando los puntos a una recta. Todas las rectas obtenidas correspondientes a las diferentes humedades.

A partir de los datos experimentales en equilibrio para las parejas adsorptivas analizadas, se calculó el calor isostérico de adsorción mediante la ecuación de Clausius Clapeyron, en la que se representa el calor isostérico frente a la humedad para las bayas evaluadas.

### 5.10.1 Arándano azul

La figura 77 muestra las isósteras utilizadas para el cálculo del calor isostérico de adsorción.

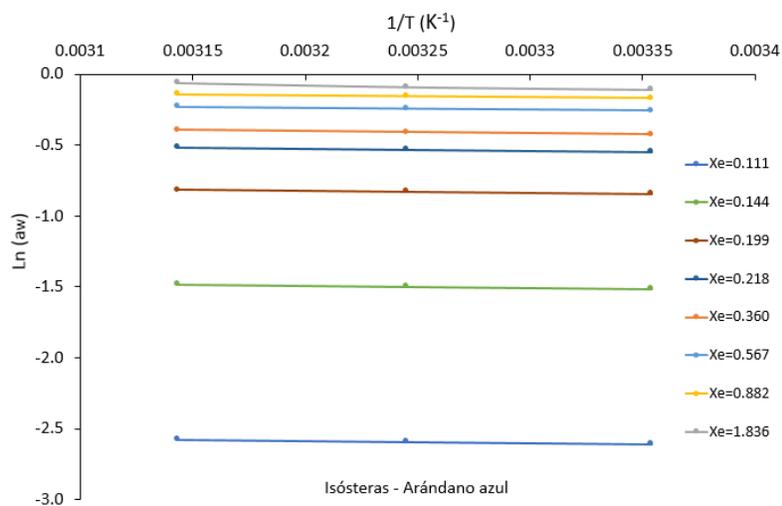


Figura 77. Representación gráfica de  $\ln(a_w)$  frente a  $1/T$  (K<sup>-1</sup>) para el cálculo del calor isostérico de adsorción de arándano azul

Después de hacer los cálculos correspondiente, se graficó el calor isostérico de sorción (figura 78).

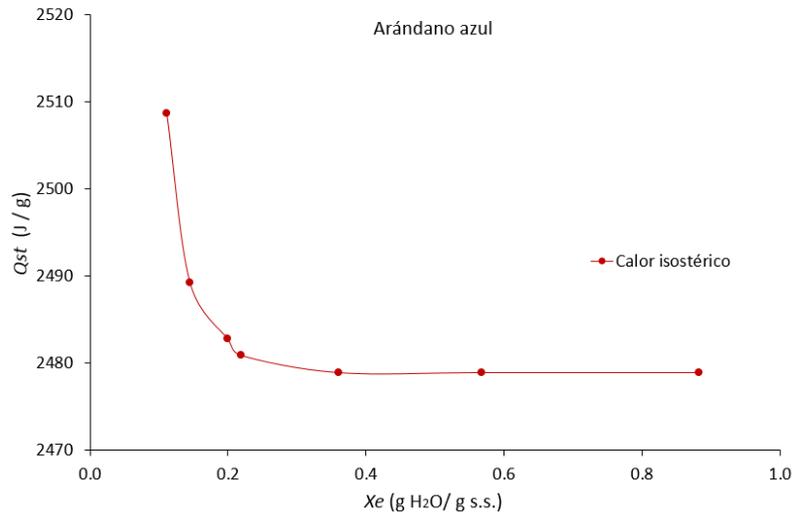


Figura 78. Calor isostérico de adsorción de arándano azul

Como se observa en la figura 78, la energía utilizada para el proceso de secado de arándano azul, la energía requerida para este efecto se encuentra entre 2478-2508 J/g. Se observa que para humedad superiores a 0.20 g H<sub>2</sub>O/g s.s., el calor isostérico del arándano azul permanece prácticamente constante (2480 J/g), acercándose al valor del calor latente de vaporización del agua pura (2242 J/g a 25°C). Así mismo se observa que a partir de 0.20 g H<sub>2</sub>O/g s.s. e inferiores, el calor necesario para la evaporación del agua incrementa de forma exponencial alcanzando 2510 J/g para una humedad de 0.11 g H<sub>2</sub>O/g s.s.

5.10.2 Fresa

La figura 79 muestra las isósteras utilizadas para el cálculo del calor isostérico de adsorción.

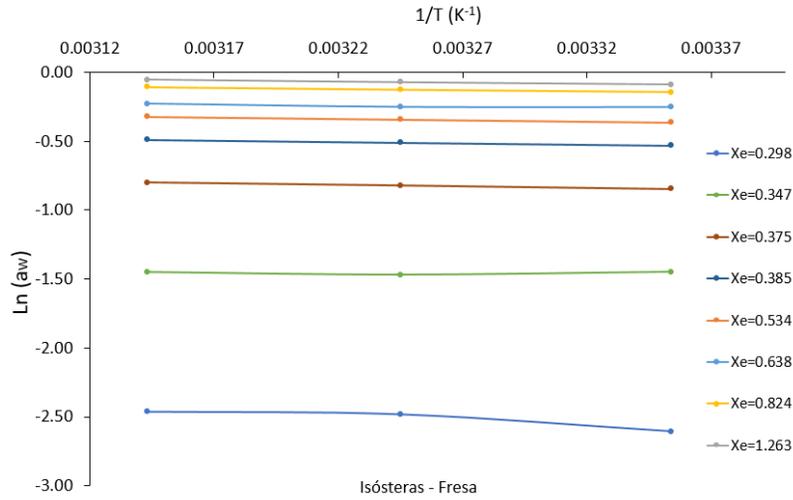


Figura 79. Representación gráfica de  $\ln(a_w)$  frente a  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) para el cálculo del calor isostérico de adsorción en fresa

Después de hacer los cálculos correspondiente, se graficó el calor isostérico de sorción (figura 79)

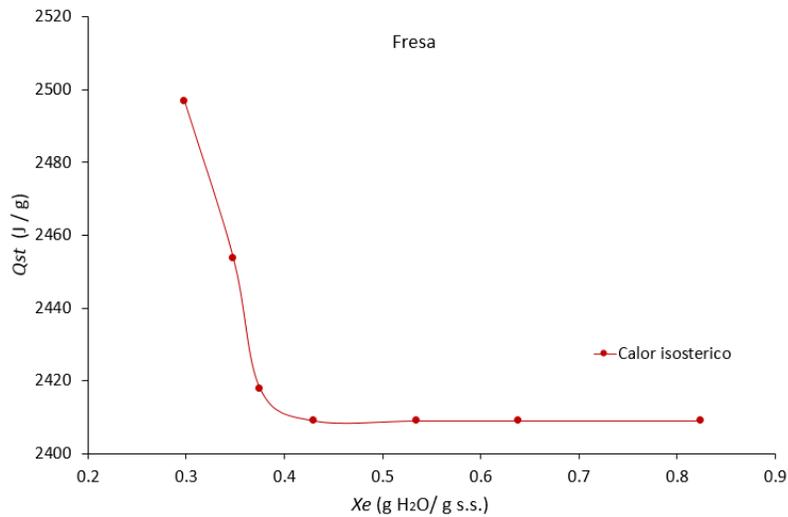


Figura 80. Calor isostérico de adsorción de fresa

Como se observa en la figura 80, la energía utilizada para el proceso de secado de arándano azul se encuentra entre 2408-2496 J/g. Se observa que para humedades superiores a 0.43 g H<sub>2</sub>O/g s.s., el calor isostérico de la fresa permanece prácticamente constante (2480 J/g), acercándose al valor del calor latente de vaporización del agua pura (2242 J/g a 25°C). Así mismo se observa que a partir de 0.42 g H<sub>2</sub>O/g s.s. e inferiores el calor necesario para la evaporación del agua incrementa de forma importante alcanzando 2496 J/g para una humedad de 0.298 g H<sub>2</sub>O/g s.s.

### 5.10.3 Zarzamora

La figura 81 muestra las isósteras utilizadas para el cálculo del calor isostérico de adsorción.

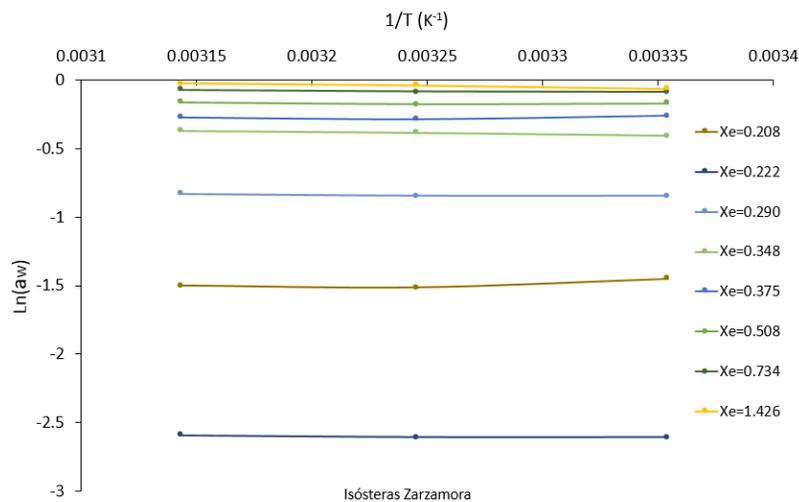


Figura 81. Representación gráfica de  $\ln(a_w)$  frente a  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) para el cálculo del calor isostérico de adsorción de zarzamora

Después de hacer los cálculos correspondiente, se graficó el calor isostérico de sorción (figura 82)

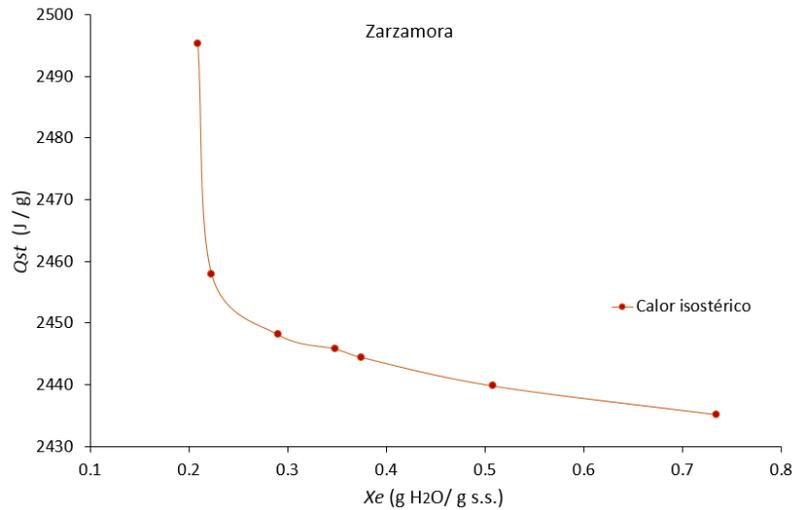


Figura 82. Calor isostérico de adsorción de zarzamora

Como se observa en la figura 82, la energía utilizada para el proceso de secado zarzamora se encuentra en un rango de 2435-2295 J/g. En este caso se observa que para humedades altas (0.3-0.75 g H<sub>2</sub>O/g s.s.) el calor isostérico no permanece constante como en el caso de la fresa y arándano azul. El tipo de estructura de la matriz de la zarzamora hace que sea un producto más resistivo a la deshidratación, esto se corrobora con el tiempo de secado y la humedad al final del proceso de secado. Así mismo se observa que a partir de 0.25 g H<sub>2</sub>O/g s.s. e inferiores el calor necesario para la evaporación del agua incrementa de forma importante alcanzando 2495 J/g para una humedad de 0.2088 g H<sub>2</sub>O/g s.s.

El calor isostérico de sorción exhibe valores más altos en contenido de humedad bajos y disminuye con un aumento en contenido de humedad en equilibrio. Esto se ha observado en una variedad de alimentos, por ejemplo: carne de cerdo (Cortés et al., 2010), chicharos (Chen, 2006), papa, uva, durazno y manzana (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004), incluso hojas de olivo (Bahloul et al., 2008).

El aumento en la energía requerida para eliminar humedad del alimento se debe a que la capa monomolecular tiene sitios polares altamente activos, por los que se requiere de más energía para separar el agua de la superficie (Mrad et al., 2012; Yang et al., 2015).

Lo anterior quiere decir que a medida que un material se está deshidratando, la energía requerida para eliminar el agua se va incrementando gradualmente, por ello es fundamental determinar el contenido de humedad final del producto para no asumir un gasto innecesario de energía y elevar los costos de manufactura.

De forma general, un aumento en el isostérico al disminuir la humedad puede explicarse considerando que los sitios primarios de adsorción son más activos, la cuales tienen elevadas energías de sorción. Conforme estos lugares van siendo ocupados, la sorción tiene lugar en sitios menos activos con una menor energía asociada (Wang & Brennan, 1991). Esto significa que el agua en la región de humedad baja (región de la monocapa) está más fuertemente ligada a la matriz sólida que en la zona de humedad alta (Cadden, 1988).

La determinación de las isothermas de desorción es una necesidad durante todo el proceso de secado. Su conocimiento es un paso esencial para entender y comprender los problemas asociados con la experimentación y modelización del proceso de secado (Akkad et al., 2008).

### 5.11 Energía libre de Gibbs

La energía libre de Gibbs es un criterio que define la condición de viabilidad y de espontaneidad para los procesos. Es decir, este criterio caracteriza la tendencia natural de un sistema a un cambio espontáneo (Cortés, 2009).

Las figuras 83-85 presentan la variación de la energía libre de Gibbs con la cantidad de agua adsorbida. Tanto para la región de baja como de alta presión de vapor la energía libre de Gibbs incrementa desde valores negativos (-6500 J/g) a valores cercanos a cero. Los valores más negativos de  $\Delta G$  en la región de alta presión indican un proceso de adsorción exotérmico más fuerte que a bajas presiones y que las moléculas de agua están más fuertemente confinadas en la superficie.

#### 5.11.1 Arándano azul

La figura 83 muestra que existen dos zonas donde el cambio en la energía es notorio entre ellas. La primera zona que abarca una energía entre -6461 y -1358 J/g que corresponden a un contenido de humedad de 0.11 a 0.21 g H<sub>2</sub>O / g s.s., en esta zona la espontaneidad del proceso de adsorción es mayor que en la segunda zona detectada, en la cual se encuentra entre -1357 y -420 J/g que corresponden a un contenido de humedad entre 0.21 a 0.88 g H<sub>2</sub>O / g s.s.

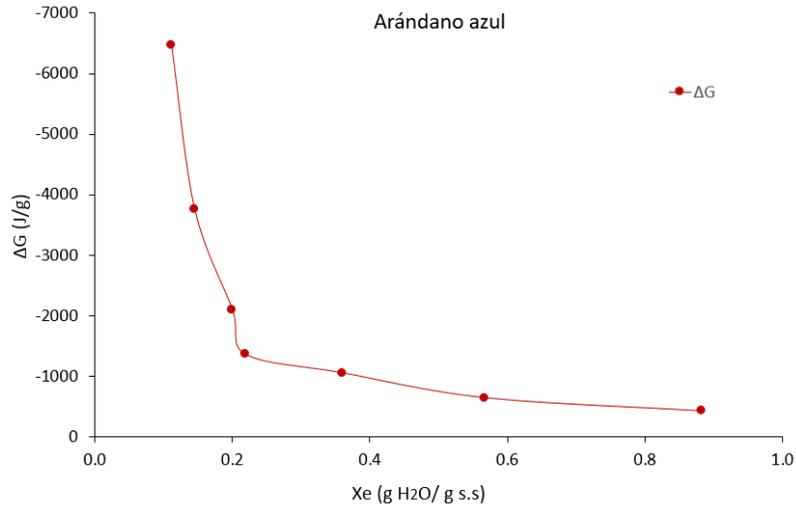


Figura 83. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-arándano azul

### 5.11.2 Fresa

La figura 84 muestra la energía libre de Gibbs en relación con el contenido de humedad para la pareja fresa-agua. Se observa el cambio en la energía requerida se muestra entre dos zonas. La primer zona que abarca una energía entre -6461 y -1316 J/g que corresponden a un contenido de humedad de 0.29 a 0.43 g H<sub>2</sub>O / g s.s., en esta zona la espontaneidad del proceso de adsorción es mayor que en la segunda zona detectada, en la cual se encuentra entre -1317 y -362 J/g que corresponden a un contenido de humedad entre 0.44 a 0.82 g H<sub>2</sub>O / g s.s., esto quiere decir que a partir de una humedad de 0.44 g H<sub>2</sub>O / g s.s., el proceso de adsorción se vuelve menos espontanea debido a que los sitios de adsorción se van ocupando y teniendo un equilibrio termodinámico entre el alimento y el entorno.

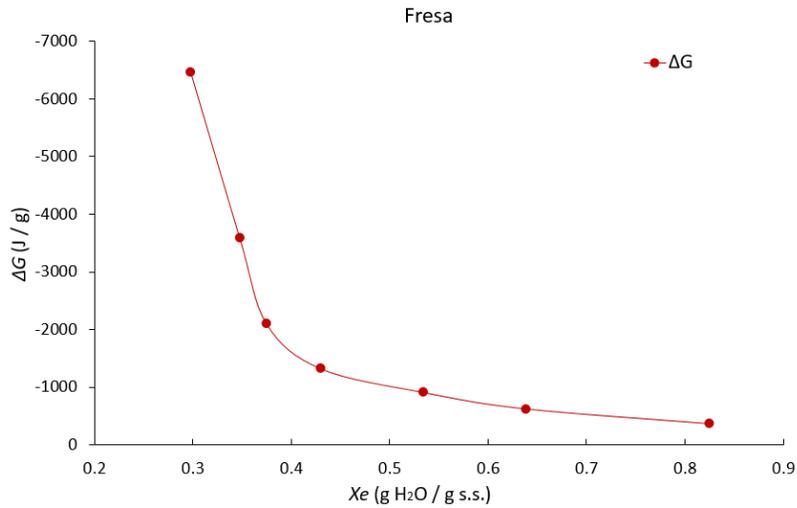


Figura 84. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-fresa

### 5.11.3 Zarzamora

La figura 85 muestra la variación de la energía libre de Gibbs con el contenido de humedad. En el caso de la zarzamora, las dos zonas donde el cambio en la energía es notorio entre ellas son: La primera zona que abarca una energía entre -6461 y -1011 J/g que corresponden a un contenido de humedad de 0.20 a 0.37 g H<sub>2</sub>O / g s.s., en esta zona la espontaneidad del proceso de adsorción es mayor que en la segunda zona detectada, en la cual se encuentra entre -1317 y -420 J/g que corresponden a un contenido de humedad entre 0.38 a 0.73 g H<sub>2</sub>O / g s.s., esto quiere decir que a partir de una humedad de 0.37 g H<sub>2</sub>O / g s.s. y superiores, el proceso de adsorción se vuelve menos espontánea debido a que los sitios de adsorción se van ocupando y teniendo un equilibrio termodinámico entre el alimento y el entorno.

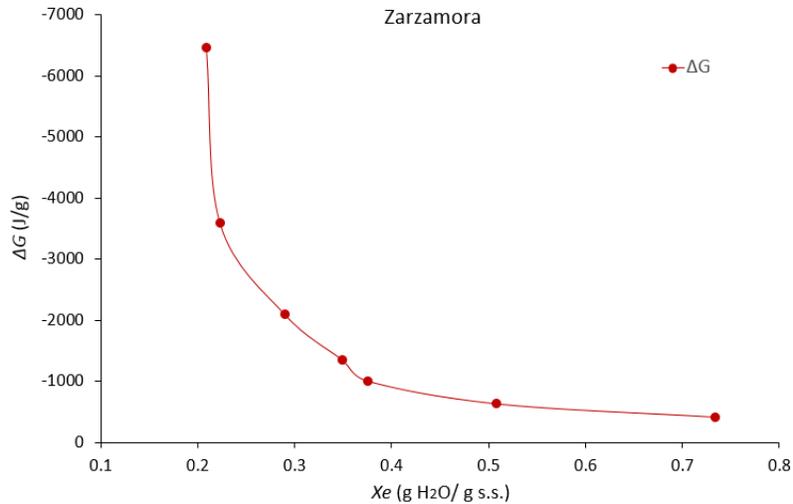


Figura 85. Energía libre de Gibbs para la pareja agua-zarzamora

La energía libre de Gibbs varió desde valores negativos hasta valores cercanos a cero. En contenidos de humedad bajos existen interacciones fuertes entre las moléculas de agua de la fase gaseosa con los centros activos del material adsorbente, después llenado de los sitios activos por las moléculas adsorbidas de agua, el agua de la fase condensada interactúa con otras moléculas de agua mediante fuerzas de dispersión (puentes de hidrógeno), generando bajas energía de interacción (Cortés, 2009) con lo que el proceso de adsorción se hace cada vez menos espontáneo, porque la energía de interacción obedece únicamente a un promedio de las interacciones de agua con otras moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno y/o llenado de poro.

### 5.12 Cinéticas de rehidratación

Los alimentos secos normalmente son afectados por las condiciones y las técnicas utilizadas para tal efecto, lo cual se ve reflejado principalmente en la textura, el color y el sabor. Los resultados muestran que el comportamiento de producto seco durante la rehidratación varía de acuerdo al método empleado para secarlo. Todos los sistemas un fuerte incremento en el contenido de agua de hasta 10 minutos en el caso de las muestras que fueron liofilizadas. Por otro lado las muestras tratadas por los otros métodos de secado (SSD y SSI) mostraron la mayor rehidratación hacia los 40 minutos de inmersión en agua caliente y posteriormente se desaceleró hasta alcanzar el equilibrio.

## 5.12.1 Arándano azul

En la figuras 86-88 representan las cinéticas de rehidratación de las muestras de secas de arándano azul a tres diferentes temperaturas (40, 50 y 60°C). Se observa dentro de este intervalo de temperatura, a una mayor temperatura la capacidad de rehidratación es mayor. En el caso de las muestras liofilizadas muestras una diferencia importante en esta capacidad, debido a que la capacidad de rehidratación se alcanza en un intervalo de 10-20 minutos, mientras que en las muestras secadas por los otros métodos (SSD y SSI), alcanzan sus niveles máximos hacia los 80-100 minutos.

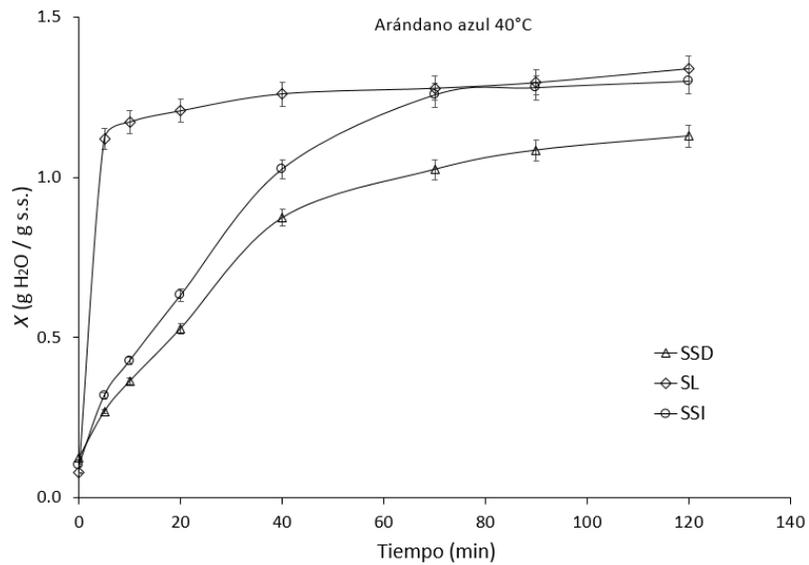


Figura 86. Cinética de rehidratación a 40°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL

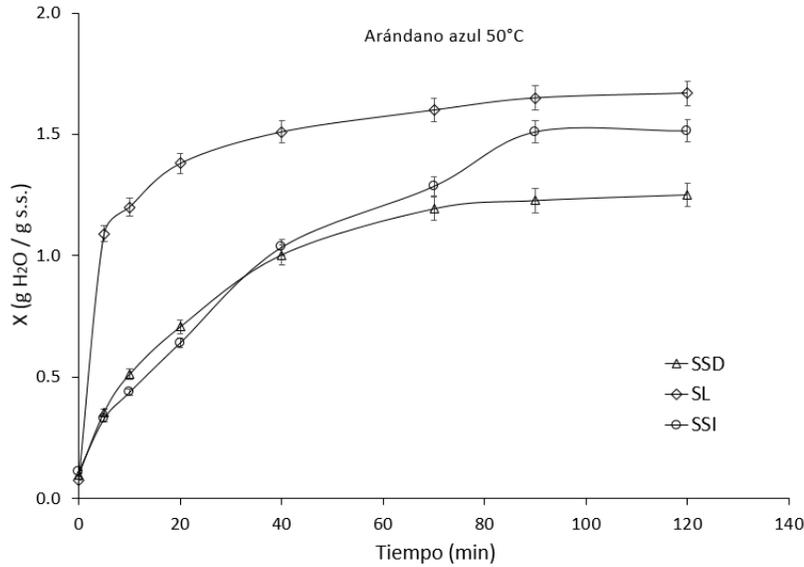


Figura 87. Cinética de rehidratación a 50°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL

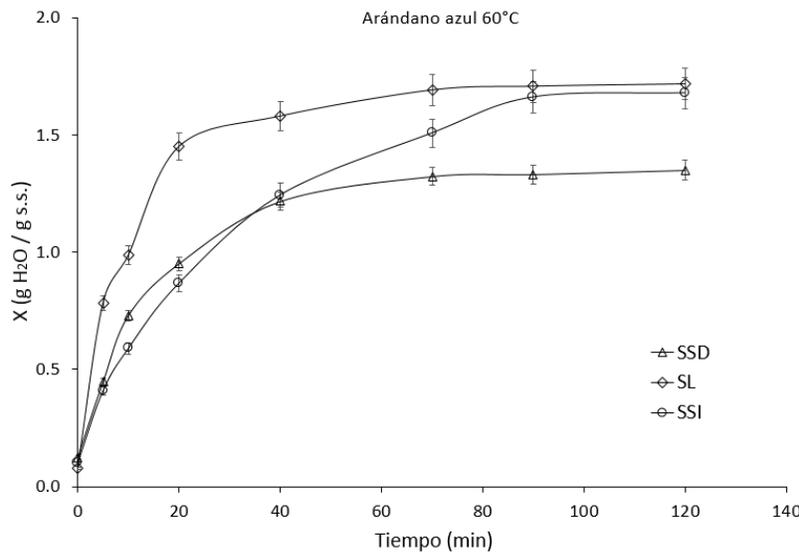


Figura 88. Cinética de rehidratación a 60°C de arándano azul secados por los métodos SSD, SSI y SL

Las cinéticas a 40°C muestran que a los 20 minutos de iniciar la rehidratación, el método SL alcanzan una humedad de 1.17 g H<sub>2</sub>O/g s.s., mientras que las muestras secadas por SSD y SSI alcanzaron un contenido de humedad de 0.43 y 0.64 g H<sub>2</sub>O/g s.s. En las cinéticas hechas a los 50 °C la tendencia es similar, sin embargo, la capacidad de rehidratación aumenta, es decir, a los 20 minutos el contenido de humedad fue de 1.38, 0.71 y 0.64 g H<sub>2</sub>O/g s.s. en los métodos SL, SSI y SSD respectivamente. Por último en las cinéticas de rehidratación a 60°C mostraron, como se esperaba, que la capacidad de

rehidratación fuera mayor que a las temperaturas de 40 y 50 °C, obteniendo en contenidos de humedad en 20 minutos de inmersión de 1.45, 0.95 y 0.87 g H<sub>2</sub>O/g s.s. para los métodos SL, SSI y SSD respectivamente.

#### 5.12.1 Fresa

Las figuras 89-91, muestran la capacidad de rehidratación a diferentes temperaturas de las muestras de fresa secadas por distintos métodos. Las muestras de fresa secas por el método SL exhibieron una alta capacidad de adsorción de agua en comparación con los otros métodos (SSD y SSI). Las muestras de SSI y SSD tuvieron una humedad inicial de 0.12 g H<sub>2</sub>O/g s.s. mientras que las muestras de SL tuvieron una humedad inicial de 0.08 g H<sub>2</sub>O/g s.s. Se observó que durante los primeros cinco minutos de tiempo de rehidratación (tiempo total: 150 min), las muestras SL alcanzaron 2.09 g H<sub>2</sub>O/g s.s. a 40°C, es decir, se rehidrataron un 87 % del contenido de humedad final. En el mismo tiempo a 50 y 60 °C 2.60 y 2.71 g H<sub>2</sub>O/g s.s.

Por otro lado, las muestras que fueron secadas por el método SSI tuvieron un comportamiento similar a las muestras secadas por SSD, teniendo una mayor capacidad de rehidratación las muestras de SSD. En estas muestras la capacidad máxima de rehidratación se fue estabilizando hacia los 40 minutos de inmersión en agua, es decir, 2.30 y 2.40 g H<sub>2</sub>O/g s.s. lo que representa el 82% y 83 % de la capacidad máxima de rehidratación (2.51 y 2.38 g H<sub>2</sub>O/g s.s.) en el SSD y SSI respectivamente a 40 °C. En la cinética a 50 °C el contenido de humedad obtenido fueron 2.35 y 2.48 g H<sub>2</sub>O/g s.s. lo que representa el 95% y 96 % de la capacidad máxima de rehidratación (2.51 y 2.78 g H<sub>2</sub>O/g s.s.) en el SSD y SSI respectivamente. La cinética a 60°C mostró un tiempo de rehidratación mayor, estabilizándose hacia los 40 minutos de inmersión, 2.47 y 2.6 g H<sub>2</sub>O/g s.s. en SSD y SSI respectivamente.

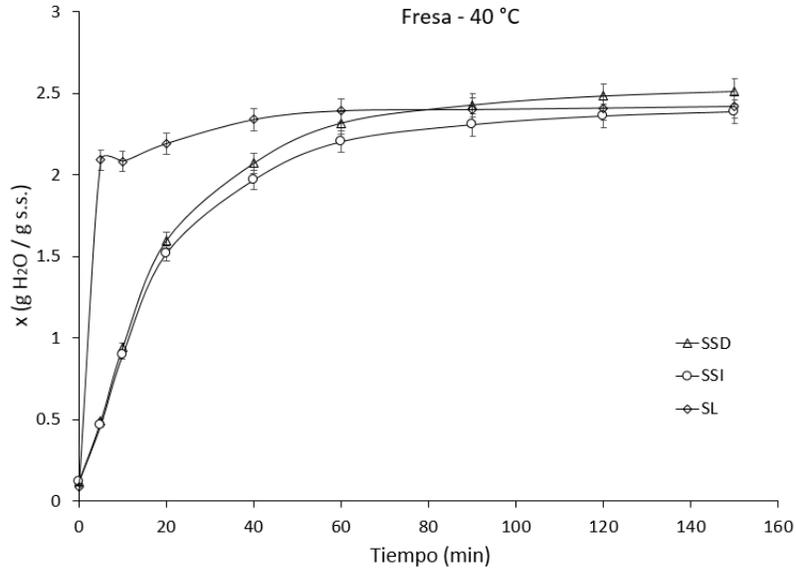


Figura 89. Cinética de rehidratación a 40°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL

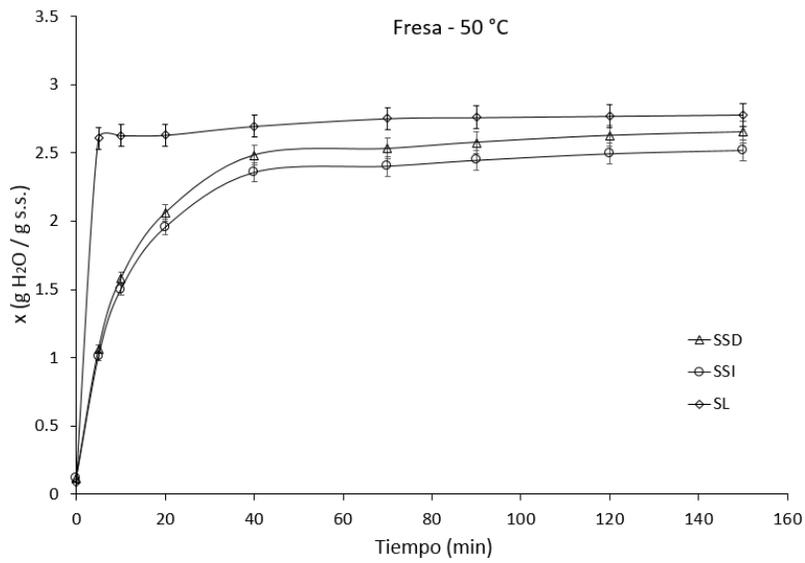


Figura 90. Cinética de rehidratación a 50°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL

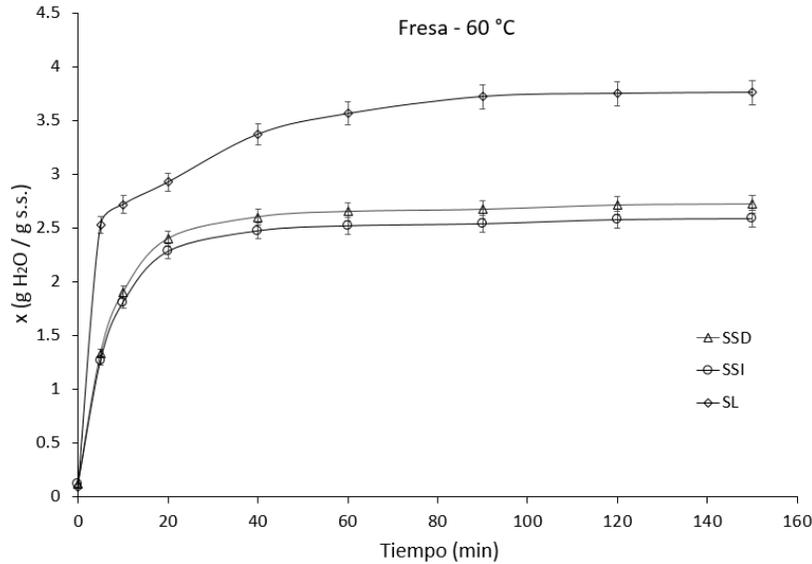


Figura 91. Cinética de rehidratación a 60°C de fresa secados por los métodos SSD, SSI y SL

### 5.12.3 Zarzamora

Las figuras 92-94, muestran la capacidad de rehidratación a diferentes temperaturas de las muestras de zarzamora secadas por distintos métodos. Las cinéticas a 40°C muestran que a los 20 minutos de iniciar la rehidratación, el método SL alcanzan una humedad de 1.14 g H<sub>2</sub>O/g s.s. (81% de lo alcanzado), mientras que las muestras secadas por SSD y SSI alcanzaron un contenido de humedad de 0.45 y 0.48 g H<sub>2</sub>O/g s.s. En las cinéticas hechas a los 50 °C la tendencia es similar, sin embargo, la capacidad de rehidratación aumenta, es decir, a los 20 minutos el contenido de humedad fue de 1.20, 0.56 y 0.58 g H<sub>2</sub>O/g s.s. (72, 50, y 52% de lo alcanzado) en los métodos SL, SSD y SSI respectivamente. Por último en las cinéticas de rehidratación a 60°C mostraron, como se esperaba, que la capacidad de rehidratación fuera mayor que a las temperaturas de 40 y 50 °C, obteniendo en contenidos de humedad en 20 minutos de inmersión de 1.36, 0.65 y 0.72 g H<sub>2</sub>O/g s.s. (77, 54 y 53% de lo alcanzado) para los métodos SL, SSI y SSD respectivamente.

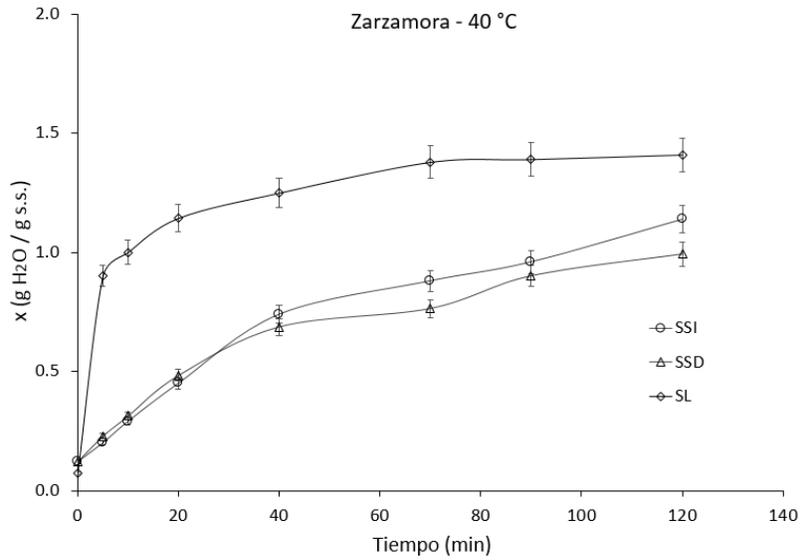


Figura 92. Cinética de rehidratación a 40°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL

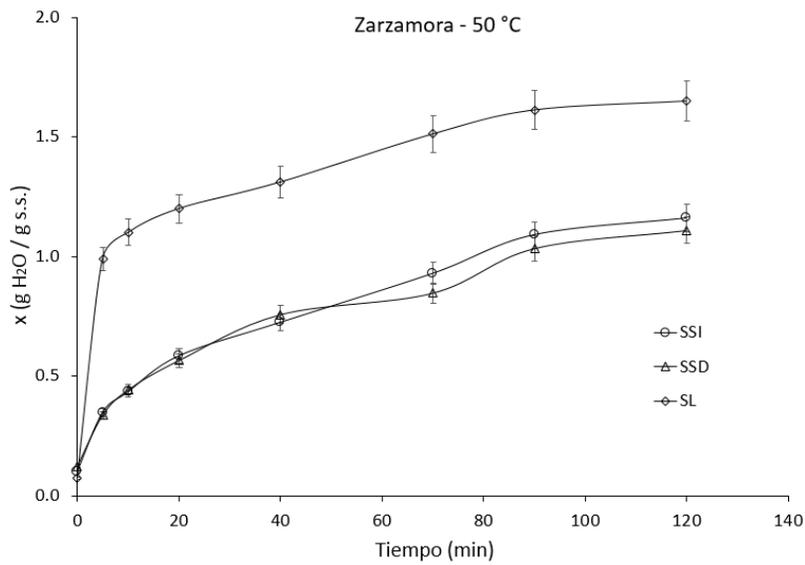


Figura 93. Cinética de rehidratación a 50°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL

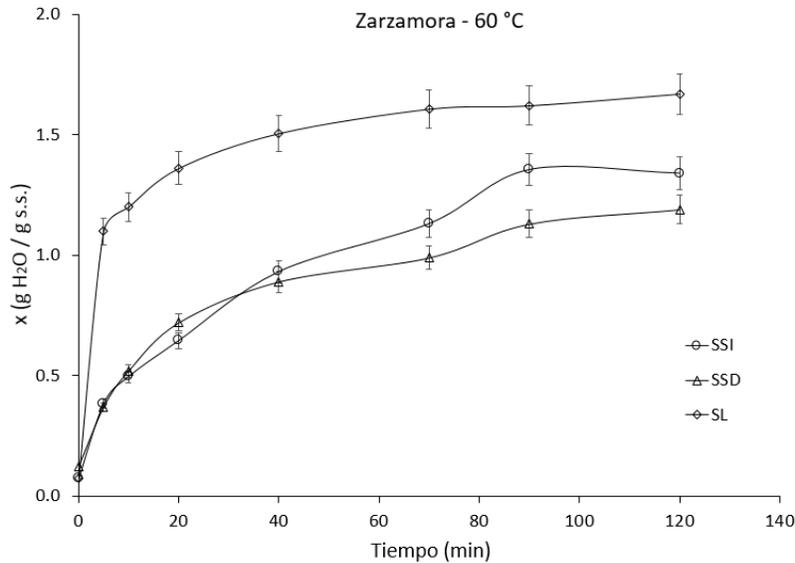


Figura 94. Cinética de rehidratación a 60°C de zarzamora secados por los métodos SSD, SSI y SL

Con respecto a las diferencias entre la capacidad de rehidratación de las muestras evaluadas, se observó que las muestras liofilizadas obtuvieron la mayor capacidad de rehidratación, seguido de las muestras que fueron secadas por SSI y finalmente las muestras secas por el método SSD tuvieron una capacidad menor que en los otros dos métodos.

La congelación y las bajas presiones aplicadas en la liofilización dan lugar a una adsorción de agua más rápida debido a cavidades más pequeñas que aumentan del flujo capilar (Harnkarnsujarit et al., 2016). La liofilización permite que las muestras aumenten su volumen mediante un hinchamiento de la estructura en la cual el proceso de rehidratación se intensifica (Mounir et al., 2011) debido a que la rehidratación está relacionada con los cambios estructurales del material. El área superficial específica del polvo de gránulo expandido final es grande, la inducción de alta calidad funcional. Por otro lado, durante los primeros instantes de la rehidratación, el agua llena rápidamente los espacios vacíos de las matrices liofilizadas por capilaridad y, por lo tanto, la adsorción del agua aumenta instantáneamente. Además se observa que cuando todas las demás variables del proceso se mantienen constantes, la tasa de rehidratación es mayor cuando la temperatura del agua es mayor. De la misma manera, una rápida rehidratación puede lograrse cuando la temperatura del agua es alta.

La temperatura del agua influye en el equilibrio contenido de humedad de una manera positiva. La capacidad de rehidratación muestra una histéresis (cómo en el caso de las isotermas de sorción)

durante la rehidratación debido a disrupción celular y estructural tienen lugar durante la deshidratación (Krokida & Philippopoulos, 2005).

De manera general se puede concluir que algunos factores que afectan la capacidad de rehidratación son el pretratamiento, el método de secado y la temperatura y en consecuencia la velocidad de secado. Estos factores tienen una influencia sobre el producto rehidratada, ya que pueden mejorar o disminuir algunas de sus características, por ejemplo: la reducción en la pérdida de solutos durante la rehidratación por efecto del lixiviado. El método de secado es la principal causa que pudiese afectar la rehidratación del producto deshidratado. Así también la temperatura y velocidad de secado, ya que la temperatura es uno de los principales factores que influyen sobre la calidad del producto rehidratado en cuanto a textura, color, olor y sabor.

La deshidratación y rehidratación de alimentos son operaciones unitarias complejas que proporcionan una gran diversidad de productos, los cuales, presentan cambios a nivel microestructural, de carácter sensorial y de mayor importancia nutricional; es por ello, se deben encontrar las combinaciones necesarias de tratamientos térmicos o no, para mejorar las características funcionales y estructurales, junto con la estabilización y calidad final de los alimentos (Marín et al., 2006).

### **5.13 Evaluación de compuestos fenólicos**

En esta sección se presenta los resultados de la evaluación de los compuestos fenólicos evaluados por diferentes métodos con el fin de determinar el contenido de fenoles, flavonoides y antocianinas totales de acuerdo al tipo de extracto obtenido de las muestras secas de cada baya secados por los métodos descritos en el capítulo 4.

#### **5.13.1 Arándano azul**

De acuerdo a la tabla 26 se observa que el contenido fenólico total en el extracto metanólico es 2 veces mayor en las muestras secadas por el método SSD ( $11.779 \pm 0.71$  mg ácido gálico / g s.s.) que en SSI y SL. Sin embargo, en el extracto de acetato de etilo las muestras que mayor cantidad de

fenoles reportaron, fueron las secadas en el SSI y SL ( $23.372 \pm 1.10$  y  $23.168 \pm 1.21$  mg ácido gálico / g s.s., respectivamente). En la evaluación de los extractos obtenidos con diclorometano no se detectó reacción alguna.

En cuanto al contenido de flavonoides, el extracto metanólico de las muestras secadas en el SSD presentaron una mayor cantidad ( $8.776 \pm 0.28$  mg Catequina / g s.s.) que en los otros métodos de secado. Con respecto al extracto de acetato de etilo, se observa una tendencia similar a la encontrada en el contenido fenólico, encontrándose una mayor cantidad en las muestras secas por SSI y SL ( $13.172 \pm 0.69$  y  $11.133 \pm 0.37$  mg Catequina/g s.s. respectivamente).

Esto quiere decir que hay una relación entre el contenido de fenoles totales y el contenido de flavonoides, siendo compuestos de la misma familia. El extracto de diclorometano presentó cantidades alrededor de 100 veces menor que en los otros extractos, siendo el de mayor cantidad el extractos de las muestras SSI ( $0.132 \pm 0.01$  mg Catequina / g s.s.).

En cuanto a las antocianinas, las muestras SSD ( $42.613 \pm 1.39$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.) fueron 6 veces más que en las muestras SL ( $7.424 \pm .29$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.) y 2.5 veces más que el SSI ( $16.664 \pm 0.45$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.). El extracto de diclorometano presentó cantidades pequeñas en comparación con los extractos metanólico y acetato de etilo, siendo el SL el de mayor contenido ( $0.337 \pm 0.01$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.). La diferencia en la cantidad de antocianinas se puede atribuir a la afinidad que tienen estos compuestos con los diferentes solventes y sus posibles interacciones.

Tabla 26. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en arándano azul deshidratado por diferentes métodos.

Método de secado	MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	Acetato de etilo	Diclorometano
	Fenoles Totales (mg Ácido gálico / g s.s.)		
SSD	11.779±0.71	5.350±0.22	nd
SSI	9.540±0.35	23.372±1.10	nd
SL	5.996±0.24	23.168±1.21	nd
Flavonoides Totales (mg Catequina / g s.s.)			
SSD	8.776±0.28	3.381±0.11	0.041±0.001
SSI	4.903±0.16	13.172±0.69	0.132±0.01
SL	2.941±0.09	11.133±0.37	0.088±0.001
Antocianinas Totales (mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.)			
SSD	42.613±1.39	9.799±0.31	0.161±0.01
SSI	16.664±0.45	85.004±3.75	0.037±0.01
SL	7.424±.29	78.155±3.21	0.337±0.01

Valor promedio ± desviación estándar; nd= no detectado

De acuerdo a lo anterior, se observa una consistencia en los datos obtenidos, ya que existe una relación entre el contenido de los componentes cuantificados y el tipo de secado. En los extractos metanólicos, las muestras secadas por el método SSD siempre fueron mayores en comparación con los otros métodos. Por otro lado en cuanto al extracto de acetato de etilo, las muestras secas por SSI fueron las que mayor cantidad reportaron en todos los componentes evaluados. Esto sugiere que los compuestos formados por efecto de la radiación solar tienen más afinidad a la polaridad del solvente metanólico, y los compuestos que se forman en el SSI son más afines a las propiedades del acetato de etilo.

### 5.13.2 Fresa

La tabla 27 muestra el contenido de compuestos fenólicos en muestras de fresa secada por diferentes métodos. Se puede observar que el contenido de fenoles totales del extracto metanólico fue mayor en aquellas muestras secadas en el SSD (23.400±1.11 mg ácido gálico / g s.s.), resultado similar a los obtenidos por las muestras SL (21.974±1.01 mg ácido gálico / g s.s.). El contenido más bajo fue observado en las muestras SSI (7.737±0.32 mg ácido gálico / g s.s.). La fracción de acetato de etilo de

las muestras SSD ( $23.400 \pm 1.11$  mg ácido gálico / g s.s.) fueron mayores que en los otros dos métodos de secado. La fracción de diclorometano no presentó contenido alguno de fenoles.

En el caso del contenido de flavonoides, el extracto de acetato de etilo de las muestras secadas en el SSI tuvo el mejor resultado ( $4.517 \pm 0.17$  mg Catequina / g s.s.), seguido del SSD ( $1.999 \pm 0.07$  mg Catequina / g s.s.). En los extractos metanólico y acetato de etilo, las muestras secas por el método SL tuvieron una cantidad inferior de flavonoides, sin embargo, en la fracción de diclorometano, estas muestras tuvieron una mayor cantidad ( $0.306 \pm 0.01$  mg Catequina / g s.s.) respecto a las muestras secadas en SSD y SSI.

Respecto al contenido de antocianinas totales, el extracto metanólico de las muestras SSD fue mayor ( $3.038 \pm 0.22$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.) que en los otros dos métodos de secado ( $1.895 \pm 0.10$  y  $0.523 \pm 0.02$  mg Cianidina-3-glucosido/g s.s., SSI y SL respectivamente). La fracción de acetato de etilo de las muestras secas por SSI fueron las mejores ( $2.621 \pm 0.11$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.), seguido de las muestras obtenidas por SL ( $0.451 \pm 0.02$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.), y las muestras secadas por SSD ( $0.436 \pm 0.01$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.).

Por otra parte, en la fracción de diclorometano, las muestras secadas por el método SL no mostraron contenido de antocianinas, mientras que en las muestras SSD y SSI tuvieron  $0.801 \pm 0.02$  y  $0.308 \pm 0.01$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s. respectivamente.

Tabla 27. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en fresa deshidratada por diferentes métodos.

Método de secado	MeOH:H <sub>2</sub> O: Ac. Acético	Acetato de etilo	Diclorometano
	Fenoles Totales (mg Ácido gálico / g s.s.)		
SSD	23.400±1.11	5.517±0.24	nd
SSI	7.737±0.32	2.323±0.10	nd
SL	21.974±1.01	3.312±0.13	nd
Flavonoides Totales (mg Catequina / g s.s.)			
SSD	12.203±0.76	1.999±0.07	0.133±0.01
SSI	4.718±0.19	4.517±0.17	0.109±0.01
SL	1.823±0.08	1.230±0.07	0.306±0.01
Antocianinas Totales (mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.)			
SSD	3.038±0.22	0.436±0.01	0.801±0.02
SSI	1.895±0.10	2.621±0.11	0.308±0.01
SL	0.523±0.02	0.451±0.02	nd

Valor promedio ± desviación estándar; nd= no detectado

Resultados similares han sido encontrados por Alonzo-Macías et al., (2013) en donde ocupan tecnologías de texturización de alimentos utilizando la tecnología DIC (Détente Instantané Contrôlée) en donde reportan un contenido máximo de fenoles y de antocianinas de 17.14 mg Ácido gálico / g s.s y 4.96 mg Cianidina-3-glucosido/g s.s.). Por otro lado Wojdyło et al., (2009) evalúan diferentes métodos de secado, incluyendo por microondas, obteniendo en todos los casos una reducción del contenido con respecto al fresco y liofilizado y reportan en su mejor método de microondas y de tratamiento con radiación UV-C de 17.02 y 2.36 mg Ácido gálico/g s.s. Otros trabajos reportan la aplicación de radiación UV-C (Li et al., 2014; Xie et al., 2015) a muestras de fresa y reportaron en promedio 3 veces más (3.1-10.1 mg Cianidina-3-glucosido/g s.s.) contenido de antocianinas totales que en este estudio.

A manera de conclusión, se ha observado que la radiación solar tiene un efecto positivo en el contenido de compuestos fenólicos en las tres bayas evaluadas, con algunas variaciones. Se ha reportado que la radiación algunos tipos de radiación UV activan la expresión de genes relacionados con la biosíntesis de compuestos fenólicos y la acumulación de metabolitos secundarios. Esto se puede reflejar en el contenido de antocianinas por la formación de la enzima chalcona sintasa, dicha enzima cataliza la chalcona, la cual es un precursor de este flavonoide y es responsable de la síntesis de antocianinas (Pinto et al., 2016). Por su parte Zhang et al., (2012) ha identificado otros metabolitos

que se forman después del tratamiento con radiación UV, lo que genera una acumulación de codificación de las transcripciones de genes en las enzimas: fenilalanina amonio liasa (PAL), chalcona sintasa (CHS), sintasa antocianidina (ANS), flavanona 3-hidroxilasa (F3H) y estilbeno sintasa (STS).

### 5.13.3 Zarzamora

La tabla 28 muestra el contenido compuestos fenólicos en muestras secas de zarzamora. Se observa que el contenido de fenoles totales en el extracto metanólico fue mayor en aquellas muestras SSD ( $8.694 \pm 0.37$  mg ácido gálico / g s.s.), seguido de las muestras SSI ( $4.402 \pm 0.25$  mg ácido gálico / g s.s.) con valores similares a las muestras SL ( $3.539 \pm 0.22$  mg ácido gálico / g s.s.). Respecto a la fracción de acetato de etilo, las muestras SL ( $14.250 \pm 0.43$  mg ácido gálico / g s.s.) fueron mayores que en los otros dos métodos de secado, siendo las muestras SSD con el valor más bajo ( $2.777 \pm 0.09$  mg ácido gálico / g s.s.). La fracción de diclorometano no presentó contenido alguno de fenoles.

En cuanto al contenido de flavonoides, el extracto metanólico de las muestras SSD fue mayor ( $5.477 \pm 1.99$  mg Catequina / g s.s.), seguido de las muestras SSI ( $4.500 \pm 1.78$  mg Catequina / g s.s.) y por último las muestras SL ( $4.500 \pm 1.78$  mg Catequina / g s.s.). Respecto a la fracción de acetato de etilo, las muestras SL ( $1.823 \pm 0.09$  mg Catequina / g s.s.) fueron mayores que en los otros dos métodos de secado, siendo las muestras SSD con el valor más bajo ( $2.777 \pm 0.09$  mg ácido gálico / g s.s.). La fracción de diclorometano no presentó contenido alguno de fenoles.

En el contenido de antocianinas, las muestras SL en el extracto metanólico tuvieron una cantidad tres veces superior ( $84.34 \pm 3.35$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.) a las muestras SSD ( $33.10 \pm 2.14$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.) y diez veces que en SSI ( $8.74 \pm 0.75$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.). Con respecto a el extracto de diclorometano, solo en las muestras SL se cuantificaron antocianinas ( $0.609 \pm 0.03$  mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.). En este caso no hay una relación entre el contenido de fenoles totales y las antocianinas en las muestras SL, esto puede deberse a la formación de compuestos o enzimas con una actividad similar a las antocianinas lo que resulta en una lectura mayor a la esperada.

Tabla 28. Contenido total de fenoles, flavonoides y antocianinas en zarzamora deshidratada por diferentes métodos

	MeOH:H <sub>2</sub> O: Ac. Acético	Acetato de etilo	Diclorometano
Método de secado	Fenoles Totales (mg Ácido gálico / g s.s.)		
SSD	8.694±0.37	2.777±0.09	nd
SSI	4.402±0.25	4.957±0.14	nd
SL	3.539±0.22	14.250±0.43	nd
	Flavonoides Totales (mg Catequina / g s.s.)		
SSD	5.477±1.99	2.030±0.19	nd
SSI	4.500±1.78	4.958±0.22	0.151±0.01
SL	1.823±0.09	2.414±0.31	0.339±0.01
	Antocianinas Totales (mg Cianidina-3-glucosido / g s.s.)		
SSD	33.10±2.14	0.171±0.01	nd
SSI	8.74±0.75	4.436±0.022	nd
SL	84.34±3.35	3.562±0.012	0.609±0.03

Valor promedio ± desviación estándar; nd= no detectado

Estos resultados concuerdan con los reportados por Zhang et al., (2016), los cuales reportaron un aumento en la cantidad de fenoles que se acompaña de un aumento de la actividad antioxidante inducida por el proceso de calentamiento. Así mismo identificaron la capacidad de reducción de rutina de lisina, glucosa-lisina y ramnosa-lisina que aumenta de manera significativa como resultado del tratamiento térmico. Esto se atribuye en algunos casos al aumento de presencia compuestos fenólicos de las que se sabe que tienen poder reductor. Adicionalmente se han reportado resultados en donde se observa que no hay una correlación directa entre el contenido total fenólico y los flavonoides (Michalska et al., 2016).

A partir de los resultados observados en las tablas 26-28, se puede deducir que la recuperación de los polifenoles a partir de alimentos se ve influenciada por la solubilidad de los compuestos fenólicos en el disolvente utilizado para el proceso de extracción. Se ha reportado que las antocianinas se extraen normalmente con un disolvente orgánico acidificado, más comúnmente metanol (Boeing et al., 2014). Esto es consistente con los resultados de la fresa y zarzamora reportado en este trabajo, sin embargo, en el caso del arándano azul los extractos de acetato de etilo tuvieron más antocianinas comparado con los otros solventes utilizados.

## 5.14 Evaluación de la capacidad antioxidante

Hay una extensa variedad de antioxidantes contenidos en los alimentos, por lo que la medición de la capacidad antioxidante de cada uno de los compuestos es poco práctica, debido a que cada grupo de estos compuestos pueden tener mecanismos de reacción diferentes. Por ello, se han desarrollado varios métodos para estimar la capacidad antioxidante global de los alimentos, estos métodos miden la capacidad de los antioxidantes para eliminar los radicales específicos, mediante la inhibición de la peroxidación o quelantes de iones metálicos.

En esta sección se presenta los resultados de la evaluación de la capacidad antioxidante de los diferentes extractos obtenidos de las muestras secas de cada baya secados por los métodos antes descritos (sección 4.9).

### 5.14.1 Arándano azul

La tabla 29 muestra la capacidad antioxidante de las muestras secas de arándano por diferentes procesos usando diferentes ensayos para su determinación. Se observa que en el ensayo ABTS los extractos SSD mostraron una mayor capacidad antioxidante tanto en el extracto metanólico ( $43.171 \pm 2.3 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ), como en el extracto de acetato de etilo ( $10.856 \pm 0.83 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). Sin embargo, el  $EC_{50}$  de las muestras SSI ( $0.110 \pm 0.05 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) es menor que en SSD ( $6.585 \pm 0.25 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). Las muestras SL exhibieron una capacidad menor ( $1.92 \pm 0.09 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) en el extracto de acetato de etilo.

Respecto al ensayo DPPH, las muestras SSD conservaron una mayor capacidad antioxidante tanto en el extracto metanólico ( $26.851 \pm 1.96 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ), como en el extracto de acetato de etilo ( $6.831 \pm 0.25 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). Sin embargo, el  $EC_{50}$  de las muestras SSI en ambos extractos resultaron ser mejores que en las demás muestras ( $1.290 \pm 0.05$  y  $0.222 \pm 0.01 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ , en el extracto metanólico y acetato de etilo, respectivamente).

Con respecto al ensayo  $OH^{\bullet}$ , las muestras secadas por SSI en ambos extractos reportados tuvieron la mayor capacidad antioxidante, sin embargo, los resultados de  $EC_{50}$  en este ensayo fueron más altos que en los ensayos ABTS y DPPH, lo que quiere decir que se necesita más cantidad de muestra para

inhibir el radical hidroxilo. Las muestras de SL en el extracto metanólico y acetato de etilo mostraron un menor EC<sub>50</sub> (27.371±1.76 y 61.616±2.65 μmol Trolox/g s.s., respectivamente).

El hecho que algunas muestras tengan valores más bajos de EC<sub>50</sub>, significa que aunque algunos extractos tengan una mayor capacidad antioxidante aparente, las muestras que tienen un valor menor en el índice EC<sub>50</sub> tienen una mayor capacidad de inhibición del radical oxidante, es decir, inhiben con mayor eficiencia los radicales libres.

Tabla 29. Capacidad antioxidante de arándano azul evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y OH\*

Método de secado	MeOH:H <sub>2</sub> O: Ac. Acético	Acetato de etilo
Ensayo ABTS / EC <sub>50</sub> (μmol Trolox/g s.s.)		
SSD	43.171±2.3/6.585±0.25	10.856±0.83 / 2.933±0.14
SSI	0.261±0.01/0.110±0.05	4.79±0.02 / 0.66±0.03
SL	11.987±0.75/6.869±0.03	1.92±0.09 / 0.427±0.03
Ensayo DPPH / EC <sub>50</sub> (μmol Trolox/g s.s.)		
SSD	26.851±1.96/9.54±0.39	6.831±0.25/1.414±0.09
SSI	20.532±1.03/1.290±0.05	0.781±0.02/0.222±0.01
SL	11.145±0.72/4.366±0.32	4.580±0.19/1.375±0.05
Ensayo OH* / EC <sub>50</sub> (μmol Trolox/g s.s.)		
SSD	8.761±0.34/30.691±2.67	60.03±1.43/201.398±17.2
SSI	65.88±3.871/44.162±3.45	47.44±2.71/544.83±29.33
SL	30.753±2.43/27.371±1.76	22.213±1.44/61.616±2.65
Valor promedio ± desviación estándar		

Se han encontrado similitudes con otros trabajos, por ejemplo: Leusink et al., (2010) reportaron 22.1 μmol TEAC / g s.s. en arándanos rojos secados con aire caliente; Samoticha et al., (2016) estudiaron frutos de Chokeberry secados a 50 y 60°C por aire caliente y reportaron 4.19 y 5.24 μmol TEAC / g s.s.; Fu et al., (2011) ha determinado la capacidad antioxidante de cerezas y uvas rojas, obteniendo 5.48 ± 0.10 y 3.95 ± 0.11 μmol TEAC/g s.s. respectivamente. Vasco et al., (2008) encontraron valores de 41 μmol TEAC / g s.s., en arándano andino, resultados similares a lo obtenido en zarzamora secado por el método SSD (36.757±1.27 μmol TEAC / g s.s.) en este trabajo. Los valores obtenidos en este estudio son mayores en los tres métodos de secado siendo 36.757±1.27, 9.43±1.33, 9.30 ±7.31 μmol TEAC / g s.s., para los métodos SSD, SSI y SL respectivamente.

Se observó de manera general que los ensayos ABTS y DPPH mostraron las mismas tendencias. Esta correlación podría ser debida al mismo mecanismo que los métodos de ABTS y DPPH se basan en la transferencia de electrones. Así mismo hay una relación no directa entre los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidantes. Según Alothman et al., (2009a), estas correlaciones confirman que los compuestos fenólicos son los principales microelementos que contribuyen a las actividades antioxidantes de estas frutas y hay una correlación entre el contenido de fenoles totales y la capacidad antioxidante de los extractos de frutas, aunque no siempre se cumple esta relación.

#### 5.14.2 Fresa

La tabla 30 muestra los resultados de la capacidad antioxidante de los extractos de fresa secados por distintos métodos. Se observa que en el ensayo ABTS los extractos SSD mostraron una mayor capacidad antioxidante en el extracto metanólico ( $43.171 \pm 2.3 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ), mientras que en el extracto de acetato de etilo en las muestras SSI fueron mayores ( $3.041 \pm 0.18 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). Sin embargo, los resultados del  $EC_{50}$  de las muestras SSI ( $5.028 \pm 0.52 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) y las muestras SL ( $0.081 \pm 0.01 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) tuvieron los valores más bajos, siendo mejor el obtenido por este último.

*Tabla 30. Capacidad antioxidante de fresa evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y OH\**

Método de secado	MeOH:H <sub>2</sub> O: Ac. Acético	Acetato de etilo
Ensayo ABTS / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )		
SSD	$70.951 \pm 1.27 / 16.322 \pm 0.72$	$2.842 \pm 0.13 / 2.338 \pm 0.10$
SSI	$12.612 \pm 0.61 / 5.028 \pm 0.52$	$3.041 \pm 0.18 / 0.996 \pm 0.01$
SL	$26.975 \pm 1.45 / 7.910 \pm 0.85$	$0.572 \pm 0.03 / 0.081 \pm 0.01$
Ensayo DPPH / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )		
SSD	$44.592 \pm 3.11 / 16.941 \pm 0.05$	$1.571 \pm 0.04 / 6.656 \pm 0.02$
SSI	$16.901 \pm 0.52 / 1.198 \pm 0.09$	$2.452 \pm 0.11 / 1.365 \pm 0.01$
SL	$33.365 \pm 1.77 / 4.298 \pm 0.35$	$1.145 \pm 0.06 / 0.151 \pm 0.01$
Ensayo OH* / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )		
SSD	$74.161 \pm 3.21 / 127.881 \pm 5.92$	$54.922 \pm 2.11 / 166.080 \pm 5.77$
SSI	$31.942 \pm 1.96 / 35.076 \pm 1.72$	$37.741 \pm 1.51 / 76.872 \pm 2.88$
SL	$67.416 \pm 4.13 / 68.169 \pm 2.97$	$121.158 \pm 4.76 / 159.615 \pm 4.67$
Valor promedio $\pm$ desviación estándar		

Con respecto al ensayo DPPH, se observa una tendencia similar al ensayo ABTS. Las muestras SSD conservaron una mayor capacidad antioxidante tanto en el extracto metanólico ( $44.592 \pm 3.11 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ), mientras que las muestras SSI en los extractos de acetato de etilo fue mayor ( $2.452 \pm 0.11 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). Respecto al  $EC_{50}$ , las muestras SSI ( $1.198 \pm 0.09 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) en el extracto metanólico y las muestras SL ( $0.151 \pm 0.01 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) en el extracto de acetato de etilo fueron mejores.

Con respecto al ensayo  $OH^{\bullet}$ , las muestras secadas por SSD ( $74.161 \pm 3.21 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) en el extracto metanólico y las muestras SL ( $121.158 \pm 4.76 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) en acetato de etilo tuvieron la mayor capacidad antioxidante, sin embargo, los resultados de  $EC_{50}$  en este ensayo fueron más altos que en los ensayos ABTS y DPPH, lo que quiere decir que se necesita más cantidad de muestra para inhibir el radical hidroxilo. Las muestras de SSI en ambos extractos mostraron los valores más bajos de  $EC_{50}$  ( $35.076 \pm 1.72$  y  $76.872 \pm 2.88 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$  para el extracto metanólico y acetato de etilo, respectivamente).

Los mejores resultados de la capacidad antioxidante se observaron, por lo general, en las muestras SSD. Otras trabajos aplican novedosos tratamientos, como la aplicación de UV-C (Li et al., 2014; Xie et al., 2015) y reportan las capacidad antioxidante usando el ensayo ORAC y DPPH encontrándose en un rango entre 28.2-40.1 y 4.63 y 4.32  $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ , siendo consistentes con lo reportado en este estudio. Los estudios antes mencionados atribuyen el aumento de las antocianinas y el contenido fenólico total a una acumulación debido a la activación de 2 enzimas (fenilalanina amonio-liasa y la tirosina amonio-liasa) en la ruta biosintética y que inducen la acumulación de estos componentes.

### 5.14.3 Zarzamora

La tabla 31 muestra la capacidad antioxidante de las muestras secas de zarzamora. Los resultados de los análisis muestran que en el ensayo ABTS, la muestras del SSD en el extracto metanólico tuvo la mayor capacidad antioxidante ( $36.757 \pm 1.27 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ), cuatro veces mayor que en el método SL, con valores similares de  $EC_{50}$ , sin embargo, las muestras SSI expusieron los valores más bajos de  $EC_{50}$  ( $0.057 \pm 0.001 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) que los otros métodos de secado. El extracto de acetato de etilo de las muestras secadas por SL presentaron una mejor capacidad antioxidante ( $7.493 \pm 0.41 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) con el valor más bajo de  $EC_{50}$  ( $1.011 \pm 0.07 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ).

En el ensayo DDPH, las muestras de los extractos metanólicos mostraron una mayor capacidad antioxidante que en los extractos de acetato de etilo en todos los casos. Particularmente las muestras SSD presentaron una capacidad 2 veces mayor ( $21.120 \pm 1.73 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) que en las otras muestras, sin embargo, las muestras SL presentaron el  $EC_{50}$  más bajo ( $2.316 \pm 0.14 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ). En contraste, en el extracto de acetato de etilo, las muestras SL presentaron una mayor capacidad antioxidante ( $3.661 \pm 0.17 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ) con el más bajo valor de  $EC_{50}$  ( $0.539 \pm 0.042 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ ).

Con respecto al ensayo  $OH^{\bullet}$ , las muestras SSD presentaron un valor muy superior en ambos extractos evaluados ( $5393.10 \pm 231.45$  y  $102.53 \pm 4.98 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ , metanólico y acetato de etilo, respectivamente) comparado con los otros métodos de secado. Por otro lado las muestras SL presentaron una capacidad antioxidante menor ( $21.420 \pm 1.99$  y  $48.040 \pm 3.01 \mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ , en el extracto metanólico y acetato de etilo, respectivamente), no obstante los valores de  $EC_{50}$  ( $48.839 \pm 2.12$  y  $51.223 \pm 3.21$ , en el extracto metanólico y acetato de etilo respectivamente) son también elevados en todos los casos, esto se ve reflejado en la poca eficacia de los extractos para inhibir el radical hidroxilo.

Tabla 31. Capacidad antioxidante de zarzamora evaluado por los ensayos ABTS, DPPH y  $OH^{\bullet}$

	MeOH:H <sub>2</sub> O: Ácido acético	Acetato de etilo
Método de secado	Ensayo ABTS / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )	
SSD	$36.757 \pm 1.27 / 9.130 \pm 0.72$	$2.851 \pm 0.11 / 1.461 \pm 0.09$
SSI	$9.437 \pm 0.45 / 0.057 \pm 0.001$	$6.562 \pm 0.33 / 9.375 \pm 0.05$
SL	$9.309 \pm 0.35 / 9.437 \pm 0.45$	$7.493 \pm 0.41 / 1.011 \pm 0.07$
	Ensayo DPPH / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )	
SSD	$21.120 \pm 1.73 / 10.016 \pm 0.52$	$0.839 \pm 0.04 / 1.092 \pm 0.09$
SSI	$13.998 \pm 0.72 / 4.380 \pm 0.15$	$2.375 \pm 0.13 / 4.688 \pm 0.31$
SL	$11.208 \pm 0.31 / 2.316 \pm 0.14$	$3.661 \pm 0.17 / 0.539 \pm 0.042$
	Ensayo $OH^{\bullet}$ / $EC_{50}$ ( $\mu\text{mol Trolox/g s.s.}$ )	
SSD	$5393.10 \pm 231.45 / 10860.00 \pm 98.01$	$102.53 \pm 4.98 / 102.38 \pm 4.65$
SSI	$21.931 \pm 1.43 / 57.263 \pm 2.32$	$28.401 \pm 1.87 / 57 \pm 2.44$
SL	$21.420 \pm 1.99 / 48.839 \pm 2.12$	$48.040 \pm 3.01 / 51.223 \pm 3.21$

Se puede observar que la mayor capacidad antioxidante fue obtenida de los frutos secados con el método SSD en todos los métodos ensayados (Tabla 31). Así mismo, se observa que las muestras secadas por los métodos SSI y SL muestran una actividad antioxidante similar entre ellos, teniendo una relación entre el contenido fenólico y la capacidad antioxidante. Según Piga et al., (2003) este comportamiento puede atribuirse a los polifenoles que en una etapa intermedia de la oxidación tienen mayor poder antioxidante o que pueden conducir a la formación de nuevos compuestos con mayor actividad antioxidante que al inicio del secado, como los PRM, los cuales se forman durante los tratamientos térmicos. Efectos del tratamiento térmico ha sido reportado por Caro et al., (2004) experimentaron con ciruelas secas e indicaron que los polifenoles y actividad antioxidante fue mayor en aquellas que fueron secadas a 85 °C que a 60 °C (Jing et al., 2010).

No se han encontrado trabajos que reporten la capacidad antioxidante de zarzamoras secas por algún método de secado solar, sin embargo, hay otros trabajos que reportan la capacidad antioxidante de diferentes bayas con otros métodos de secado usando el método ABTS para la determinación de la capacidad antioxidante (Ferrari et al., 2012; Chong et al, 2013).

Los compuestos fenólicos son por lo general el principal responsable de las propiedades antioxidantes de frutas y verduras y la mayoría de estos compuestos están clasificados como antioxidantes hidrófilos. Los resultados muestran que los compuestos antioxidantes se solvataron mejor en el solvente metanólico que en el acetato de etilo. Esto se debe a la mejor solvatación de compuestos antioxidantes presente en las frutas como resultado de las interacciones (puentes de hidrógeno) entre los sitios polares de las moléculas antioxidantes y el disolvente. (Boeing et al., 2014).

En el caso de los extractos con diclorometano, no se observó actividad antioxidante en ninguna baya. Esto quiere decir que no se logró una interacción con los radicales libres debido a la baja o nula solvatación de los compuestos fenólicos con este solvente, ya que es considerado no polar, contrario a los compuestos fenólicos.

La tabla 32 muestra las muestras que tuvieron los más altos valores en cada una de las pruebas realizadas respecto al contenido de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante. Las tendencias se resaltan en letras negritas. Como se puede observar existe una relación notable entre los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante.

Tabla 32. Concentrado de resultados de los métodos con los más altos valores encontrados en compuestos fenólicos y capacidad antioxidantes en las bayas evaluadas

Solvente / Método	Compuestos fenólicos (arándano azul)		
	Fenoles	Flavonoides	Antocianinas
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SSD
Acetato de Etilo	SSI	SSD	SSI
Diclorometano	ND	SSI	SL
Antioxidantes (arándano azul)			
	ABTS	DPPH	OH*
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SSI
Acetato de Etilo	SSD	SSD	SSD
Diclorometano	nd	nd	nd
Compuestos fenólicos (fresa)			
	Fenoles	Flavonoides	Antocianinas
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SSD
Acetato de Etilo	SSD	SSI	SSI
Diclorometano	ND	SL	SSI
Antioxidantes (fresa)			
	ABTS	DPPH	OH*
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SL
Acetato de Etilo	SSI	SSI	SL
Diclorometano	nd	nd	nd
Compuestos fenólicos (zarzamora)			
	Fenoles	Flavonoides	antocianinas
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SL
Acetato de Etilo	SL	SL	SSI
Diclorometano	ND	SL	SL
Antioxidantes (zarzamora)			
	ABTS	DPPH	OH*
MeOH:H <sub>2</sub> O:Ac.Acético	SSD	SSD	SSD
Acetato de Etilo	SL	SL	SSD
Diclorometano	nd	nd	nd

nd= no detectado

En la mayoría de las muestras, los extractos realizados con diclorometano no mostraron actividad antioxidante alguna. En cuanto al contenido de fenoles y flavonoides hay una clara de relación con la capacidad antioxidante, siendo las muestras secadas en el SSD las que mostraron una mayor capacidad antioxidante, incluso por encima de las muestras liofilizadas, contrariamente a lo señalado en la literatura.

El contenido total de compuestos fenólicos puede tener una fuerte asociación con la actividad antioxidante observada dentro de un sistema, pero esto ciertamente no será siempre el caso. El modo de acción de los antioxidantes es complejo y puede ser altamente dependiente de una amplia gama de variables dentro de un sistema (fenotipo del fruto, tipo de solvente, método de extracción, método de análisis, etc.). Se han realizado muchos estudios con específicas fuentes de alimentos que evalúan el nivel de correlación entre el contenido total de compuestos fenólicos y actividad antioxidante observada; cuyos resultados han mostrado una gran variación (Craft et al., 2012).

Por otro lado, las reacciones antioxidantes en sistemas biológicos, en la fase acuosa o lipídica heterogénea están sujetos a solvatación diferencial y difusión de fenómenos complejos. En consecuencia las actividades antioxidantes de compuestos de base fenólica pueden reducirse notablemente en fases heterogéneas en comparación con disolventes no próticos (aquellos que no forman puentes de hidrógeno). Estos efectos se atribuyen de forma cualitativa de la unión de hidrógeno del grupo hidroxilo fenólico, lo que resulta en la inhibición de la transferencia de hidrógeno del átomo de hidrógeno fenólico a radicales peroxilo (Barclay et al 1999). El tipo de disolvente y la polaridad puede afectar el mecanismo de transferencia de electrón (SET) y la transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) en las mediciones de la capacidad antioxidante de los extractos obtenidos. La presencia de compuestos no antioxidantes en las soluciones ensayadas, también podría afectar a los resultados (Pérez-Jiménez & Saura-Calixto, 2006; Alothman et al., 2009a).

Se han observado diferencias entre la capacidad antioxidante de las muestras secadas por los diferentes métodos de secado aplicados, esto se puede atribuir a la generación de compuestos derivados de la reacción de Maillard. Esta reacción se clasifica como reacción de pardeamiento no enzimático y se ha asociado con la formación de compuestos con una fuerte actividad de eliminación de radicales libres (Malgorzata et al., 2016). Estos compuestos pueden mejorar la capacidad antioxidante y aumentar el contenido fenólico en la deshidratación de alimentos a temperaturas moderadamente altas (López-Vidaña et al., 2015).y contribuyen al aroma, sabor y color del producto seco (Vhangani & Van Wyk, 2016; López-Vidaña et al., 2016).

Se ha reportado que las condiciones de secado afectan el grado de formación de productos de la etapa intermedia de la reacción de Maillard, por ejemplo,  $\epsilon$ -N-carboximetil-L-lisina (Michalska et al., 2016).

Arrieta-Baez et al., (2012) sugiere que el tratamiento térmico puede ocasionar la formación de compuestos derivado del ácido ferúlico y p-cumárico como el 4-vinilguayacol y su derivado dimérico

a través de la descarboxilización seguido de una dimerización el cual forma dímeros de ácidos hidroxicinámicos con un poder antioxidante superior.

Aunque se han atribuido características antioxidantes a los productos finales de la RM, se ha mostrado que existe actividad de eliminación de radicales libres en las primeras etapas de la RM (Sumaya-Martínez et al., 2005; Bennett et al., 2011). Los PRM, especialmente melanoidinas, tiene actividad antioxidante a través de los radicales de oxígeno o de quelantes de metales (Yilmaz & Toledo, 2005; Márquez et al., 2014). En algunos casos, los investigadores tratan de correlacionar la intensidad de oscurecimientos con la actividad antioxidante de los productos de la reacción de Maillard, pero no es siempre un fiel reflejo (Vhangani & Van, 2016).

La radiación solar puede inducir a una actividad metabólica como un mecanismo de defensa ante el estrés generado por la radiación solar y puede dar lugar a diferentes concentraciones de fuentes de reserva como ácidos orgánicos y azúcares. Este es un sistema de defensa a el estrés biótico que producen metabolitos secundarios y enzimas que protegen contra daño oxidativo. Hay que señalar que no todos los compuestos que tienen actividad antioxidante son de base fenólica y también pueden contribuir a la actividad antioxidante de un alimento, por ejemplo: ácido fítico, selenio, tocoferol, etc.

La irradiación de los tejidos de plantas con UV ha demostrado tener interacciones positivas, lo que indica un aumento en las enzimas responsables de la biosíntesis de flavonoides, afectando metabolitos fenólicos vegetales aparte de la inducción de estrés abiótico. UV-A se ha informado de inducir la biosíntesis de antocianinas en las frutas que abarcan cerezas y manzanas y perejil (Alothman et al., 2009c). La susceptibilidad a la radiación UV depende de una red compleja de interacciones en la protección, daños, reparación, donde las respuestas de las plantas dependen de la intensidad, la dosis, el tiempo, el genotipo y los factores ambientales (Inostroza-Blancheteau et al., 2016).

Los trabajos realizados por Alothman et al., (2009a, 2009b y 2009c) han reportado incrementos significativos en la capacidad antioxidante de plátano y guayaba después de 10 minutos de ser sometidos a radiación UV-C. Se puede atribuir a la formación de fenilalanina monoliasa que es una enzima clave en la formación de compuestos fenólicos en tejidos vegetales. También se ha informado que la radiación UV (100-400 nm) causa un aumento significativo en la capacidad antioxidante de pimientos (*Capsicum annum* L.) y arándanos azules. El tratamiento de alimentos con radiación UV podría ser útil para mejorar el valor nutricional de las porciones recién cortadas de estas tres frutas

y desempeñar un papel positivo en la prevención de varios procesos fisiológicos y patológicos en los consumidores.

Las diferencias entre los métodos ABTS, DPPH y  $\text{OH}^\bullet$  se debe a la diferencia de mecanismos de reacción. En el ensayo radical hidroxilo se lleva a cabo una reacción de transferencia de hidrógeno, mientras que en los métodos ABTS y DPPH existe una combinación de reacciones SET y HAT.

No obstante, la falta de uniformidad en las normas utilizadas para la calibración, modificaciones en el ensayo empleado y la base para la expresión de las determinaciones contribuye a tener datos inconsistentes y menoscaba la capacidad de comparar los resultados reportados en la literatura.

Hoy en día, los consumidores tienen más atención a la calidad de los alimentos y el valor nutritivo de los alimentos procesados. Por esta razón, los indicadores de calidad son de gran importancia y por lo tanto, la evaluación de la capacidad antioxidante puede proporcionar información acerca de su calidad nutricional y podría ayudar a controlar y optimizar las condiciones de secado, además de proporcionar seguridad en su consumo y con ello motivar el comercio de los alimentos secos.

## *CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE INVESTIGACIÓN*

---

## 6.1 Conclusiones generales

En el presente estudio, se analizó el efecto de la aplicación de diversos métodos de secado (secado solar directo e indirecto y liofilizado) sobre el contenido de los compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante en algunas bayas mexicanas: zarzamora, arándano azul y fresa a continuación de ser secados. Adicionalmente se estudió el secado de las bayas antes descritas en condiciones constantes de operación y algunas propiedades termodinámicas a partir de las isothermas de sorción de humedad.

Las principales contribuciones de este estudio se pueden resumir en los siguientes puntos:

### 1. *Secado solar*

El tiempo requerido el secado solar directo fue menor, por lo general, cuando se operó en convección natural. Esto es debido a que el efecto invernadero dentro de la cámara de secado es mayor y permite obtener una temperatura mayor.

En el secado solar de arándano azul, la velocidad de secado fue mayor en las muestras que se secaron en el SSI, seguido del SSD en convección natural y finalmente en convección forzada, debido a que la velocidad de aire en este sistema de secado es mayor que en el SSD. No se observó un periodo de velocidad constante en ninguno de los métodos evaluados. Esto se debe a que la migración de humedad se lleva a cabo por mecanismos de difusión o bien por resistencias internas de la transferencia de materia.

En la deshidratación de fresa, no se observó una diferencia en las cinéticas presentadas, es decir, no hubo una diferencia notable entre el SSD en convección natural y forzada. Solo se observó un periodo de velocidad decreciente y las velocidades de secado fueron similares en las tres tecnologías de secado aplicados. Esto quiere decir que la estructura de la fresa permite obtener velocidades de secado similares para un rango de temperatura y velocidad de aire dadas.

En las muestras de zarzamora, para cada método de secado se observó un comportamiento distinto, en el SSD en convección natural se presentó un periodo de velocidad constante, en el SSI, solo se observó un periodo de velocidad decreciente y en el SSD en convección forzada se observó un periodo de atemperado seguido de un incremento en la velocidad para luego observarse un periodo

de velocidad decreciente. Esto puede atribuirse a la compleja estructura morfológica de la zarzamora y los cortes hechos a la baya que podrían influenciar en la cinética de secado.

## 2. Secado en condiciones controladas

La temperatura tuvo un efecto positivo en la velocidad de secado, por lo que se corroboró lo reportado en la literatura, es decir, un incremento en la temperatura dará como resultado un incremento en la velocidad de secado y un tiempo de secado menor. Esto fue observado en todas las bayas evaluadas.

Respecto al secado de arándano azul, solo se observó un periodo de velocidad decreciente, siendo la de mayor velocidad las muestras sometidas a una mayor temperatura. Con respecto a la velocidad de secado de la fresa, en todos los casos se observa un periodo de atemperado al inicio del secado, una vez llegando a su punto más alto, la velocidad fue solamente decreciente. Las muestras de zarzamora mostraron una velocidad de secado similar en los experimentos que se realizaron a 40 y 50 °C.

El hecho de que no exista un periodo de velocidad constante en algunos frutos, quiere decir que el fenómeno de secado es controlado por factores propios del sistema alimentario como la contracción del alimento, la disminución de la difusividad, etc.

## 3. Modelado de las cinéticas de secado solar

Respecto al secado solar de arándano azul, las cinéticas solares se ajustaron con mejor precisión al modelo Modified Page con un  $r^2 > 98.5\%$  y  $RMSE < 4\%$ . En las cinéticas de secado solar de fresa, el modelo Modified Page presentó los mejores ajustes, tanto en SSI como en SSD, encontrando valores de  $r^2 > 99.9\%$  y  $RMSE < 1\%$ . Respecto a la zarzamora, el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el *Two-terms exponential* con valores de  $r^2$  superiores a 99.3% y errores menores al 2.5 %.

#### 4. *Modelado de las cinéticas de secado en condiciones controladas.*

Las cinéticas de secado de arándano azul se ajustaron mejor al modelo Modified Page, con valores de  $r^2 > 99.8\%$  y  $RMSE < 6\%$ . Las cinéticas de la fresa se ajustaron los modelos Wang and Singh y Modified Page, el primer modelo para las curvas a 50 y 60 °C y el modelo Modified Page para las cinéticas a 40°C.

Respecto a la zarzamora los modelos Modified Page y Wang & Singh se ajustaron mejor a los datos experimentales, siendo cinética realizada a la temperatura más baja el que se ajustó mejor al modelo Wang and Singh y para las dos cinéticas hechas a las temperaturas más altas el modelos dos términos exponencial. El modelo Modified Page tuvo un  $r^2 > 99.8\%$  y  $RMSE < 1\%$ . El modelo Wang and Singh mostró valores de  $r^2 > 98\%$  y  $RMSE < 6\%$ .

#### 5. *Isotermas de sorción*

En este trabajo se cubrió un rango de actividad de agua y en consecuencia se obtuvo un contenido de humedad más amplio que en otras investigaciones. Todas las isotermas evaluadas son de tipo II, típico de productos alimenticios. Las isotermas de adsorción muestran las diferencias más importantes en la  $a_w$  se observaron en contenidos de humedad altos. A medida que la temperatura aumenta, la  $a_w$  es mayor para un contenido de humedad constante y viceversa. Esta información sirve establecer el punto final y calcular los requerimientos energéticos del secado de un producto en particular, así como para el diseño y dimensionamiento de secadores solares.

#### 6. *Respecto a la modelación de las isotermas*

Los modelos Peleg y GAB fueron los que mejor se ajustaron a los datos experimentales con resultados satisfactorios en todos los casos ( $r^2 > 0.9985$ ,  $RMSE < 0.0030$  y  $\chi^2 < 0.0010$ ). Aunque el modelo Peleg mostró resultados mejores en cuanto al ajuste de los datos experimentales, el modelo GAB proporciona información de utilidad, dada su base teórica, para poder comprender mejor el proceso de secado como el requerimiento energético para el secado y el contenido de humedad en la monocapa. Estos datos no solamente son útiles para el proceso de secado, sino también durante el transporte, almacenamiento y empaque de alimentos.

### **7. *Propiedades termodinámicas***

En todos los casos se observó una influencia de la humedad en el valor del calor isostérico, pudiendo dividir la curva en dos zonas. La primera en un rango de humedad entre 0.4 y 0.8 g H<sub>2</sub>O / g s.s. con variaciones mínimas de calor isostérico y la segunda en contenidos de humedades bajas (0.1-0.2 g H<sub>2</sub>O / g s.s.) en la cual el requerimiento de energía para la evaporación de agua se incrementa exponencialmente.

Un calor isostérico de sorción alto a un contenido de humedad bajo se debe a la existencia de sitios polares altamente activos en la superficie del material que se cubre con las moléculas de agua formando una capa mono-molecular. Adicionalmente, la presión de vapor en el interior del poro evoluciona constantemente hasta que el agua llena el poro, esto provoca un cambio en el calor de condensación.

Los valores de la energía libre de Gibbs estuvieron entre -6500 y -4000 J/g para las tres bayas evaluadas. Se observaron 2 zonas en todos los casos, los valores más negativos (-6500 y -2000) se presentaron en diferentes contenidos de humedad dependiendo del alimento.

El incremento de la energía libre de Gibbs en contenidos de agua reducidos se manifiesta de manera exponencial, no así para contenidos de humedad intermedios y altos. Los valores más negativos indican un desequilibrio entre la fase vapor u condensada del sorbato, indicando una espontaneidad del proceso de adsorción mayor a contenidos de humedad bajos.

### **8. *Respecto a las cinéticas de rehidratación***

Las cinéticas de rehidratación mostraron que las muestras liofilizadas (SL) tienen una capacidad de rehidratación superior en las tres bayas evaluadas teniendo un tiempo de rehidratación de 5-10 minutos, mientras que las muestras secadas por los métodos solares mostraron una capacidad de rehidratación menor con tiempo promedio de rehidratación de 60 minutos. Siendo las de menor capacidad de rehidratación aquellas muestras secadas en el secador tipo directo.

La capacidad de rehidratación está relacionada con la estructura del alimento, es decir, en el liofilizado la estructura o matriz alimentaria se conserva en gran medida como la original, manteniendo los poros de un tamaño que permite la rápida rehidratación. Por el contrario, en el secado solar, la estructura se contrae en tal grado que le es más difícil recobrar la forma original y

adsorber agua en la misma medida que en el liofilizado. En el caso de la liofilización, la baja temperatura y el alto vacío, permite que el agua se establezca debajo del punto triple y así mismo el agua se sublima y permita que la estructura, volumen, color, etc., se conserven como en el alimento fresco.

### **9. Evaluación de los compuestos fenólicos**

En el caso del arándano azul se observó que el secado por el método SSI tuvo una mayor cantidad de fenoles totales en todos los extractos. En el caso de los flavonoides y antocianinas las muestras secas en SSI presentaron una mayor cantidad en el extracto de acetato de etilo mientras que en el extracto metanólico las muestras SSD fueron mejores. Mostrando una misma tendencia entre estos últimos.

Respecto a la fresa, las muestras secadas en el SSD presentaron una mayor cantidad de fenoles totales en todos los extractos. En el caso de los flavonoides y antocianinas las muestras secas en SSI tuvieron una mayor cantidad en el extracto de acetato de etilo mientras que en el extracto metanólico las muestras SSD fueron mejores.

Respecto a la zarzamora, las muestras secadas en el SSD tuvieron una mayor cantidad de fenoles totales en el extracto metanólico y las muestras SL en el extracto de acetato de etilo. En el caso de los flavonoides las muestras secas en SSI tuvieron una mayor cantidad en el extracto de acetato de etilo y metanólico. Las muestras SL tuvieron una mayor cantidad de antocianinas en el extracto metanólico y diclorometano. El extracto de diclorometano no mostró contenido alguno de fenoles, sin embargo, en los ensayos de flavonoides y antocianinas se detectó presencia de estos componentes en algunos extractos.

De forma general las muestras que estuvieron expuestas a la radiación solar, presentaron un mayor contenido de compuestos fenólicos y en consecuencia una mejor capacidad antioxidante. Se observó que la radiación influye de manera positiva el aumento del contenido compuestos fenólicos. La formación de ciertos compuestos durante el secado tiene una afinidad mayor a un solvente que a otro, esto se ve reflejado en las diferentes capacidades mostradas respecto al solvente utilizado.

En todas las bayas, los extractos metanólicos tuvieron un contenido mayor de antocianinas fenoles y flavonoides comparado con los otros solventes utilizados, mostrando un poder de solvatación mayor. En el caso de los fenoles y flavonoides el solvente metanólico tuvo un poder de solvatación mayor en todos los casos.

### **10. Capacidad antioxidante**

Respecto al arándano azul, las muestras secas por el método SSD tuvieron una mayor capacidad en el ensayo ABTS y DPPH en ambos extractos, sin embargo, las muestras SSI tuvieron tener una mejor capacidad en el ensayo OH• en ambos extractos. Sin embargo, los valores del EC<sub>50</sub> más bajos y en consecuencia mejores fueron observados en las muestras SSI en los ensayos ABTS y DPPH. Sin embargo, en el ensayo OH• las muestras SL tuvieron los valores más bajos.

Respecto a la fresa, las muestras secas por el método SSD seguido de las muestras SSI mostraron una mayor capacidad en el ensayo ABTS y DPPH en los extractos metanólico y acetato de etilo, respectivamente. Sin embargo, las muestras SL mostraron tener una mejor capacidad en el ensayo OH• en ambos extractos. Por otro lado, los valores del EC<sub>50</sub> más bajos y en consecuencia mejores fueron observados en las muestras SL seguido de las muestras SSI en los ensayos ABTS y DPPH en los extractos acetato de etilo y metanólico respectivamente. Sin embargo, en el ensayo OH• las muestras SSI tuvieron los valores más bajos.

Respecto a la zarzamora, las muestras secas por el método SSD seguido de las muestras SSI tuvieron una mayor capacidad en el ensayo ABTS y DPPH en los extractos metanólico y acetato de etilo, respectivamente. Sin embargo, las muestras SL tuvieron una mejor capacidad antioxidante en el ensayo OH• en ambos extractos. Por otro lado, los valores del EC<sub>50</sub> más bajos y en consecuencia mejores fueron observados en las muestras SSI seguido de las muestras SL en el ensayo ABTS. En el ensayo DPPH y OH• las muestras SL en ambos extractos fueron los mejores.

Se observó una relación entre el contenido fenólico y la capacidad antioxidante de todas las bayas evaluadas. Los extractos metanólicos en las muestras SSD mostraron una mayor capacidad antioxidante por los métodos ABTS y DPPH.

El índice EC<sub>50</sub> muestra de una forma más objetiva la capacidad antioxidante de las muestras, esto queda evidenciado en las muestras que mostraron alta capacidad antioxidante pero también altos valores en el índice EC<sub>50</sub>, es decir, que sus compuestos atrapadores de radicales libre actúan con poca eficiencia. Por el contrario, un valor bajo en el EC<sub>50</sub>, muestra una alta eficiencia en la eliminación de radicales libres, es decir, una mayor capacidad antioxidante.

El aumento de la capacidad antioxidante se debe a que los frutos sometidos a estrés por la exposición a la radiación solar desarrollan sistemas de defensa antioxidante sofisticadas que incluyen la

producción de metabolitos secundarios y enzimas que protegen contra daño oxidativo. La susceptibilidad a la radiación UV depende de una red compleja de interacciones en la protección, daño y reparación, donde las respuestas de las plantas dependen de la intensidad, la dosis, el tiempo, el genotipo y los factores ambientales.

En términos generales, el secado solar directo fue el método que mejoró la capacidad antioxidante de las bayas, sin embargo los valores más bajos de  $EC_{50}$  se observaron en las muestras SSI y SL en algunos casos. Un estudio más profundo en la eficiencia de extracción de los solventes podría dar un entendimiento mejor sobre la capacidad antioxidante de las muestras evaluadas.

Con estos resultados se demuestra que el proceso de secado solar directo e indirecto conserva y en algunos casos mejora la cantidad de los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante respecto a las bayas liofilizadas.

El estudio del secado solar de estas bayas de interés comercial en México contribuye a tener seguridad en su consumo en relación a sus cualidades nutraceuticas y abre así nichos de mercado internacional.

## **6.2 Perspectivas de investigación**

Las perspectivas de investigación de la aplicación de secado solar directo e indirecto son extensas dado que estos métodos de secado son económicos, de fácil operación, amigables con el medio ambiente y puede ser extendido a zonas con irradiancia media o alta en todo el mundo. En el caso de las bayas evaluadas las perspectivas de investigación que se consideran de relevancia para estudios de frontera son los siguientes.

### **1. Secado solar**

El estudio del cambio de color que es una propiedad importante respecto a la preferencia de los consumidores finales. Un cambio menor respecto al color del fruto fresco podría significar una mayor aceptación en el mercado.

El estudio del cambio de color durante el secado solar directo e indirecto en relación de los compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante podrá ayudar a seleccionar el tipo de secado que establezca un equilibrio entre estas dos propiedades.

Combinar métodos de secado industriales con el solar, como la tecnología DIC (Détente Instantanéée Contrôlée), podría significar una reducción de los costos de operación debido a que los requerimientos de temperatura para el secado son los obtenidos por el secado solar y reducir considerablemente el tiempo de secado.

## **2. Modelación matemática**

El estudio a profundidad de los fenómenos de transferencia de calor y de masa durante el secado ayuda a optimizar los costos de operación y mejorar la calidad de los productos secos. Adicionalmente el estudio de los fenómenos de contracción durante el secado y su relación con los fenómenos de transferencia antes mencionados podría establecer las correlaciones con las diferentes texturas obtenidas.

La integración de modelos matemáticos teóricos que describan el fenómeno de secado y su relación con factores externos, como la velocidad de aire, temperatura y humedad relativa sería de gran ayuda para optimizar el secado, tópico de gran interés para la industria alimentaria.

## **3. Propiedades termodinámicas**

En la industria del secado, el objetivo es utilizar un mínimo cantidad de energía para la máxima eliminación de la humedad para las deseadas condiciones finales del producto. Con el fin de averiguar las interacciones energéticas y el comportamiento termodinámico de aire de secado a través de una cámara de secado, deben llevarse a cabo balances térmicos y exegéticos mediante la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica.

Adicionalmente y para una mejor comprensión de la variación de las propiedades de transferencia de masa, se podría analizar y modelar la difusividad de la humedad agua en considerando el encogimiento o la modificación estructural del material alimenticio.

#### *4. Compuestos fenólicos y capacidad antioxidante*

Analizar el efecto de la temperatura de secado sobre la eficiencia de extracción de los compuestos fenólicos y como afecta esto a la capacidad antioxidante, sería una línea de investigación de interés para la comprensión y optimización del proceso.

Analizar el efecto que tiene el uso de diferentes solventes en la eficiencia de extracción de compuestos fenólicos de acuerdo a su polaridad, concentración, pH, etc.

La identificación de los compuestos fenólicos mediante técnicas de detección más especializadas, permitiría identificar los compuestos, tanto de base fenólica como de otro tipo, que son responsables de la actividad antioxidante de las frutas.

Realizar experimentos en donde solo se analice el efecto que tiene la exposición del alimento a la radiación solar sobre los antioxidantes y la producción de enzimas que producen compuestos con actividad antioxidante, contribuirá a una mejor comprensión del efecto de la radiación sobre los antioxidantes contenidos en diversas matrices alimentarias.

## *REFERENCIAS*

---

1. Akanbi, C. T., Adeyemi, R. S., & Ojo, A. (2006). Drying characteristics and sorption isotherm of tomato slices. *Journal of food engineering*, 73(2), 157-163.
2. Akkad, S., Idlimam, A., Lamharrar, A., Essaber, M., Kouhila, M., & Costa, J. (2008). Evaluation des isothermes de désorption et de la chaleur isosthérique de deux plantes aromatiques et médicinales par la méthode gravimétrique statique en vue de leur séchage. *Revue des Energies Renouvelables SMST 08 Alger*, 1-6.
3. Akpinar, E. K., & Bicer, Y. (2006). Mathematical modelling and experimental study on thin layer drying of strawberry. *International Journal of Food Engineering*, 2(1), 1556-3758.
4. Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Food and Bioproducts Processing*, 80(2), 118-128.
5. Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: *Thermodynamic characteristics*. *Journal of Food Engineering*, 62(2), 135-142.
6. Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2004). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: *Thermodynamic characteristics*. *Journal of Food Engineering*, 62(2), 135-142.
7. Alonzo-Macías, M., Cardador-Martínez, A., Mounir, S., Montejano-Gaitán, G., & Allaf, K. (2013). Comparative study of the effects of drying methods on antioxidant activity of dried strawberry (*Fragaria var. Camarosa*). *Journal of Food Research*, 2(2), 92.
8. Alothman, M., Bhat, R., & Karim, A. A. (2009a). Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents. *Food Chemistry*, 115(3), 785-788.
9. Alothman, M., Bhat, R., & Karim, A. A. (2009b). UV radiation-induced changes of antioxidant capacity of fresh-cut tropical fruits. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10(4), 512-516.

10. Alothman, M., Bhat, R., & Karim, A. A. (2009c). Effects of radiation processing on phytochemicals and antioxidants in plant produce. *Trends in food science & technology*, 20(5), 201-212.
11. AOAC, 1997. Official Methods of Analysis, 16<sup>th</sup> ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
12. Aprajeeta, J., Gopirajah, R., & Anandharamakrishnan, C. (2015). Shrinkage and porosity effects on heat and mass transfer during potato drying. *Journal of Food Engineering*, 144, 119-128.
13. Aral, S., & Beşe, A. V. (2016). Convective drying of hawthorn fruit (*Crataegus* spp.): Effect of experimental parameters on drying kinetics, color, shrinkage, and rehydration capacity. *Food chemistry*, 210, 577-584.
14. Aranceta B. (2010). Alimentos funcionales y salud en la etapa infantil y juvenil/Nutritional Value and Health in Infants and Youth Stages. Ed. Médica Panamericana.
15. Arrieta-Baez, D., Dorantes-Álvarez, L., Martínez-Torres, R., Zepeda-Vallejo, G., Jaramillo-Flores, M. E., Ortiz-Moreno, A., & Aparicio-Ozores, G. (2012). Effect of thermal sterilization on ferulic, coumaric and cinnamic acids: Dimerization and antioxidant activity. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(13), 2715-2720.
16. Badui Dergal, S., Valdés Martínez, S. E., & Cejudo Gómez, H. (2006). *Química de los alimentos* (No. TX545. B3 2006).
17. Bahloul, N., Boudhrioua, N., & Kechaou, N. (2008). Moisture desorption–adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). *Industrial crops and products*, 28(2), 162-176.
18. Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99(1), 191-203.

19. Banout, J., Ehl, P., Havlik, J., Lojka, B., Polesny, Z., & Verner, V. (2011). Design and performance evaluation of a Double-pass solar drier for drying of red chilli (*Capsicum annum L.*). *Solar energy*, 85(3), 506-515.
20. Barbosa-Cánovas G., Fontana A., Schmidt S. and Labuza T. Water Activity in Foods, Fundamentals and applications. *Blackwell Publishing and the Institute of Food Technologists*, 2007 USA.
21. Barclay, L. R. C., Edwards, C. E., & Vinqvist, M. R. (1999). Media effects on antioxidant activities of phenols and catechols. *Journal of the American Chemical society*, 121(26), 6226-6231.
22. Bartrina A., Blay C., Echevarria G., Gil C., Hernandez C., Iglesias B., Lopez D., (2012) Atención primaria de Buena calidad: *Guía de buena práctica clínica en alimentos funcionales*. Ed. International Marketing and Comunicación S.A. ISBN: 978-84-694-9799-9.
23. Basu, S., Shivhare, U. S., & Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying technology*, 24(8), 917-930.
24. Belessiotis, V., & Delyannis, E. (2011). Solar drying. *Solar Energy*, 85(8), 1665-1691.
25. Bennett, L. E., Jegasothy, H., Konczak, I., Frank, D., Sudharmarajan, S., & Clingeleffer, P. R. (2011). Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. *Journal of functional foods*, 3(2), 115-124.
26. Berk, Z. (2008). *Food process engineering and technology*. Academic Press.
27. Bernstein, A., & Noreña, C. P. Z. (2014). Study of thermodynamic, structural, and quality properties of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) during drying. *Food and Bioprocess Technology*, 7, 148–160.
28. Boeing, J. S., Barizão, É. O., e Silva, B. C., Montanher, P. F., de Cinque Almeida, V., & Visentainer, J. V. (2014). Evaluation of solvent effect on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities from the berries: application of principal component analysis. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 1.

29. Bomser, J., Madhavi, D. L., Singletary, K., & Smith, M. A. (1996). In vitro anticancer activity of fruit extracts from *Vaccinium* species. *Planta medica*, 62(3), 212-216.
30. Boquet, R., Chirife, J., & Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods. *International Journal of Food Science & Technology*, 13(4), 319-327.
31. Bórquez, R., Wolf, W., Koller, W.D. and Spieß., W.E.L. 1999. Impinging jet drying of pressed fish cake. *Journal of Food Engineering*, 40: 113–120.
32. Borrelli, R. C., Visconti, A., Mennella, C., Anese, M., & Fogliano, V. (2002). Chemical characterization and antioxidant properties of coffee melanoidins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6527-6533.
33. Boulekbache-Makhlouf, L., Medouni, L., Medouni-Adrar, S., Arkoub, L., & Madani, K. (2013). Effect of solvents extraction on phenolic content and antioxidant activity of the byproduct of eggplant. *Industrial Crops and Products*, 49, 668-674.
34. Bowen-Forbes, C. S., Zhang, Y., & Nair, M. G. (2010). Anthocyanin content, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer properties of blackberry and raspberry fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(6), 554-560.
35. Braga, M. B., & Rocha, S. (2013). Drying of milk–blackberry pulp mixture in spouted bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91(11), 1786-1792.
36. Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
37. Brudzynski, K., & Miotto, D. (2011). Honey melanoidins: Analysis of the compositions of the high molecular weight melanoidins exhibiting radical-scavenging activity. *Food Chemistry*, 127(3), 1023-1030.
38. Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Troller, E., 1940. On the theory of Van der Waal's adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723–1732.

39. Bunea, A., Rugină, D., Sconța, Z., Pop, R. M., Pinte, A., Socaciu, C. y VanCamp, J. (2013). Anthocyanin determination in blueberry extracts from various cultivars and their antiproliferative and apoptotic properties in B16-F10 metastatic murine melanoma cells. *Phytochemistry*, 95, 436-444.
40. Castillejo Álvarez Luz Elena, 2011. *Aplicación de Azopirillum y su efecto en la calidad y rendimiento de la fresa (Fragaria x ananassa) var. Albion cultivada en invernadero*. Tesis de maestría. IPN, CIIDIR-Michoacán
41. Chakraverty, A., & Singh, R. P. (2014). *Food Preservation and Processing of Fruits and Vegetables on Postharvest Technology and Food Process Engineering* (357-360). Boca Raton, FL CRC Press.
42. Chang, S. K., Alasalvar, C., & Shahidi, F. (2016). Review of dried fruits: Phytochemicals, antioxidant efficacies, and health benefits. *Journal of Functional Foods*, 21, 113-132.
43. Chong, C. H., Law, C. L., Figiel, A., Wojdyło, A., & Oziembłowski, M. (2013). Colour, phenolic content and antioxidant capacity of some fruits dehydrated by a combination of different methods. *Food chemistry*, 141(4), 3889-3896.
44. Chávez D. Ismael F., 2011. *Biocontrol de Rhizopus stolonifer en frutos de zarzamora (Rubus fruticosus) empleando microbiota nativa*. Tesis de maestría. CIIDIR – IPN Unidad Michoacán.
45. Chen, C. (2006). Obtaining the isosteric sorption heat directly by sorption isotherm equations. *Journal of Food Engineering*, 74(2), 178-185.
46. Chen, H. H., Hernandez, C. E., & Huang, T. C. (2005). A study of the drying effect on lemon slices using a closed-type solar dryer. *Solar Energy*, 78(1), 97-103.
47. Chen, X. D., & Mujumdar, A. S. (Eds.). (2009). *Drying technologies in food processing*. John Wiley & Sons. Heldman D., Lund D., 2007. *Handbook of Food Engineering*. Ed. CRC Press, USA.

48. Hii, C. L., Jangam, S. V., Ong, S. P., & Mujumdar, A. S. (2012). Solar drying: Fundamentals, applications and innovations. *TPR Group Publication, Singapore.*
49. Ciro H., Osorio J., Cortés E., 2008. Determination of the isosteric heat to plantain pulp (musa paradisiaca) by sorption isotherms. *Dyna*, Año 75, Nro. 156, pp. 127-134. Medellín, Noviembre de 2008. ISSN 0012-7353
50. Clemente P. Gabriela (2003). *Efecto de la contracción en la cinética de secado de músculos de jamón* (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España
51. Comaposada, J., Gou, P., & Arnau, J. (2000). The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*, 55(3), 291-295.
52. Contreras, J. (Ed.). (1995). *Alimentación y cultura: necesidades, gustos y costumbres* (Vol. 3). Edicions Universitat Barcelona.
53. Cortés Correa Farid B. (2009). Adsorción de agua en materiales compuestos y en zeolita (*Tesis de Doctorado*). Universidad Nacional de Colombia- Facultad de Minas, Medellín, Colombia.
54. Cortés, F. B., & Chejne, F. (2010). A rapid and novel approach for predicting water sorption isotherms and isosteric heats of different meat types. *Meat science*, 86(4), 921-925.
55. Craft, B. D., Kerrihard, A. L., Amarowicz, R., & Pegg, R. B. (2012). Phenol-based antioxidants and the in vitro methods used for their assessment. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(2), 148-173.
56. Damodaran, S., Parkin, K. L., & Fennema, O. R. (Eds.). (2007). *Fennema's food chemistry*. CRC press.
57. Dasgupta, A., & Klein, K. (2014). *Antioxidants in Food, Vitamins and Supplements: Prevention and Treatment of Disease*. Academic Press.

58. De Bruijn, J., & Bórquez, R. (2014). Quality retention in strawberries dried by emerging dehydration methods. *Food Research International*, 63, 42-48.
59. Del Caro, A., Piga, A., Pinna, I., Fenu, P. M., & Agabbio, M. (2004). Effect of drying conditions and storage period on polyphenolic content, antioxidant capacity, and ascorbic acid of prunes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(15), 4780-4784.
60. Demarchi, S. M., Ruiz, N. A. Q., Concellón, A., & Giner, S. A. (2013). Effect of temperature on hot-air drying rate and on retention of antioxidant capacity in apple leathers. *Food and bioproducts processing*, 91(4), 310-318.
61. Delgado-Andrade, C., Rufián-Henares, J. A., & Morales, F. J. (2005). Assessing the antioxidant activity of melanoidins from coffee brews by different antioxidant methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(20), 7832-7836.
62. Do, Q. D., Angkawijaya, A. E., Tran-Nguyen, P. L., Huynh, L. H., Soetaredjo, F. E., Ismadji, S., & Ju, Y. H. (2014). Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. *Journal of food and drug analysis*, 22(3), 296-302.
63. Doymaz, I., Sun drying of figs: an experimental study. *Journal of Food Engineering*, 2005. 71(4): p. 403-407.
64. Doymaz, İ. (2008). Convective drying kinetics of strawberry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 914-919.
65. El-Beltagy, A., Gamea, G. R., & Essa, A. A. (2007). Solar drying characteristics of strawberry. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 456-464.
66. Ekechukwu, O. V., & Norton, B. (1999). Review of solar-energy drying systems II: an overview of solar drying technology. *Energy Conversion and Management*, 40(6), 615-655.
67. Esper, A., & Mühlbauer, W. (1998). Solar drying-An effective means of food preservation. *Renewable Energy*, 15(1), 95-100.

68. Figura L. y Teixeira A., (2007). *Water Activity. Food Physics Physical Properties – Measurement and Applications* (pp. 1-39). New York, Springer.
69. Ferrari, C. C., Germer, S. P. M., & de Aguirre, J. M. (2012). Effects of spray-drying conditions on the physicochemical properties of blackberry powder. *Drying Technology*, 30(2), 154-163.
70. Galleta, G.; C. Violette. 1989. The Brambles. Pp: 3 – 8. In: *Brambles Production Guide*. M Pritts, D. Handley (eds). Northeast Regional Agricultural Engineering Service. Ithaca, New York, E.U.
71. Garau, M. C., Simal, S., Rossello, C., & Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. *Canoneta*) by-products. *Food chemistry*, 104(3), 1014-1024.
72. Garzón, G. A., Narváez, C. E., Riedl, K. M., & Schwartz, S. J. (2010). Chemical composition, anthocyanins, non-anthocyanin phenolics and antioxidant activity of wild bilberry (*Vaccinium meridionale* Swartz) from Colombia. *Food Chemistry*, 122(4), 980-986.
73. Gil Garzón, M. A., Rojano, B. A., & Guerrero, C. A. (2012). Inhibición de la polifenoloxidasas extraída del banano (cavendish) por medio de algunos derivados del isoespintanol. *Desarrollo y Transversalidad serie Lasallista Investigación y Ciencia*.
74. Giraldo Gomez, G. I., Orrego-Alzate, C. E., Grajales, L. M., Telis, V., Gabas, A. L., & Telis-Romero, J. (2011). Effect of drying methods on the thermodynamic properties of blackberry pulp powder. *Dyna*, 78(168), 139-148.
75. Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2003). Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14(3), 217-225.
76. Gornicki, K., & Kaleta, A. (2007). Drying curve modelling of blanched carrot cubes under natural convection condition. *Journal of Food Engineering*, 82(2), 160-170.

77. Gündüz, K., & Özdemir, E. (2014). The effects of genotype and growing conditions on antioxidant capacity, phenolic compounds, organic acid and individual sugars of strawberry. *Food chemistry*, 155, 298-303.
78. Hangan-Balkir, Y., & McKenney, M. L. (2012). Determination of antioxidant activities of berries and resveratrol. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 5(2), 147-153.
79. Harnkarnsujarit, N., Kawai, K., Watanabe, M., & Suzuki, T. (2016). Effects of freezing on microstructure and rehydration properties of freeze-dried soybean curd. *Journal of Food Engineering*, 184, 10-20.
80. Heldman D., Singh P., 1981, *Food Process Engineering*. Ed. Van Nostrand Reinhold, New York.
81. Hernández-Herrero, J. A., & Frutos, M. J. (2014). Colour and antioxidant capacity stability in grape, strawberry and plum peel model juices at different pHs and temperatures. *Food chemistry*, 154, 199-204.
82. Hii, C. L., Jangam, S. V., Ong, S. P., & Mujumdar, A. S. (2012). *Solar drying: Fundamentals, applications and innovations*. TPR Group Publication, Singapore.
83. Hongyan Li and Ze-yuan Deng. Structure, composition and bioactivities of anthocyanins in vegetables and fruits en LEAH M., (2015), *Handbook of anthocyanins food sources, chemical applications and health benefits*. Warner pp 296-313. Nova Science Publishers, Inc. † New York.
84. Huang, W. Y., Davidge, S. T., & Wu, J. P. (2013). Bioactive natural constituents from food sources – Potential use in hypertension prevention and treatment. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(6), 615–630.
85. Huang, W. Y., Zhang, H. C., Liu, W. X., & Li, C. Y. (2012). Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry, and strawberry in Nanjing. *Journal of Zhejiang University Science B*, 13(2), 94-102.

86. Hui, C., Bin, Y., Xiaoping, Y., Long, Y., Chunye, C., Mantian, M., et al. (2010). Anticancer activities of an anthocyanin-rich extract from black rice against breast cancer cells in vitro and in vivo. *Nutrition and Cancer*, 62, 1128–1136.
87. Hung, P.V., and Duy, T.L. 2012. Effects of drying methods on bioactive compounds of vegetables and correlation between bioactive compounds and their antioxidants. *International Food Research Journal* 19, 327-332.
88. Ibañez M. Armado, 2011. *Caracterización de zarzamora silvestre (Rubus ssp.) en la sierra norte y nororiente de Puebla y sierra centro de Veracruz*. (Tesis doctoral) Universidad Autónoma de Chapingo.
89. Imre, L., 2007. Solar drying. In: Mujumdar, A.S. (Ed.), *Handbook of Industrial Drying*. CRC Press, Taylor & Francis Group, Florida, pp. 307–361.
90. Inostroza-Blancheteau, C., Acevedo, P., Loyola, R., Arce-Johnson, P., Alberdi, M., & Reyes-Díaz, M. (2016). Short-term UV-B radiation affects photosynthetic performance and antioxidant gene expression in highbush blueberry leaves. *Plant Physiology and Biochemistry*, 107, 301-309.
91. Jairaj, K. S., Singh, S. P., & Srikant, K. (2009). A review of solar dryers developed for grape drying. *Solar Energy*, 83(9), 1698-1712.
92. Janjai, S., Mahayothee, B., Lamlert, N., Bala, B. K., Precoppe, M., Nagle, M., & Müller, J. (2010). Diffusivity, shrinkage and simulated drying of litchi fruit (*Litchi Chinensis* Sonn.). *Journal of Food Engineering*, 96(2), 214-221.
93. Jayaraman, K. and D. Gupta, 2006. Drying of fruits and vegetables. In A. Mujumdar (Editor) *Handbook of industrial drying*, CRC Press, pp. 606-631.
94. Jin-Wei L., Shao-dong D., Xiao-Lin D. 2005. Comparison of antioxidant capacities of extracts from five cultivars of Chinese jujube. *Process Biochemistry*. 40:3607–3613.

95. Jing, Y., Chen, J. F., Zhao, Y. Y., & Mao, L. C. (2010). Effects of drying processes on the antioxidant properties in sweet potatoes. *Agricultural Sciences in China*, 9(10), 1522-1529.
96. Kalogirou, S. A. (2004). Solar thermal collectors and applications. *Progress in energy and combustion science*, 30(3), 231-295.
97. Kapsalis, J. G., 1981, *Moisture sorption hysteresis, Water Activity: Influences on Food Quality*. Rockland, L. B. and Stewart, G. F. (ed) (Academic Press, New York, USA), pp 143–177.
98. Karathanos, V. T., & Belessiotis, V. G. (1997). Sun and artificial air drying kinetics of some agricultural products. *Journal of Food Engineering*, 31(1), 35-46.
99. Karel, M., & Lund, D. B. (2003). *Physical principles of food preservation: revised and expanded* (Vol. 129). CRC Press. 117-121.
100. Kaleemullah, S., & Kailappan, R. (2006). Modelling of thin-layer drying kinetics of red chillies. *Journal of Food Engineering*, 76(4), 531-537.
101. Kaymak-Ertekin, F., & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT-Food Science and Technology*, 37(4), 429-438.
102. Khalloufi, S., Ratti, C., 2003. Quality deterioration of freeze-dried foods as explained by their glass transition temperature and internal structure. *Journal of Food Science*, 68 (3), 892–903.
103. Khalloufi, S., Almeida-Rivera, C., & Bongers, P. (2009). A theoretical model and its experimental validation to predict the porosity as a function of shrinkage and collapse phenomena during drying. *Food Research International*, 42(8), 1122-1130.
104. Khan, M. S., Ali, T., Kim, M. W., Jo, M. H., Jo, M. G., Badshah, H., & Kim, M. O. (2016). Anthocyanins protect against LPS-induced oxidative stress-mediated neuroinflammation and neurodegeneration in the adult mouse cortex. *Neurochemistry International*, 100, 1-10.
105. Koca, I., & Karadeniz, B. (2009). Antioxidant properties of blackberry and blueberry fruits grown in the Black Sea Region of Turkey. *Scientia Horticulturae*, 121(4), 447-450.

106. Konczak, I., & Zhang, W. (2004). Anthocyanins—more than nature's colours. *BioMed Research International*, 2004(5), 239-240.
107. Koyuncu, T. (2006). Performance of various design of solar air heaters for crop drying applications. *Renewable Energy*, 31(7), 1073-1088.
108. Koua, K. B., Fassinou, W. F., Gbaha, P., & Toure, S. (2009). Mathematical modelling of the thin layer solar drying of banana, mango and cassava. *Energy*, 34(10), 1594-1602.
109. Krokida, M. K., & Philippopoulos, C. (2005). Rehydration of dehydrated foods. *Drying Technology*, 23(4), 799-830.
110. Kuskoski, E. M., Asuero, A. G., Troncoso, A. M., Mancini-Filho, J., & Fett, R. (2005). Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Food Science and Technology (Campinas)*, 25(4), 726-732.
111. Labuza, T. P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food technology*, 22(3), 15.
112. Labuza, T. P., McNally, L., Gallagher, D., Hawkes, J., & Hurtado, F. (1972). Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *Journal of Food Science*, 37(1), 154-159.
113. Lago, C. C., & Noreña, C. P. Z. (2015). Thermodynamic analysis of sorption isotherms of dehydrated yacon (*Smallanthus sonchifolius*) bagasse. *Food Bioscience*, 12, 26-33.
114. León L. L., Guzmán-Ortíz D., García B.J., Chávez M. C., Peña-Cabriales J., 2014. Consideraciones para mejorar la competitividad de la región "El Bajío" en la producción nacional de fresa. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*. Vol.5 no.4 Texcoco jun./ago. 2014 ISSN 2007-0934
115. Leyva Daniel Diana Elizabeth, (2009). *Determinación de antocianinas, fenoles totales y actividad antioxidante en licores y fruto de mora* (Tesis de licenciatura). Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajuapán de león, Oaxaca, México.

116. Li, D., Luo, Z., Mou, W., Wang, Y., Ying, T., & Mao, L. (2014). ABA and UV-C effects on quality, antioxidant capacity and anthocyanin contents of strawberry fruit (*Fragaria ananassa* Duch.). *Postharvest Biology and Technology*, 90, 56-62.
117. López Vargas, J. H., Restrepo Molina, D. A., Maya, I., & Lorena, Y. (2013). Oxidación lipídica y antioxidantes naturales en derivados cárnicos. *Journal of Engineering and Technology*. Vol.2, N°2. (2013) – ISSN: 2256-3903.
118. López-Vidaña, E. C., Méndez-Lagunas, L. L., & Rodríguez-Ramírez, J. (2013). Efficiency of a hybrid solar–gas dryer. *Solar Energy*, 93, 23-31.
119. López-Vidaña, E. C., Rojano, B. A., Figueroa, I. P., Zapata, K., & Cortés, F. B. (2015). Evaluation of the Sorption Equilibrium and Effect of Drying Temperature on the Antioxidant Capacity of the Jaboticaba (*Myrciaria Cauliflora*). *Chemical Engineering Communications*, 203:809–821, 2016.
120. López-Vidaña, E. C., Pilatowsky Figueroa, I., Cortés, F. B., Rojano, B. A., & Navarro Ocaña, A. (2016). Effect of Temperature on Antioxidant Capacity during Drying Process of Mortiño (*Vaccinium meridionale Swartz*). *International Journal of Food Properties*, (just-accepted).
121. Lou, S. N., Lai, Y. C., Huang, J. D., Ho, C. T., Ferng, L. H. A., & Chang, Y. C. (2015). Drying effect on flavonoid composition and antioxidant activity of immature kumquat. *Food chemistry*, 171, 356-363.
122. Louka, N., y Allaf, K. (2002). New process for texturizing partially dehydrated biological products using controlled sudden decompression to the vacuum: application on potatoes. *Journal of food science*, 67(8), 3033-3038.
123. Madhlopa, A., Jones, S. A., & Saka, J. K. (2002). A solar air heater with composite–absorber systems for food dehydration. *Renewable energy*, 27(1), 27-37.
124. Magem, J. B. (sin fecha). *Secador Solar de Café: Informe técnico para la construcción de un secador solar de café*, Ingeniería sin fronteras.

125. Małgorzata, W., Konrad, P. M., & Zieliński, H. (2016). Effect of roasting time of buckwheat groats on the formation of Maillard reaction products and antioxidant capacity. *Food chemistry*, 196, 355-358.
126. Marín, E., Lemus, R., Flores, V., & Vega, A. (2006). La rehidratación de alimentos deshidratados. *Revista chilena de nutrición*, 33(3), 527-538.
127. Márquez, A., Perez-Serratos, M., Varo, M. A., & Merida, J. (2014). Effect of temperature on the anthocyanin extraction and color evolution during controlled dehydration of Tempranillo grapes. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(31), 7897-7902.
128. Martínez M. Alejandro (2005). *Flavonoides, Apuntes escolares de la Facultad de Química Farmacéutica*, Universidad de Antioquia, Medellín Colombia.
129. Martínez N.N., Andrés G.A., Chiralt B.A., Maupoey F.P., *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Ed. Servicio de publicaciones, Universidad Politécnica de Valencia. 1999.
130. Martínez-Flórez, S., González-Gallego, J., & Culebras, J. M. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutrición hospitalaria*, 17(n06).
131. Maskan, M.; Göğüs, F. (1998). Sorption isotherms and drying characteristics of mulberry (*Morus alba*). *Journal of Food Engineering*, 37(4), 437 – 449.
132. Mathlouthi, M., & Roge, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food chemistry*, 82(1), 61-71.
133. Medrano Martínez Adriana (2002). *Obtención de antioxidantes de Licania arbórea, proveniente de la biosfera de Huautla Morelos* (Tesis de licenciatura) Facultad de química, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico D.F.
134. Medrano, H., Escalona, J. M., Bota, J., Gulías, J., & Flexas, J. (2002). Regulation of photosynthesis of C3 plants in response to progressive drought: stomatal conductance as a reference parameter. *Annals of botany*, 89(7), 895-905.

135. Mejia-Meza, E. I., Yanez, J. A., Davies, N. M., Rasco, B., Younce, F., Remsberg, C. M., & Clary, C. (2008). Improving nutritional value of dried blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) combining microwave-vacuum, hot-air drying and freeze drying technologies. *International Journal of Food Engineering*, 4(5).
136. Michailidis P. y Krokida, M. (2014) Drying of Foods en Varzakas, T., y Tzia, C. Food engineering handbook: *food process engineering*. Pp 375-377. CRC Press. Boca Ratón, FL USA.
137. Michalska, A., Honke, J., Łysiak, G., & Andlauer, W. (2016). Effect of drying parameters on the formation of early and intermediate stage products of the Maillard reaction in different plum (*Prunus domestica* L.) cultivars. *LWT-Food Science and Technology*, 65, 932-938.
138. Mikulic-Petkovsek, M., Koron, D., Zorenc, Z., & Veberic, R. (2017). Do optimally ripe blackberries contain the highest levels of metabolites?. *Food Chemistry*, 215, 41-49.
139. Miller, H. E. (1971). A simplified method for the evaluation of antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 48(2), 91-91.
140. Moon, J. K., & Shibamoto, T. (2009). Antioxidant assays for plant and food components. *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 57(5), 1655-1666.
141. Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62(4), 315-321.
142. Mounir, S., Besombes, C., Al-Bitar, N., & Allaf, K. (2011). Study of instant controlled pressure drop DIC treatment in manufacturing snack and expanded granule powder of apple and onion. *Drying Technology*, 29(3), 331-341.
143. Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Dominguez, J. M., Sineiro, J., Dominguez, H., et al. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72, 145–171.

144. Mujumdar Arun, S., 2006. *Handbook of Industrial Drying*, third ed. Taylor and Francis, ISBN 1574446681.
145. Murthy, M.V.R., 2009. A review of new technologies, models and experimental investigations of solar driers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (4), 835–844.
146. Mussi, L. P., Guimarães, A. O., Ferreira, K. S., & Pereira, N. R. (2015). Spouted bed drying of jambolao (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. *LWT-Food Science and Technology*, 61(1), 80-88.
147. Oetjen, G. W. (2004). *Freeze-Drying*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.
148. Okoro, O. I., & Madueme, T. C. (2004). Solar energy investments in a developing economy. *Renewable Energy*, 29(9), 1599-1610.
149. Okos, M.R., Narsimhan, G., Singh, R.K. y Weitnauer, A.C. (1992). Food dehydration. In D.R. Heldman and D.B. Lund. *Handbook of food engineering* (p 440 y 441) USA: Marcel Dekker.
150. Packer, L., Hiramatsu, M., & Yoshikawa, T. (Eds.). (1999). *Antioxidant food supplements in human health*. Academic Press. USA.
151. Panagiotis A. Michailidis and Magdalini K. Krokida (2014). Drying of Foods en Varzakas, T., & Tzia, C. . *Food engineering handbook: food process engineering*. CRC Press. (pp 375-431).
152. Pantelidis, G.E., Vasilakakis, M., Manganaris, G.A., Diamantidis, Gr., 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin, and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. *Food Chemistry* 102, 777–783.
153. Pappas, E., & Schaich, K. M. (2009). Phytochemicals of cranberries and cranberry products: characterization, potential health effects, and processing stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 49(9), 741-781.

154. Pereira, E., Barros, L., & Ferreira, I. C. (2013). Relevance of the mention of antioxidant properties in yogurt labels: In vitro evaluation and chromatographic analysis. *Antioxidants*, 2(2), 62-76.
155. Pérez Rodríguez Jazmín (2016). *Aislamiento, cuantificación y evaluación de posibles antioxidantes presentes en la semilla de mango mexicano residual (Mangifera indica L.)* (Tesis de licenciatura) Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Mexico.
156. Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 753-760.
157. Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. (2006). Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International*, 39(7), 791-800.
158. Pérez-Jiménez, J., Arranz, S., Taberner, M., Díaz- Rubio, M.E., Serrano, J., Goñi, I., Saura-Calixto, F. 2008. Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of results. *Food Research International*. 41: 274–285
159. Perfil comercial de arándano deshidratado. Elaborado por la Asociación Regional de Exportadores de Lambayeque. Sierra exportadora <http://www.sierraexportadora.gob.pe/>
160. Pietta, P. G. (2000). Flavonoids as antioxidants. *Journal of natural products*, 63(7), 1035-1042.
161. Pino Pinto C.M., 2007, *Descripción del desarrollo vegetativo y de las características físicas y químicas de los frutos de cuatro clones de arándano alto (Vaccinium corymbosum L.)*, Tesis de Licenciatura. Escuela de agronomía, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile.

162. Pinto, E. P., Perin, E. C., Schott, I. B., da Silva Rodrigues, R., Lucchetta, L., Manfro, V., & Rombaldi, C. V. (2016). The effect of postharvest application of UV-C radiation on the phenolic compounds of conventional and organic grapes (*Vitis labrusca* cv. 'Concord'). *Postharvest Biology and Technology*, 120, 84-91.
163. Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(10), 4290-4302.
164. Purohit, P., Kumar, A., & Kandpal, T. C. (2006). Solar drying vs. open sun drying: A framework for financial evaluation. *Solar Energy*, 80(12), 1568-1579.
165. Quirijns, E. J., Van Boxtel, A. J., van Loon, W. K., & Van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(11), 1805-1814.
166. Ramírez Anaya, Jessica P., 2013. *Influencia de las técnicas culinarias sobre el contenido de polifenoles y capacidad antioxidante en hortalizas de la dieta mediterránea*. (Tesis de doctorado) nutrición y tecnología de los alimentos. Universidad de Granada, España.
167. Ratti, C., & Mujumdar, A. S. (1997). Solar drying of foods: modeling and numerical simulation. *Solar energy*, 60(3), 151-157.
168. Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9), 1231-1237.
169. Rao, M. A. and Rizvi, S. S. H., 1995, *Engineering Properties of Foods* (Marcel Dekker Inc, New York, USA).
170. Rosa, G. S., Moraes, M. A., & Pinto, L. A. (2010). Moisture sorption properties of chitosan. *LWT-Food Science and Technology*, 43(3), 415-420.

171. Sablani, S. S. (2006). Drying of fruits and vegetables: retention of nutritional/ functional quality. *Drying Technology*, 24,123e135.
172. Sacilik, K., Keskin, R., & Elicin, A. K. (2006). Mathematical modelling of solar tunnel drying of thin layer organic tomato. *Journal of food Engineering*,73(3), 231-238.
173. SAGARPA, S. (2014). Servicio de información agroalimentaria y pesquera. Base de datos en línea. Consultado en septiembre del.2015
174. SAGARPA, S. (2014). Servicio de información agroalimentaria y pesquera. Base de datos en línea. Consultado en junio del 2016
175. Shafiur Rahman, 2007. *Handbook of Food Preservation*. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742.
176. Simal, S., Femenia, A., Garau, M. C., & Rosselló, C. (2005). Use of exponential, Page's and diffusional models to simulate the drying kinetics of kiwi fruit. *Journal of Food Engineering*, 66(3), 323-328.
177. Sumaya-Martinez, M. T., Thomas, S., Linard, B., Binet, A., & Guerard, F. (2005). Effect of Maillard reaction conditions on browning and antiradical activity of sugar–tuna stomach hydrolysate model system. *Food Research International*, 38(8), 1045-1050.
178. Rizvi S.S.H (2005).Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration. En Rao M.A., Rizvi S.S.H. Datta A.K. *Engineering properties of foods* (pp 239 – 310). Boca Raton, FL. CRC Press Taylor & Francis Group.
179. Sekyere, C. K. K., Forson, F. K., & Adam, F. W. (2016). Experimental investigation of the drying characteristics of a mixed mode natural convection solar crop dryer with back up heater. *Renewable Energy*, 92, 532-542.

180. Sellappan, S.; Akoh, C.C.; Krewer, G. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-Grown blueberries and blackberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2432-2438, 2002.
181. Shahidi F., y Naczk M. (1995). Food Phenolics: Sources, Chemistry, Effects and Applications. Technomic Publishing., Inc. P. 247-260.
182. Sharma, O.P. y Bhat. T.K. 2009. DPPH assay revisited. *Food Chemistry*, 113: 1202-1205
183. Shing-Jy y Hsiao-Feng Lo, (2004). Vegetables: Types and Biology en Hui, Y. H., & Evranuz, E. Ö. (Eds.). *Handbook of vegetable preservation and processing*. Pp 4-9 CRC press. New York, USA.
184. Slinkard, K. and Singleton, V.L. 1977. Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods. *American Journal Of Enology and Viticulture*. 28 (1): 49-55.
185. Sormoli, M. E., & Langrish, T. A. (2016). Spray drying bioactive orange-peel extracts produced by Soxhlet extraction: Use of WPI, antioxidant activity and moisture sorption isotherms. *LWT-Food Science and Technology*, 72, 1-8.
186. Sreekumar, A., Manikantan, P. E., & Vijayakumar, K. P. (2008). Performance of indirect solar cabinet dryer. *Energy Conversion and Management*, 49(6), 1388-1395.
187. Strik, B. C., Clark, J. R., Finn, C. E., & Bañados, M. P. (2007). Worldwide blackberry production. *HortTechnology*, 17(2), 205-213.
188. Sumaya-Martinez, M. T., Thomas, S., Linard, B., Binet, A., & Guerard, F. (2005). Effect of Maillard reaction conditions on browning and antiradical activity of sugar–tuna stomach hydrolysate model system. *Food Research International*, 38(8), 1045-1050.
189. Syamaladevi, R. M., Sablani, S. S., Tang, J., Powers, J., & Swanson, B. G. (2009). State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *Journal of Food Engineering*, 91(3), 460-467.

190. Talcott, S.T. 2007. *Chemical components of berry fruits*. In: *Berry fruit, Value- Added Products for Health Promotion*. Yanyun, Z. Editor. 51-72pp.
191. Teixeira A., Eiras-Dias J., Castellarin S. y Gerós H (2013). Berry Phenolics of Grapevine under Challenging Environments. *International Journal of Molecular Science*, 14, 18711-18739; doi:10.3390/ijms140918711.
192. Teixeira, L. N., Stringheta, P. C., & Oliveira, F. A. (2008). Comparação de métodos para quantificação de antocianinas. *Ceres*, 55(4), 297e304.
193. Tello-Ireland, C., Lemus-Mondaca, R., Vega-Gálvez, A., López, J., & Di Scala, K. (2011). Influence of hot-air temperature on drying kinetics, functional properties, colour, phycobiliproteins, antioxidant capacity, texture and agar yield of alga *Gracilaria chilensis*. *LWT-Food Science and Technology*, 44(10), 2112-2118.
194. Timmermann, E. O., Chirife, J., & Iglesias, H. A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters?. *Journal of food engineering*, 48(1), 19-31.
195. Tiwari, S., Tiwari, G. N., & Al-Helal, I. M. (2016). Development and recent trends in greenhouse dryer: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 1048-1064.
196. Tolaba M., Peltzer M., Enriquez N., and Pollio M., 2004. Grain sorption equilibria of quinoa grains, *Journal of Food Engineering*, 61,365–371.
197. Troller J., Christian J. *Water activity and Food*. Academic Press, New York 1978.
198. Toğrul, İ. T., & Pehlivan, D. (2003). Modelling of drying kinetics of single apricot. *Journal of Food Engineering*, 58(1), 23-32.
199. Tsami, E., 1991. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*. 14, 327-335 Aguerre, R. J., Suarez, C., & Viollaz, P. E. (1986). Enthalpy-entropy compensation in

- sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, 51(6), 1547-1549.
200. Tsao, R., Yang, R., Young, J. C., & Zhu, H. (2003). Polyphenolic profiles in eight apple cultivars using high-performance liquid chromatography (HPLC). *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(21), 6347-6353.
201. Uribe, E., Miranda, M., Lemus, R., & Vega-Gálvez, A. (2008). Moisture adsorption and desorption isotherms of Aloe vera (*Aloe barbadensis miller*) and determination of sorption heats. *International Journal of Food Engineering*, 4(4).
202. Vásquez, C., Díaz-Calderón, P., Enrione, J., & Matiacevich, S. (2013). State diagram, sorption isotherm and color of blueberries as a function of water content. *Thermochimica Acta*, 570, 8-15.
203. Vega-Gálvez, A., Lemus-Mondaca, R., Bilbao-Sainz, C., Fito, P., & Andrés, A. (2008). Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper (*Capsicum annuum L.*). *Journal of Food Engineering*, 81(1), 42e50.
204. Vega-Gálvez, A., López, J., Miranda, M., Di Scala, K., Yagnam, F., & Uribe, E. (2009). Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and determination of isosteric heat of blueberry variety O' Neil. *International journal of food science & technology*, 44(10), 2033-2041.
205. Vhangani, L. N., & Van Wyk, J. (2016). Antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) in a lipid-rich model system. *Food chemistry*, 208, 301-308.
206. Viswanathan, R., Jayas, D. S., & Hulasare, R. B. (2003). Sorption isotherms of tomato slices and onion shreds. *Biosystems engineering*, 86(4), 465-472.

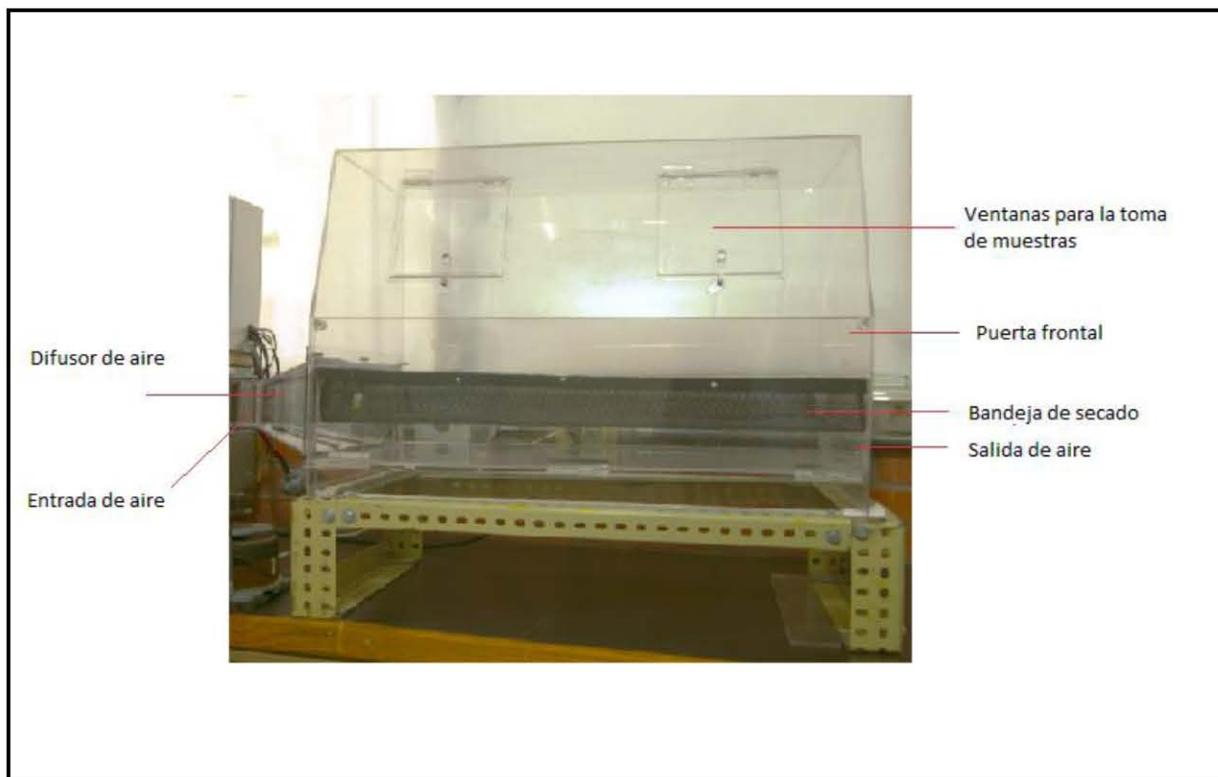
207. Wang, N., & Brennan, J. G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, 14(4), 269-287.
208. Wojdyło, A., Figiel, A., & Oszmiański, J. (2009). Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color, and antioxidant activity of strawberry fruits. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(4), 1337-1343.
209. Wu, X., Guan, W., Yan, R., Lei, J., Xu, L., & Wang, Z. (2016). Effects of UV-C on antioxidant activity, total phenolics and main phenolic compounds of the melanin biosynthesis pathway in different tissues of button mushroom. *Postharvest Biology and Technology*, 118, 51-58.
210. Xiao Dong Chen, Arun S. Mujumdar, 2008. *Drying Technologies in Food Processing*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom
211. Xie, Z., Charles, M. T., Fan, J., Charlebois, D., Khanizadeh, S., Rolland, D., ... & Dube, C. (2015). Effects of preharvest ultraviolet-C irradiation on fruit phytochemical profiles and antioxidant capacity in three strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) cultivars. *Journal of the science of food and agriculture*, 95(14), 2996-3002.
212. Yang, Z., Zhu, E., & Zhu, Z. (2015). Water desorption isotherm and drying characteristics of green soybean. *Journal of Stored Products Research*, 60, 25-30.
213. Yilmaz, Y., & Toledo, R. (2005). Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. *Food Chemistry*, 93(2), 273-278.
214. Yuan, W., Zhou, L., Deng, G., Wang, P., Creech, D., & Li, S. (2011). *Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of Vaccinium L. in Texas, USA*.
215. Zielinska, M., & Markowski, M. (2016). The influence of microwave-assisted drying techniques on the rehydration behavior of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Food chemistry*, 196, 1188-1196.

216. Zhang, R., Zhang, B. L., He, T., Yi, T., Yang, J. P., & He, B. (2016). Increase of rutin antioxidant activity by generating Maillard reaction products with lysine. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 26(11), 2680-2684.

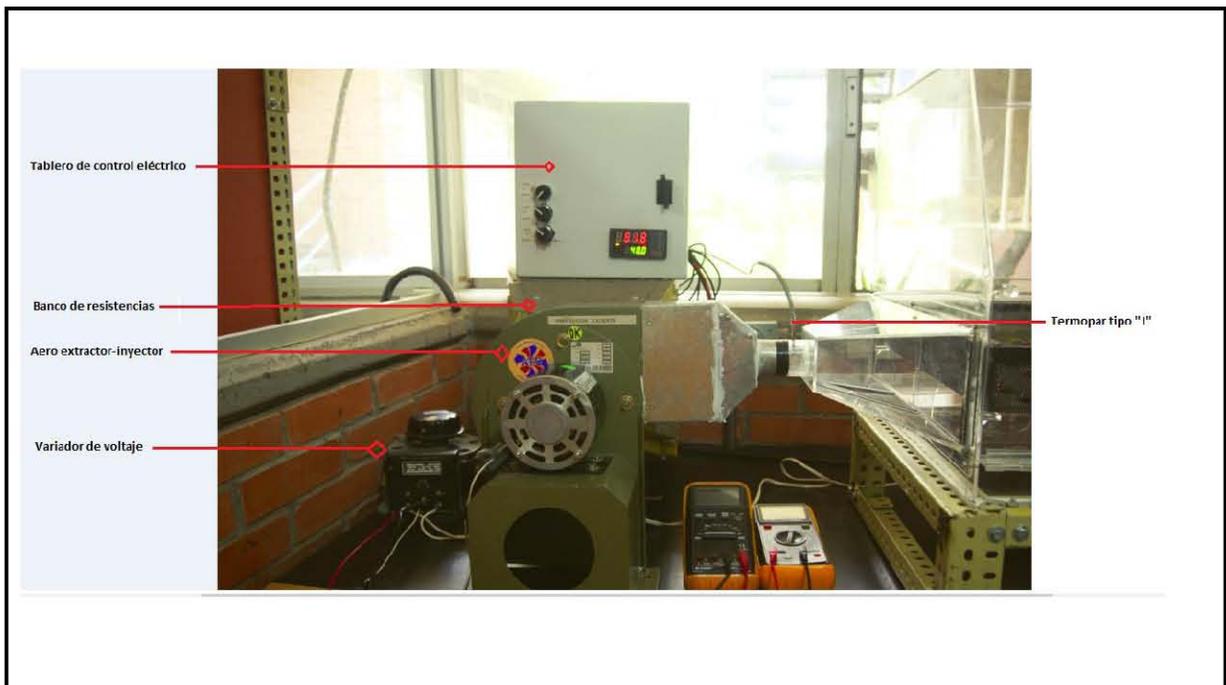
## ANEXO A

- A.1** Cámara de secado con control de temperatura y velocidad de aire
- A.2** Sistema de control, calentamiento y velocidad del aire de secado.
- A.3** Diagrama de mando del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.
- A.4** Diagrama de fuerza del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.
- A.5** Diagrama integrado de fuerza y mando del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.
- A.6** Velocidad de aire obtenida con la variación de voltaje y corriente en el secador eléctrico
- A.7** Cámara de sorción de humedad
- A.8** Imagen del túnel de secado (secador solar indirecto)
- A.9** Perfil de temperatura de entrada y salida de agua del intercambiador de calor en el túnel de secado y temperatura de aire obtenida para el secado.
- A.10** Perfil de temperatura de entrada y salida de agua del intercambiador de calor en el túnel de secado y temperatura de aire obtenida para el secado.
- A.11** Perfil de velocidad del aire dentro del túnel de secado

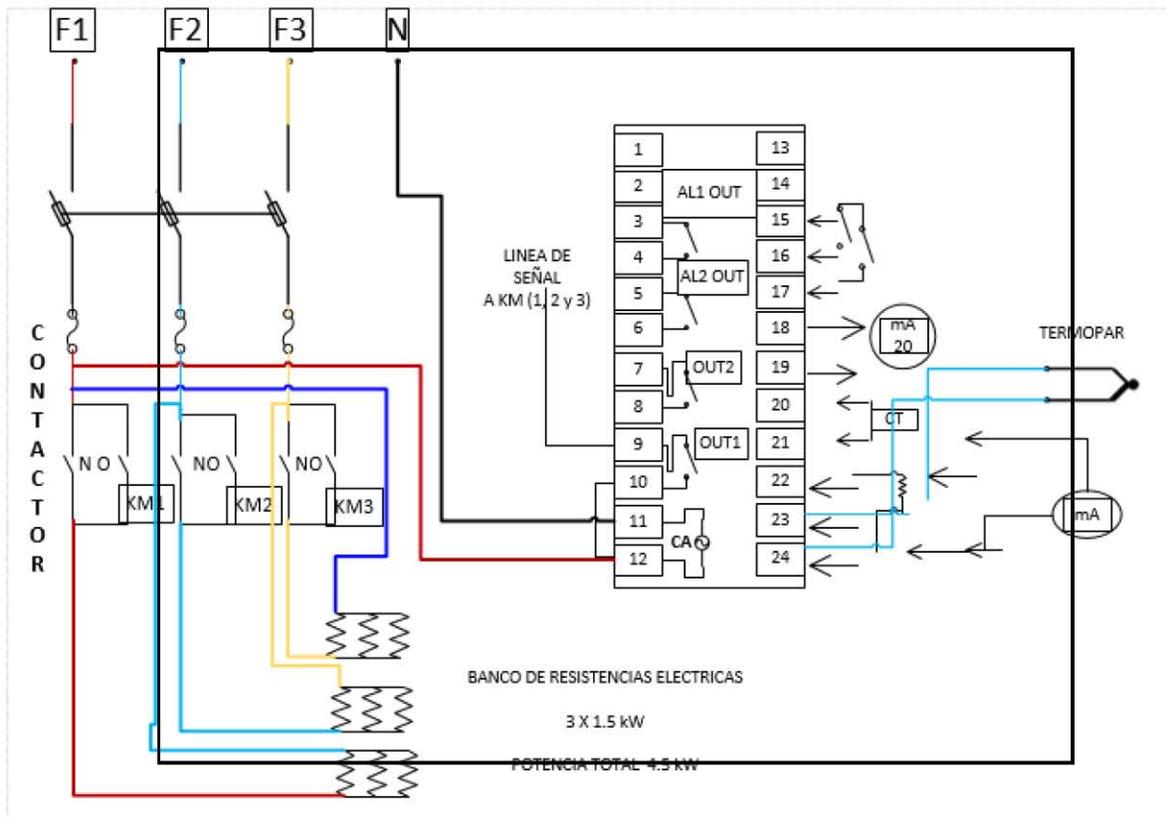
**A.1** Cámara de secado con control de temperatura y velocidad de aire

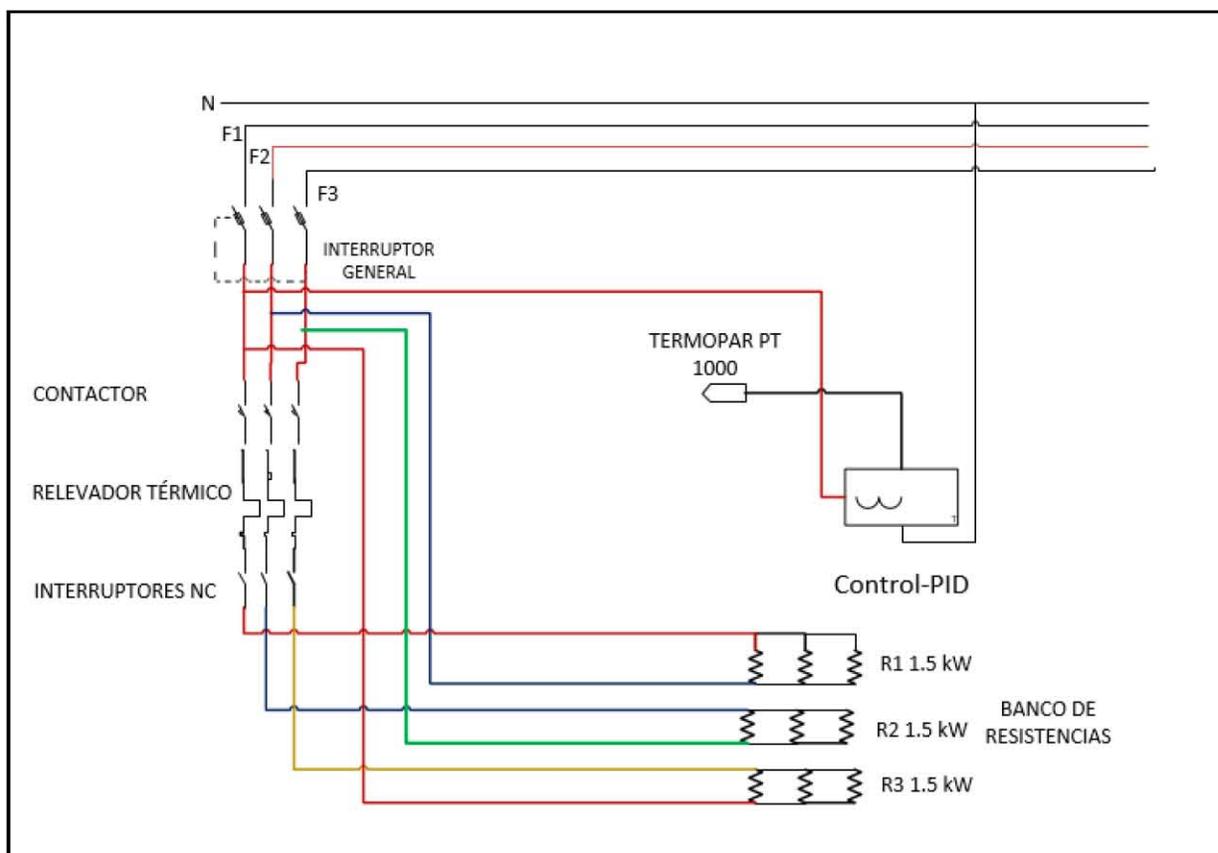


## A.2 Sistema de control, calentamiento y velocidad del aire de secado

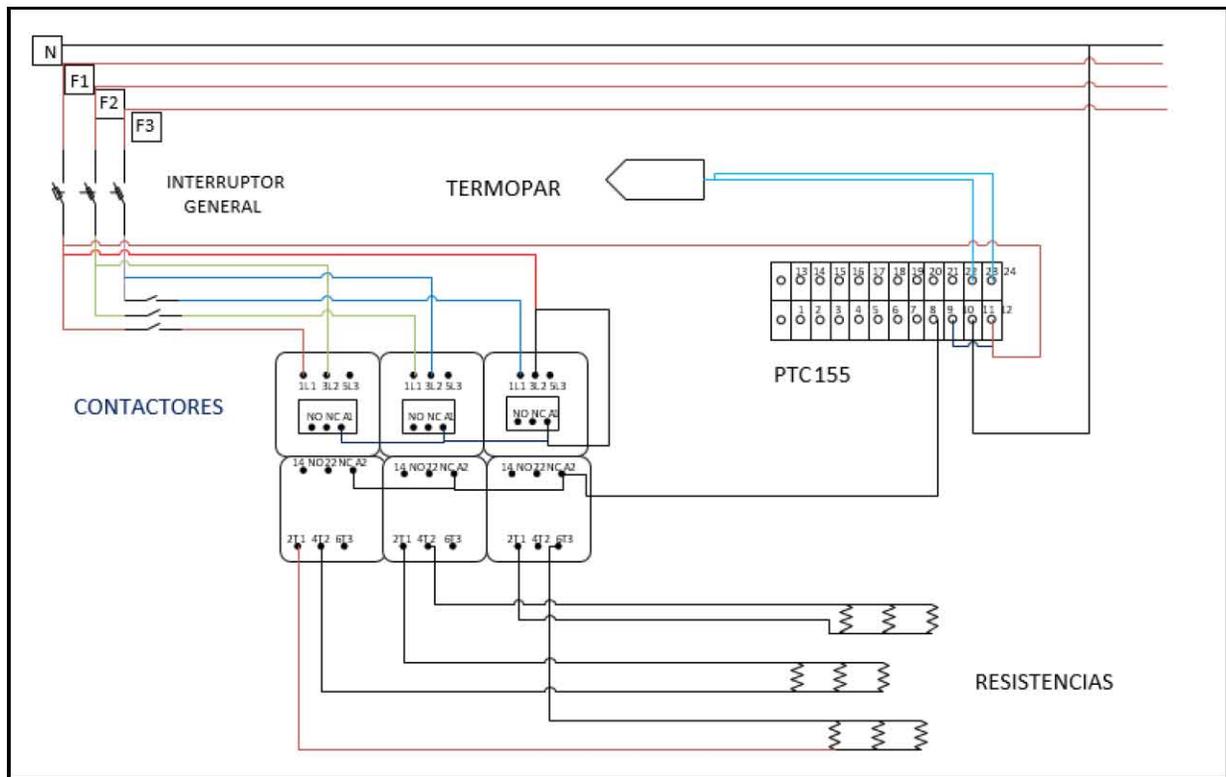


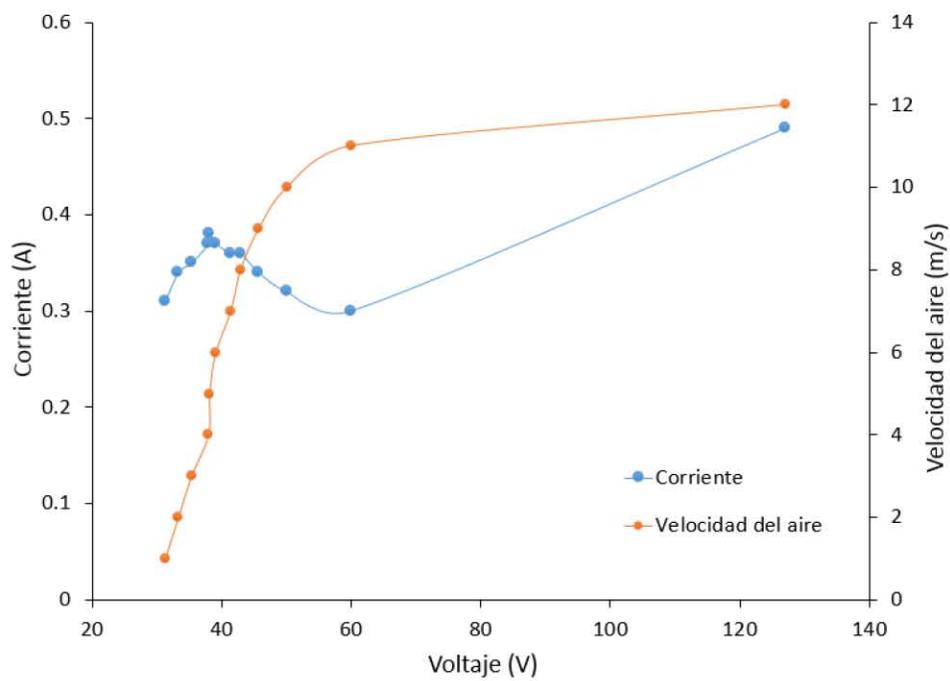
A.3 Diagrama de mando del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.



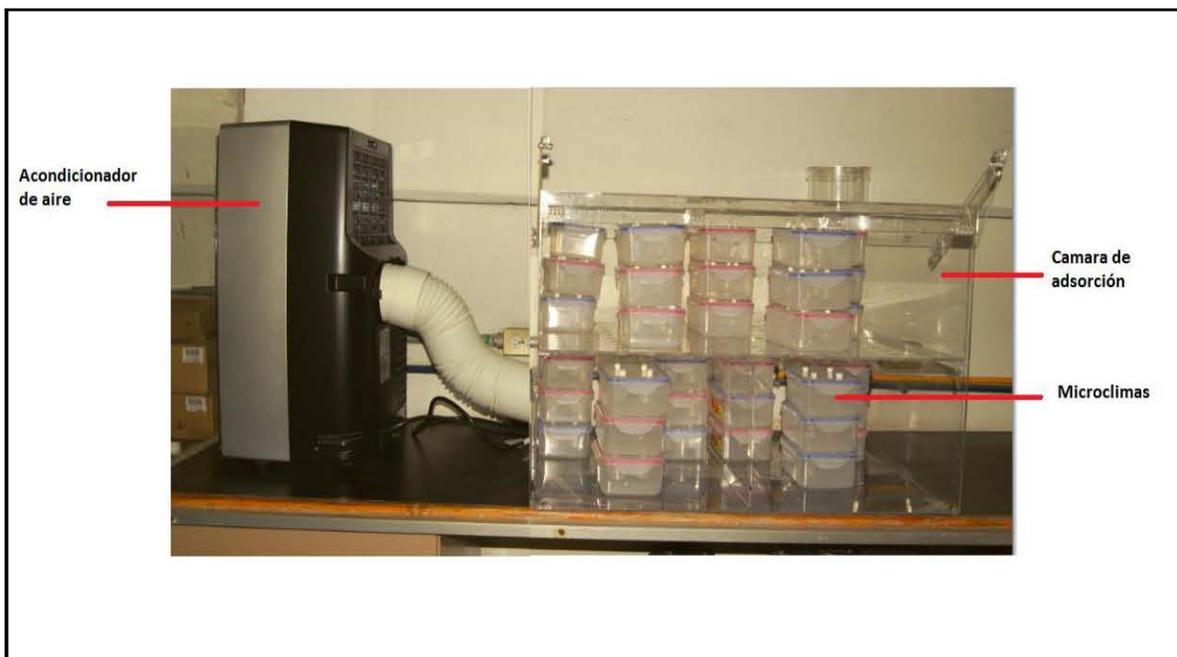
**A.4** Diagrama de fuerza del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.

**A.5** Diagrama integrado de fuerza y mando del banco de resistencias del secador eléctrico de laboratorio.



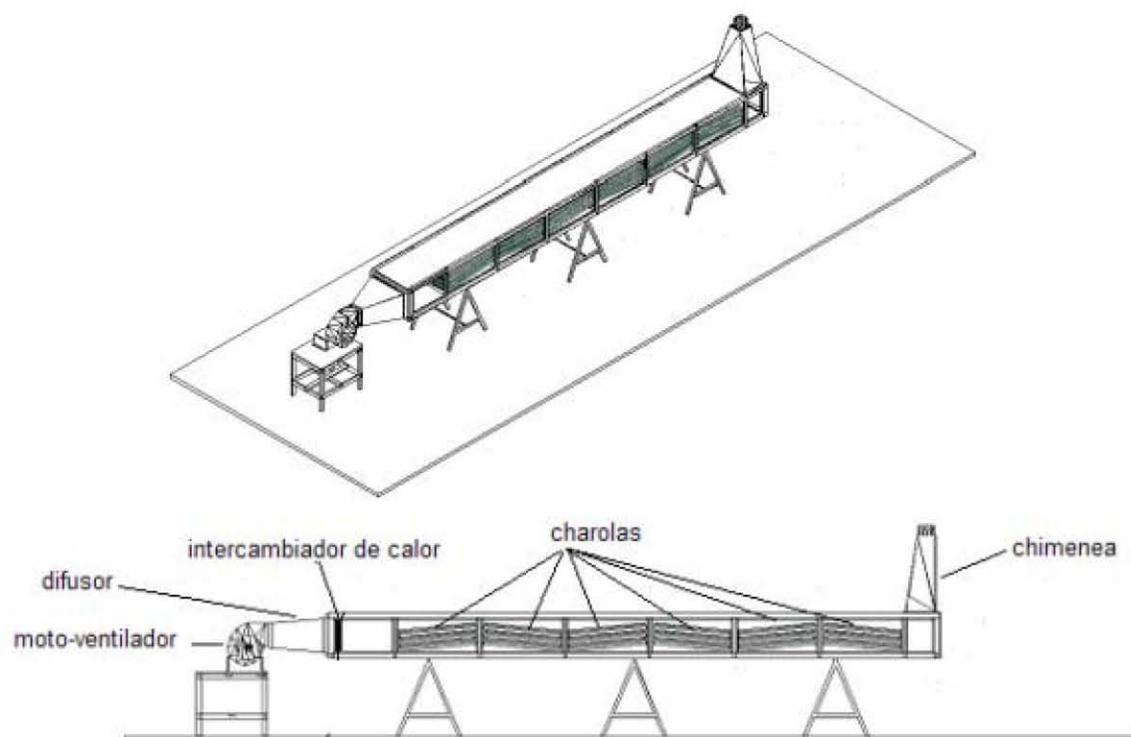
**A.6** Velocidad de aire obtenida con la variación de voltaje y corriente en el secador eléctrico

A.7 cámara de sorción de humedad

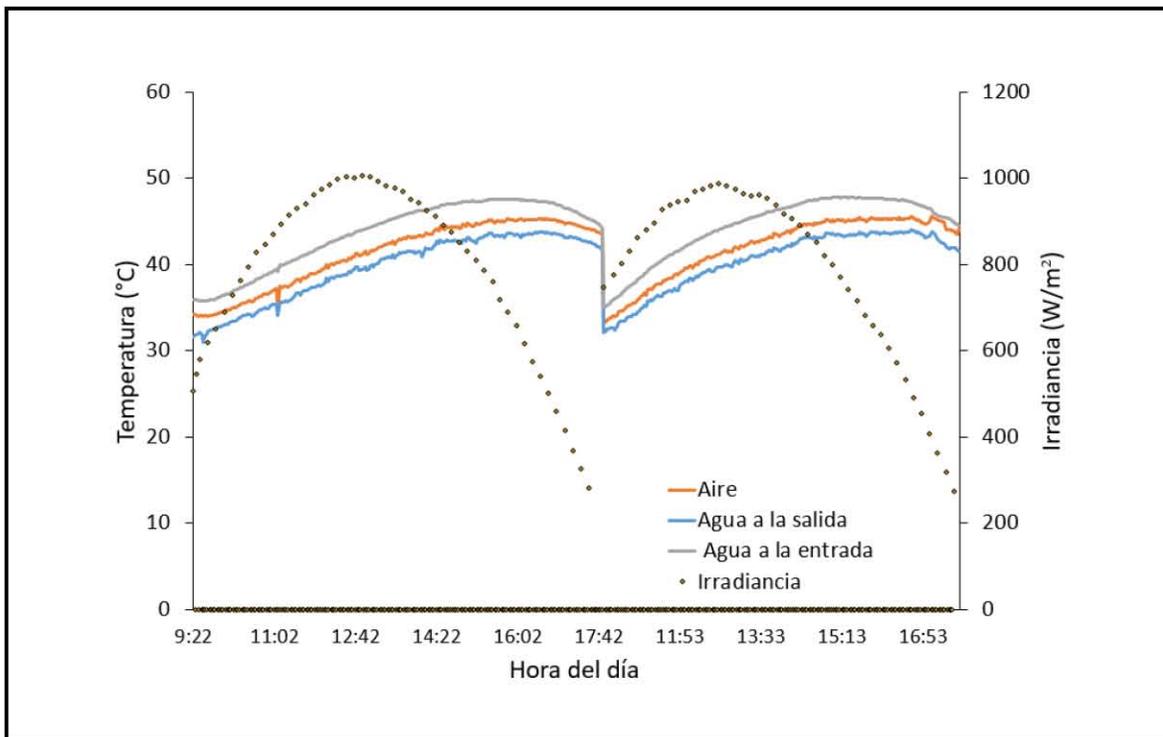


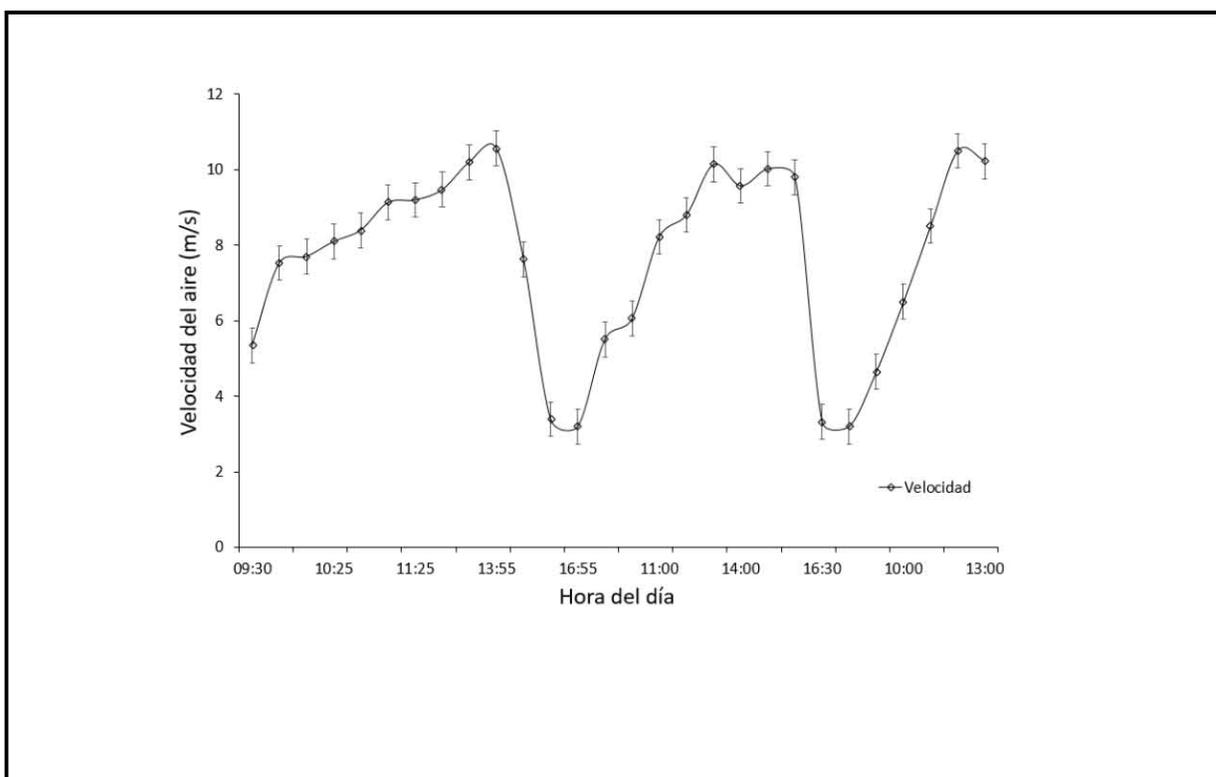
**A.8** Imagen del túnel de secado (secador solar indirecto)



**A.9** Vista lateral y en isométrico del túnel de secado (secador solar indirecto)

**A.10** Perfil de temperatura de entrada y salida de agua del intercambiador de calor en el túnel de secado y temperatura de aire obtenida para el secado.



**A.11** Perfil de velocidad del aire dentro del túnel de secado

## ANEXO B

### Productos editoriales derivados de esta investigación

**B.1** Evaluation of the sorption Equilibrium and effect of drying temperature on the antioxidant capacity of the Jaboticaba (*Myrciara cauliflora*)

**B.2** Effect of temperature on antioxidant capacity during drying process of mortiño (*Vaccinium meridionale Swartz*)

**B.3** Drying of strawberry in a direct and indirect solar dryer (Effects of drying methods on total phenolic content)

**B.4** Effects of freeze-drying and direct and indirect solar drying on the phenolic compound contents and antioxidant capacities of blackberry (*Rubus fruticosus*).

## A.1



Chemical Engineering Communications



ISSN: 0098-6445 (Print) 1563-5201 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/gcec20>

## Evaluation of the Sorption Equilibrium and Effect of Drying Temperature on the Antioxidant Capacity of the Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*)

Erick C. López-Vidaña, Benjamín A. Rojano, Isaac Pilatowsky Figueroa, Karol Zapata & Farid B. Cortés

To cite this article: Erick C. López-Vidaña, Benjamín A. Rojano, Isaac Pilatowsky Figueroa, Karol Zapata & Farid B. Cortés (2016) Evaluation of the Sorption Equilibrium and Effect of Drying Temperature on the Antioxidant Capacity of the Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*), *Chemical Engineering Communications*, 203:6, 809-821, DOI: [10.1080/00986445.2015.1107721](https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1107721)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2015.1107721>



Accepted author version posted online: 29 Oct 2015.  
Published online: 29 Oct 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 80



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at  
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=gcec20>

Download by: [UNAM Ciudad Universitaria]

Date: 23 May 2016, At: 11:25



## Effect Of Temperature On Antioxidant Capacity During Drying Process Of Mortiño (*Vaccinium meridionale Swartz*)

Erick C. López-Vidaña, Isaac Pilatowsky Figueroa, Farid B. Cortés, Benjamín A. Rojano & Arturo Navarro Ocaña

To cite this article: Erick C. López-Vidaña, Isaac Pilatowsky Figueroa, Farid B. Cortés, Benjamín A. Rojano & Arturo Navarro Ocaña (2016): Effect Of Temperature On Antioxidant Capacity During Drying Process Of Mortiño (*Vaccinium meridionale Swartz*), International Journal of Food Properties, DOI: 10.1080/10942912.2016.1155601

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10942912.2016.1155601>



Accepted author version posted online: 01 Mar 2016.  
Published online: 01 Mar 2016.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 61



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

Full Terms & Conditions of access and use can be found at  
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ljfp20>

Download by: [UNAM Ciudad Universitaria]

Date: 12 August 2016, At: 10:18

## Drying of Strawberry in a Direct and Indirect Solar Dryer (Effects of Drying Methods on Total Phenolic Content)

López-Vidaña Erick César, Pilatowsky Figueroa Isaac, and Navarro-Ocaña Arturo

**Abstract**—During the drying process, foods undergo irreversible chemical and physical changes and the operational conditions determine the final quality of the product. In this work, the drying kinetics of strawberry in a direct (DSD) and indirect solar dryers (ISD) and total phenolic and anthocyanin content of strawberries after solar drying process were determined.

The present study demonstrates, how the solar drying affects the total phenolic content of the samples. It was observed that the samples exposed to direct solar irradiance, were the most affected, while those who were not exposed, were less affected. This could help the food industry to find a better technic to dehydrate keeping their antioxidant properties and to provide added value and quality.

**Keywords**— Strawberry, Solar drying, Total Phenolic Content.

### I. INTRODUCTION

STRAWBERRY are largely consumed perishable fruits with high economic value and healthy nutrients [1]. They are a rich source of ascorbic acid and antioxidants such as anthocyanins. In addition to natural coloring properties, interest in anthocyanins has intensified because of their possible role in hypertension prevention and reducing the risk of coronary heart disease, cancer and stroke [2].

Drying is a common industrial procedure to obtain products with reduced moisture content which are easy to store and transport. During this process, food quality loss is linked to the use of high temperatures and long drying times. By other hand, after drying, numerous physical and chemical changes can negatively or positively affect their nutritional and sensorial properties [3]. Thus, the limitations to a conventional drying process could be partially overcome by using other type of energy sources, such as solar, heat waste and geothermal. Moreover, the fact that applying solar energy produces a low thermal effect with a high interest of its

application in the drying of heat-sensitive materials.

Therefore, the food industry is looking for new alternative, inexpensive preservation methods yielding minor alterations on the main attributes of fruits processed [4]. Strawberries are highly perishable, and solar drying is an alternative that can be to extend their shelf-life.

### II. METHODS

The tests were performed at Instituto de Energías Renovables, from Universidad Nacional Autónoma de México in Temixco, Morelos, México; located at 18° 51' of NL and 99°14' of WL, with maximum average values of solar irradiance of 990 W/m<sup>2</sup>.

#### A. Raw materials

The Strawberries were obtained in good physical conditions and adequate degree of ripeness and were sliced into 8 mm, its initial moisture content was  $9.7 \pm 0.08$  g H<sub>2</sub>O/g dry matter. The fruits were treated with a solution of chlorine (100 ppm) to remove dirt and then were stored under refrigeration at  $-5 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  before the dehydration process.

#### B. Data acquisition

Incident global solar radiation was recorded on a local level using a Keep and Zonnen pyranometer with a sensitivity of  $14.69 \text{ E}10^{-3}$  mV. Air velocity in the collector channel and drying chamber, as well as wind speed on the surface of the collector, were measured using a Hot-Wire Thermo-Anemometer (Cole-Parmer) with an accuracy of  $\pm 0.03$  m/s. Temperature and solar radiation were recorded every 15 min using a computer connected to Agilent data acquisition system and hp Vee software. Type J thermocouples with an accuracy of  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$  were placed in the drying chamber.

#### C. Direct Solar dryer (DSD)

The direct solar dryer (DSD), consists of a chamber constructed of transparent plastic, with holes in the base and on the sides to allow the air-hot-humid outside circulation by natural convection. The dryer has a catchment area of 0.48 m<sup>2</sup>.

Drying kinetics at natural convection were obtained. Slices of strawberry were previously cleaned and disinfected and

López-Vidaña Erick César, Posgrado en Ingeniería – Energía, Instituto de Energías Renovables – UNAM, Morelos, México.

Pilatowsky Figueroa Isaac, Laboratorio de Secado Solar, Instituto de Energías Renovables – UNAM, Morelos, México.

Navarro-Ocaña Arturo, Departamento de Ciencias de los Alimentos y Biotecnología, Facultad de Química- UNAM, D.F., México.

## A.4

**EFFECTS OF FREEZE-DRYING AND DIRECT AND INDIRECT SOLAR DRYING ON  
THE PHENOLIC COMPOUND CONTENTS AND ANTIOXIDANT CAPACITIES OF  
BLACKBERRY (*Rubus fruticosus*)**

SUBMITTED TO

Journal of Food Science and Technology

López-Vidaña Erick César <sup>a\*</sup>, Pilatowsky Figueroa Isaac <sup>b</sup>, Antonio-Marcos, E. <sup>c</sup>,

Liliana Hernández-Vázquez <sup>d</sup>, Navarro-Ocaña Arturo <sup>e</sup>.

<sup>a</sup> Posgrado en Ingeniería, <sup>b</sup> Instituto de Energías Renovables. Universidad Nacional Autónoma de México. Privada Xochicalco s/n Col. Centro. Temixco, Morelos, México.

<sup>c</sup> Posgrado en Biotecnología. <sup>d</sup> Departamento de Sistemas Biológicos. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Ciudad de México, México.

<sup>e</sup> Laboratorio de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

\*Corresponding author address: Priv. Xochicalco s/n, Temixco, Morelos, México

E-mail: [eclov@ier.unam.mx](mailto:eclov@ier.unam.mx)