

Tesis Doctoral

# Tecnologías combinadas para el desarrollo de productos de frambuesa deshidratados

Sette, Paula Andrea

2015-03-26

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Sette, Paula Andrea. (2015-03-26). Tecnologías combinadas para el desarrollo de productos de frambuesa deshidratados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Sette, Paula Andrea. "Tecnologías combinadas para el desarrollo de productos de frambuesa deshidratados". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2015-03-26.



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Industrias

**Tecnologías combinadas para el desarrollo de productos de frambuesa  
deshidratados**

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos  
Aires en el área Química Industrial

**Paula Andrea Sette**

Directores de tesis: Dra. Daniela Marisol Salvatori

Dra. Carolina Claudia Schebor

Consejero de estudios: Dra. Lía Noemí Gerschenson

Lugar de trabajo: PROBIEN (CONICET-Universidad Nacional del Comahue).  
Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología  
y Energías Alternativas.

Fecha de defensa: 26/03/2015

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2015

## **Tecnologías combinadas para el desarrollo de productos de frambuesa deshidratados**

Las frutas finas han sido matrices vegetales muy estudiadas en los últimos años debido a que poseen un alto contenido de compuestos bioactivos. En particular, la frambuesa se caracteriza por ser muy lábil y de vida de postcosecha corta, lo que impone requerimientos muy específicos en cuanto a su procesamiento. El objetivo principal de este trabajo fue obtener frambuesas deshidratadas de alta calidad, modificando las tecnologías tradicionales de secado convectivo y liofilización mediante la combinación con pretratamientos adecuados como deshidratación osmótica y/o agregado de aditivos preservadores. Los pretratamientos incluyeron infusiones secas (IS) e infusiones húmedas (IH) con sacarosa, estudiándose en ambos casos el efecto del agregado de ácido cítrico y bisulfito de sodio.

Se estudiaron los cambios composicionales, mecánicos y de color por degradación de pigmentos naturales y/o la generación de productos pardos. Se hizo especial hincapié en el análisis de la retención de compuestos bioactivos y se realizaron estudios sensoriales con consumidores. Se estudiaron además las interacciones agua-estructura a través del análisis de las isothermas de sorción de agua, las transiciones vítreas, la movilidad molecular y la capacidad de rehidratación. El estudio integral de los resultados obtenidos demostró que si bien la aplicación de pretratamientos produjo una pérdida de compuestos bioactivos, condujo a una mayor retención de las características cromáticas, siendo el pretratamiento con bisulfito y ácido cítrico el más efectivo. En frambuesas pretratadas se observó una pérdida de firmeza del tejido, una mayor capacidad de adsorción de agua a  $a_w > 0,7$ , una mayor movilidad molecular y una disminución de los valores de  $T_g$  debido a la incorporación de sacarosa. Las frambuesas con IH y liofilizadas presentaron una mayor firmeza, una menor deformabilidad y un menor encogimiento que las frambuesas con IS.

Los estudios demostraron que las tecnologías de preservación propuestas resultaron adecuadas para la obtención de productos deshidratados de frambuesa que pueden ser consumidos como snacks o utilizados como ingredientes en diferentes productos. En aquellos productos que se vayan a consumir como snacks se podrían utilizar las frutas con pretratamiento IS-L e IS-S, que fueron las que tuvieron mayor aceptabilidad por parte de los consumidores. Si el producto va a ser incorporado a un mix de cereales, el producto más conveniente sería el liofilizado sin pretratamiento (CL), porque son más duras y crujientes, conservan la forma y el volumen, y presentan la máxima retención de compuestos bioactivos. Además su rápida rehidratación permitiría su uso como un producto similar a la fruta fresca. Cabe destacar, que si bien las frambuesas pretratadas poseen un alto contenido de azúcares, el aporte de compuestos bioactivos es interesante como para considerar estos productos como una buena alternativa al consumo de golosinas. Por otro lado permitirían

reducir el consumo de otros snacks de elevado valor calórico como papas fritas, galletitas, etc., que no proveen un aporte nutricional valioso.

**Palabras claves:** frambuesas, deshidratación osmótica, liofilización, secado convectivo, antocianinas, polifenoles, color, textura.

## Combined technologies for the development of dehydrated raspberry products

In recent years, berries have been studied because of their high content of bioactive compounds. Particularly, raspberry is one of the most delicate berries, known for being very labile and having a short postharvest life, which imposes very specific requirements in terms of processing. The main objective of this project was to obtain high-quality dehydrated raspberries, modifying traditional technologies of convective drying and freeze-drying by the combination with appropriate pretreatments as osmotic dehydration and/or the addition of different preservatives. Pretreatments included dry infusions (DI) and wet infusions (WI) with sucrose as humectant, studying in both cases the effect of the addition of citric acid and sodium bisulphite, additives commonly used as preservatives.

Changes in composition, mechanical behavior and color due to the degradation of natural pigments and/or the generation of brown products were studied in this work. Special emphasis was placed on the study of the bioactive compounds retention and sensory analysis was performed with consumers. Water-solids interactions were analyzed through the study of the water sorption properties, glass transition temperatures, molecular mobility and rehydration capacity.

The integral study of results showed that although the application of pretreatments caused a decrease of polyphenols and anthocyanin content, it also led to a greater color retention, being the sodium bisulphite-citric acid combination the most effective pretreatment. Pretreated raspberries presented a loss of tissue's firmness, a greater capacity of water adsorption at  $a_w > 0,7$ , higher molecular mobility and a decrease in  $T_g$  due to the incorporation of sucrose. Raspberries with WI and freeze-drying showed a higher firmness, a lower deformability and a lower shrinkage.

This study demonstrated that the proposed preservation technologies were suitable to obtain dehydrated raspberry products that can be consumed as snacks or used as ingredients in different products. For snacks, fruits with IS pretreatment and drying or freeze-drying, can be selected, since they presented a higher consumer acceptability. If the product must be incorporated to a cereals mix, the most suitable fruits would be that with freeze-drying and without pretreatment (CL), because they are hard and crispy, with better shape and volume, and exhibit the maximum retention of bioactive compounds. Moreover, the rapid rehydration of these fruits would allow their use as a fresh product. It is important to remark that, although pretreated raspberries have high sugar content, the bioactive compounds contribution would be enough to consider these products as an alternative to candies. On the other hand, they would also allow reducing the consume of other snacks of high caloric value as french fries or cookies, which are foods of low nutritional value.

**Key words:** raspberry; osmotic dehydration; freeze-drying; convective drying; anthocyanins; polyphenols; color; texture.

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mis directoras las Dras. Daniela M. Salvatori y Carolina C. Schebor, por su invaluable aporte durante el trabajo de investigación y escritura de mi tesis, por su constante guía, apoyo, comprensión, confianza y calidez humana. Por haber estado presentes y acompañarme en estos años de crecimiento personal y profesional.*

*Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad de Buenos Aires y a la Universidad Nacional de Comahue, por haberme otorgado las becas que me permitieron realizar este trabajo. A la Universidad de Buenos Aires y a la Universidad Nacional de Comahue por la formación que me brindaron.*

*Al Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN-UNCO) y al Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, por permitirme realizar el trabajo de investigación de mi doctorado en sus laboratorios. A todos sus integrantes por compartir conmigo estos años de trabajo, y en particular a aquellos que colaboraron como jueces en los ensayos sensoriales realizados en esta tesis.*

*A todos mis compañeros del Laboratorio de Propiedades y Conservación de Biomoléculas de Departamento de Industrias, de la UBA y a mis compañeras de la Facultad de Alimentos de la UNCO, en especial a la Lic. Lorena Franceschinis, por los momentos de trabajos compartidos y por su invaluable colaboración en mi tesis.*

*De forma especial quiero agradecer a las Dras. Lía N. Gerschenson y Marina F. Escalada Pla, porque fueron quienes me acompañaron y me enseñaron a dar los primeros pasos en mi carrera profesional dedicada a la investigación. Fue fundamental para mí su colaboración y tiempo dedicado, les estaré eternamente agradecida.*

*A mis compañeras y amigas, las Dras. María Dolores D´Nobilli, Eliana Fissore y Laura Schelegueda por los momentos inolvidables que juntas compartimos dentro y fuera del laboratorio. Porque con ustedes comencé este camino y a pesar de la distancia siempre estuvieron presentes.*

*A las futuras Dras. Leticia Villalba, Betina Gramisci, Andrea Origone, Eugenia Roca Jalil, Florencia Toschi y Cecilia Lutz por haber sido mis grandes compañeras y amigas durante estos años de trabajo. Gracias por los momentos compartidos, por las infinitas charlas, risas y especialmente por su amistad.*

*A la familia que encontré en Neuquén, a Pedro, Jorgelina, Cristian, Mariela, Norberto, Anabella y Agustín, por permitirme ser parte de su familia, por estar siempre, por el aguante, por alegrarse conmigo en cada paso de estos años de trabajo.*

*A mis padres Cristina y Fausto, por su eterno amor, apoyo y presencia incondicional en todas mis elecciones, por todo lo que me enseñaron y me enseñan. Porque recibí de ustedes más de lo que se puede esperar y es un orgullo para mí ser su hija.*

*A mis hermanos Sandra, Fernando y Marina, por todo lo que vivimos juntos, por acompañarme y alentarme en todo momento. Porque supieron estar siempre incondicionalmente al lado mío a pesar de la distancia. Gracias porque son los mejores hermanos, “todos para uno y uno para todos” siempre.*

*Muy especialmente gracias infinitas a Leandro, a quien amo con todo mi corazón, por ser mi compañero incondicional, por alentarme, contenerme y apoyarme siempre en todas las decisiones y proyectos emprendidos, por su amor y su infinita paciencia. Gracias por ayudarme a cumplir este sueño.*

*Y podría seguir, pero como dijo Cortázar: “Las palabras nunca alcanzan, cuando lo que hay que decir desborda el alma”. Simplemente GRACIAS a todos los que de alguna forma me acompañaron en estos años de mucho trabajo.*

*Lic. Paula Andrea Sette*

*A mis Padres.*

# ÍNDICE

<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>I.1. MATERIA PRIMA</b>	<b>2</b>
I.1.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA MATERIA PRIMA	2
I.1.1.1. <i>Características botánicas</i>	2
I.1.1.2. <i>Taxonomía y morfología</i>	3
I.1.1.3. <i>Composición química y nutricional</i>	5
I.1.2. IMPORTANCIA MUNDIAL, NACIONAL Y REGIONAL DE LA FRAMBUESA	7
I.1.2.1. <i>Distribución, superficie y volumen</i>	7
I.1.2.2. <i>Destino comercial de la fruta</i>	9
I.1.3. INDUSTRIALIZACIÓN DE LA FRAMBUESA EN ARGENTINA	10
<b>I.2. ALTERNATIVAS DE INDUSTRIALIZACIÓN</b>	<b>10</b>
I.2.1. PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN TRADICIONALES	10
I.2.1.1. <i>Relevancia nutricional y comercial de las frutas deshidratadas</i>	10
I.2.1.2. <i>Métodos de deshidratación</i>	11
I.2.2. TECNOLOGÍAS COMBINADAS DE PROCESAMIENTO MÍNIMO	22
<b>I.3. IMPACTO DEL PROCESAMIENTO SOBRE ATRIBUTOS DE CALIDAD</b>	<b>24</b>
I.3.1. COLOR	24
I.3.1.1. <i>Color en frutos rojos</i>	25
I.3.1.1.1. Antocianinas	26
I.3.2. CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN	33
I.3.3. CARCTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA	34

I.3.3.1.	<i>El tejido vegetal</i>	34
I.3.3.2.	<i>Impacto de los cambios estructurales debido al procesamiento sobre la textura</i>	36
I.3.4.	PROPIEDADES FÍSICAS	37
I.3.4.1.	<i>Isotermas de sorción de agua</i>	37
I.3.4.2.	<i>Transiciones de fase</i>	40
I.3.4.3.	<i>Movilidad molecular</i>	41
I.3.5.	CARACTERÍSTICAS SENSORIALES	41
<b>II.</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>43</b>
<b>II.1.</b>	<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>44</b>
<b>II.2.</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>45</b>
<b>III.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>46</b>
<b>III.1.</b>	<b>MATERIALES</b>	<b>47</b>
III.1.1.	MATERIA PRIMA	47
III.1.2.	AGENTE OSMÓTICO	47
<b>III.2.</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>47</b>
III.2.1.	INFUSIÓN CON AZÚCARES	50
III.2.1.1.	<i>Formulación de los distintos sistemas de infusión</i>	50
III.2.1.2.	<i>Tipos de tratamientos de infusión</i>	51
III.2.2.	EQUIPOS Y MÉTODOS DE SECADO	52
III.2.2.1.	<i>Secado convectivo</i>	52
III.2.2.2.	<i>Liofilización</i>	53
III.2.3.	ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LAS MUESTRAS DE REFERENCIA Y PROCESADAS	53

III.2.4.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	58
III.2.5.	PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA	60
III.2.6.	COLOR SUPERFICIAL	60
III.2.7.	EVALUACIÓN DE PIGMENTOS	61
III.2.7.1.	<i>Obtención de extractos</i>	61
III.2.7.2.	<i>Contenido de antocianinas monoméricas</i>	62
III.2.7.3.	<i>Contenido de pigmentos poliméricos</i>	62
III.2.7.4.	<i>Índice de degradación de antocianinas</i>	63
III.2.7.5.	<i>Análisis de compuestos bioactivos</i>	63
III.2.7.5.1.	Contenido de polifenoles totales	63
III.2.7.5.2.	Capacidad antioxidante	64
III.2.8.	PROPIEDADES MECÁNICAS	66
III.2.8.1.	<i>Ensayo de punción</i>	66
III.2.8.2.	<i>Ensayo de cizallamiento de Kramer</i>	67
III.2.9.	CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN E HIGROSCOPICIDAD	69
III.2.10.	PROPIEDADES FÍSICAS	70
III.2.10.1.	<i>Isotermas de sorción de agua</i>	70
III.2.10.2.	<i>Transiciones Térmicas</i>	71
III.2.10.3.	<i>Movilidad molecular del agua y de los sólidos</i>	72
III.2.11.	ANÁLISIS SENSORIAL	73
III.2.12.	MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS	76
III.2.12.1.	<i>Cinética de rehidratación</i>	76
III.2.12.2.	<i>Isotermas de sorción de agua</i>	77
III.2.13.	DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO	77
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>79</b>
<b>IV.1.</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA</b>	<b>80</b>
<b>IV.2.</b>	<b>FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE PROCESOS DE INFUSIÓN</b>	<b>82</b>

IV.2.1.	TRANSPORTE DE MATERIA Y CAMBIOS COMPOSICIONALES	82
IV.2.2.	COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE	87
IV.2.3.	EVALUACIÓN DEL COLOR	97
IV.2.3.1.	<i>Color en frambuesas y jarabes</i>	97
IV.2.3.2.	<i>Degradación de pigmentos</i>	103
IV.2.4.	COMPORTAMIENTO MECÁNICO	106
IV.2.5.	INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	110
<b>IV.3.</b>	<b>FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE SECADO Y LIOFILIZACIÓN</b>	<b>114</b>
IV.3.1.	CAMBIOS COMPOSICIONALES Y ESTRUCTURALES	114
IV.3.2.	COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE	126
IV.3.3.	EVALUACIÓN DEL COLOR	136
IV.3.3.1.	<i>Color superficial</i>	136
IV.3.3.2.	<i>Degradación de pigmentos</i>	142
IV.3.4.	COMPORTAMIENTO MECÁNICO	146
IV.3.5.	ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA	157
IV.3.6.	TRANSICIONES TÉRMICAS	163
IV.3.7.	MOVILIDAD MOLECULAR DEL AGUA Y LOS SÓLIDOS	166
IV.3.8.	CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN	169
IV.3.9.	HIGROSCOPICIDAD	177
IV.3.10.	ANÁLISIS SENSORIAL	182
IV.3.11.	INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	191
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>199</b>
<b>VI.</b>	<b>NOMENCLATURA</b>	<b>204</b>
<b>VII.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>207</b>
<b>VIII.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>239</b>

# **I. INTRODUCCIÓN**

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. MATERIA PRIMA

#### I.1.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA MATERIA PRIMA

##### I.1.1.1. Características botánicas

La frambuesa roja pertenece a la familia de las Rosáceas, género *Rubus* (**Figura I.1-1**). Si bien dentro de este género hay alrededor de 500 especies, las especies cultivadas son sólo tres: frambuesas, moras o zarzamoras y los híbridos.

Desde la perspectiva comercial la frambuesa integra el grupo de los “berries”, que también incluye el arándano, la frutilla, la grosella, la mora o zarzamora, entre otras, dentro del gran grupo de las frutas finas (Bruzzone, 2012).



**Figura I.1-1.** Frutos de frambuesas

Dentro de las frambuesas la especie más cultivada es la *Rubus idaeus*, la cual comprende a su vez distintas variedades:

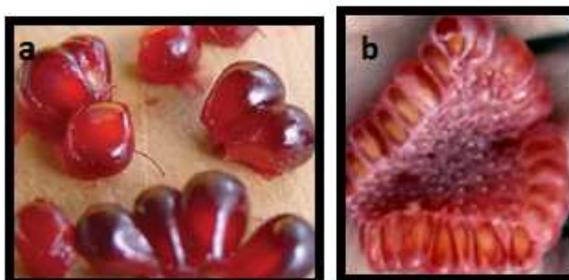
1. Variedades no remontantes o no reflorecientes: fructifican una vez al año en la caña formada el verano anterior. Generalmente son más productivas y se destinan al uso industrial. Son: Delmes, Glen Glova, Glen Lyon, Glen Moy, Glen Prosen, Mailing Exploit, Mailing Promise, Gradina, Meeler, Schoneeman, Willamette, Tulameen, etc.
2. Variedades reflorecientes o remontantes: producen dos cosechas al año, una a finales de primavera o a principios de verano en la caña formada el año anterior y otra a finales de verano o principios de otoño en la caña del año actual. Pueden producir fuera de época.

Son: Zeva Remontante, Lloyd George, Fallgold, Heritage, Summit, Autumn Bliss, Polka, Brillante, Himbo Top, Maravilla, Sugana, etc.

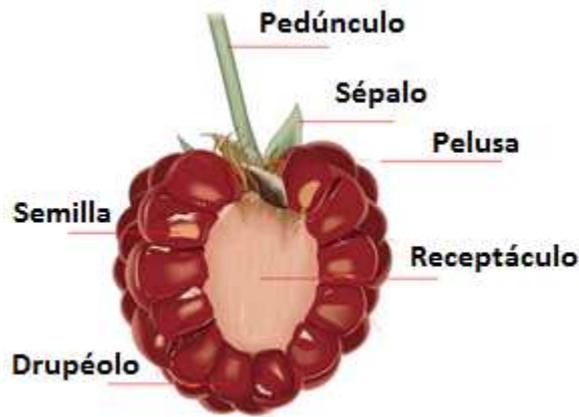
#### I.1.1.2. *Taxonomía y morfología*

La frambuesa roja es el fruto del frambueso, un arbusto perenne de la familia de las Rosáceas con ramas provistas de espinas, que crece mayoritariamente en regiones templadas. Sus raíces son fibrosas, perennes, densas y superficiales. Producen numerosas yemas caulinares a partir de las cuales se desarrollan sus tallos. Son muy sensibles tanto al exceso como a la falta de agua. En cuanto a las flores, son de color blancas a rosadas, y están conformados por 5 pétalos, 5 sépalos y una gran cantidad de estambres concentrados en el centro. Se desarrollan en racimos terminales de 7 a 8 flores (De Michelis, 2002).

Con respecto al fruto, la frambuesa es una polidrupa formada por un conjunto de drupeólos (**Figura I.1-2**), entre 70 y 100 granos rugosos y redondeados que, agrupados, forman una pequeña piña con aspecto circular o cónico (**Figura I.1-3**). Cada una de las drupas dispone de un pequeño pelo dorado que sobresale del fruto. Su piel contiene un fino vello aterciopelado, apenas perceptible a simple vista y en su interior dispone de pequeñas semillas que pasan casi desapercibidas durante su degustación en fresco. El tamaño de su base comprende entre 15 y 20 mm de diámetro. La pulpa es carnosa, jugosa, de sabor agridulce y muy aromática. Las tonalidades que destacan en la frambuesa roja son las amarillas y verdosas cuando son ejemplares jóvenes, y rojizas en los frutos maduros; aunque otras variedades muestran colores diferentes. Al cosecharse las frambuesas, su fruto se separa del receptáculo (De Michelis, 2002).

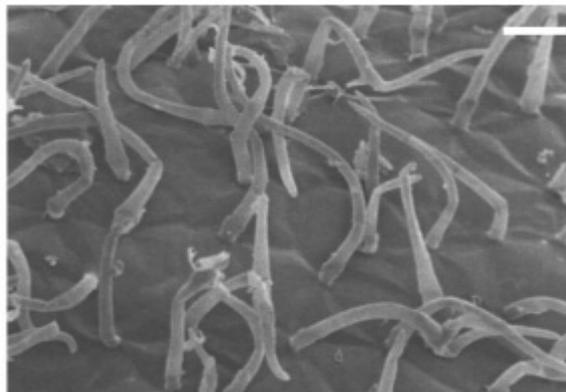


**Figura I.1-2.** Drupa (fruto simple) de forma convexa (a). Polidrupa (b).



**Figura I.1-3.** Estructura básica de frambuesa

La micrografía presentada en la **Figura I.1-4** muestra la superficie de una frambuesa. Pueden observarse las zonas de unión entre drupéolos, así como pequeños tricomas, o “pelos”, cubriendo la superficie. Las células tienen un aspecto turgente y su pared celular se encuentra intacta. Sin embargo, el espesor es menor que el de otros frutos de la misma familia, como las moras, lo cual le confiere una menor cohesión entre células (Sousa y col., 2007).



**Figura I.1-4.** Micrografía del tejido superficial de frambuesas

La fragilidad de las frambuesas es causada por el aborto de un gran número de drupéolos que conforman el fruto, los cuales permanecen secos y sin desarrollarse, como las “semillas” de las frutillas. Debido a que los drupéolos normales se adhieren principalmente por el enredo de las vellosidades superficiales, y debido a que el fruto maduro se separa del receptáculo durante la cosecha, los agujeros causados por el aborto de los drupéolos

producen un debilitamiento estructural. Muchos de ellos son incluso separados durante el lavado y la clasificación del fruto por tamaños. Incluso, en casos extremos, la estructura colapsa cuando se cosecha (Reeve, 1970).

#### I.1.1.3. *Composición química y nutricional*

La frambuesa roja es muy apreciada por los consumidores por su sabor y aroma. Además, proporciona nutrientes y micronutrientes esenciales para la salud, en particular la vitamina C, y son una fuente nutricional significativa de numerosos fitoquímicos beneficiosos para la salud, principalmente ácido elálgico, antocianinas y compuestos fenólicos (Beekwilder y col., 2005; Krüger y col., 2011).

La **Tabla I.1-1** muestra la composición nutricional de la frambuesa fresca. La frambuesa es un fruto que posee un alto contenido de agua. El agua permite englobar en solución otras sustancias, como azúcares, taninos, pigmentos, sales minerales y ácidos. El porcentaje medio de agua es 87%, variando según el estado de desarrollo y según las variedades. De los sólidos remanentes el 9% son solubles y el resto insolubles. Las pectinas constituyen el 0,1-1% de los sólidos solubles, pero esta cantidad disminuye con la madurez debido al proceso de hidrólisis. De los sólidos solubles, la mayoría son azúcares, principalmente glucosa, fructosa y, en menor medida, sacarosa, los cuales constituyen la mayor cantidad de componentes solubles del jugo. Una frambuesa madura típica contiene 5-6% de azúcar. El segundo sólido soluble más abundante es el ácido cítrico. Las frambuesas contienen muy poca cantidad de ácido málico, y trazas de al menos 10 variedades de otros ácidos. La cantidad de ácido en la fruta aumenta en el desarrollo temprano, y disminuye con la maduración de la fruta.

El balance entre los azúcares y el ácido es importante para la aceptación de los consumidores. La proporción azúcar/ácido en la frambuesa es aproximadamente 1. Un fruto con baja proporción azúcar/ácido tendrá un sabor agrio, mientras que uno cuya proporción sea alta tendrá un sabor dulce. Con respecto a la acidez, el pH típico del fruto oscila entre 3,0 y 3,5. Los frutos que crecen en ambientes cálidos (temperaturas de 25°C) y secos son más dulces, menos ácidos, más aromáticos, y más coloreados. En cambio, climas más calurosos (temperaturas mayores a 30°C) reducirán el aroma del fruto, mientras que ambientes más húmedos reducirán el contenido de azúcar.

Las frambuesas también poseen una gran cantidad de componentes volátiles, como alcohol, ácidos, ésteres, aldehídos y cetonas, aunque la mayoría están presentes en concentraciones menores a 10 ppm y se encuentran debajo del umbral de percepción del olfato humano.

**Tabla I.1-1.** Composición nutricional de la frambuesa fresca (100 g de base comestible)

<b>NUTRIENTES</b>	<b>FRAMBUESAS (100 g)</b>
Proteínas (g)	0,91
Lípidos (g)	0,55
Carbohidratos (g)	11,57
Agua (g)	87
Fibra total (g)	6,8
Ca (mg)	22
Fe (mg)	0,57
Mg (mg)	18
P (mg)	12
K (mg)	152
Zn (mg)	0,46
Mn (mg)	1,013
Vitamina A, IU	130
Vitamina A, RE	13
Vitamina E (mg)	0,45
Vitamina C (mg)	25
Vitamina B1 y B2 (mg)	0,12

(Fuente: Bruzone, 2009)

Con respecto al contenido de polifenoles, los flavonoides (quercetina y kaempferol), ácidos fenólicos (ácido elágico y ácido gálico), taninos y antocianinas se incluyen dentro de este grupo. Según Mejía-Meza y col. (2012), la presencia de los polifenoles en las frambuesas exhibe un cierto potencial para inhibir la proliferación de células cancerígenas. Las propiedades antioxidantes de las frambuesas rojas están asociadas a su alto contenido de antocianinas, ácido elágico y compuestos derivados del ácido elágico y vitamina C. En esta fruta han sido reportados once tipos de antocianinas, siendo las más importantes las cianidin-3-sophorosido y cianidin-3-(2-glucosilrutinosido) (Mullen y col., 2002). Sin embargo, las cantidades de cada tipo de antocianina difieren en los diversos cultivares (Bobinaite y col., 2012). Wang y col. (2009) hicieron hincapié en la importancia de las antocianinas

presentes en frambuesas por ser agentes preventivos contra algunas enfermedades degenerativas.

En cuanto al ácido elálgico, es un compuesto que se ha estudiado en profundidad por exhibir una amplia gama de propiedades biológicas, tales como captación de radicales, contra el cáncer y por poseer actividades antivirales y antibacterianas (Nohynek y col., 2006; Ross y col., 2007; Goodwin y col., 2009). En los vegetales el ácido elálgico está presente como un compuesto libre, en forma glicosilada y/o acilada, o como elagitanino esterificado con glucosa. En las frambuesas, el ácido elálgico libre constituye sólo una pequeña parte del contenido de ácido elálgico total (Määttä-Riihinen y col., 2004). Los principales compuestos elagitaninos en las frambuesas son sanguiin H-6 y lambertianino C. Por otro lado, Beekwilder y col. (2005) han estudiado el contenido de compuestos antioxidantes en frambuesa roja mediante HPLC, informando que los elagitaninos pueden contribuir hasta el 60% de la capacidad antioxidante total en frutos de frambuesa madura. En consecuencia, se puede suponer que una introducción de las frambuesas y sus productos derivados en la dieta humana podría contribuir a consumir cantidades significativas de ácido elálgico (Bobinaite y col., 2012).

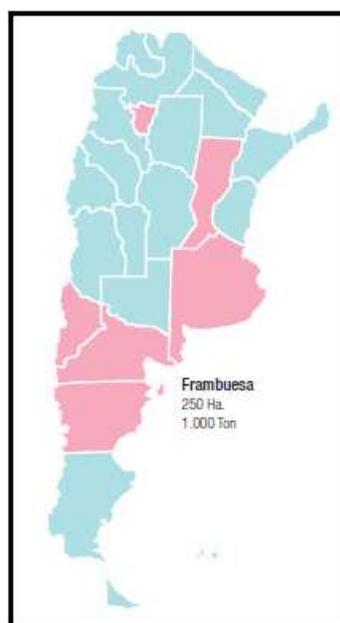
El contenido de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante en los berries depende de muchos factores, como las condiciones de cultivo, la maduración y el tiempo y las condiciones de almacenamiento. Por ejemplo, las condiciones del medio ambiente influyen significativamente en la concentración de quercetina en las frambuesas rojas (Anttonen y Karjalainen, 2005). Durante la maduración de la frambuesa se ha observado un aumento en el nivel de algunos compuestos antioxidantes como las antocianinas, mientras que se ha observado una disminución de los niveles de elagitaninos y proantocianidinas (Beekwilder y col., 2005). Se ha registrado también una reducción en el contenido total de ácido elálgico en las frambuesas rojas y moras congeladas durante el almacenamiento (Türkben y col., 2010).

### I.1.2. IMPORTANCIA MUNDIAL, NACIONAL Y REGIONAL DE LA FRAMBUESA

#### I.1.2.1. *Distribución, superficie y volumen*

Según datos entregados por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), entre los años 2007 y 2013 la superficie cultivada con frambuesas creció  $\approx 8\%$ , alcanzando  $\approx 112.000$  hectáreas. De ellas, el 22% se encuentra en Rusia, seguida por Polonia y Serbia. Según la misma fuente citada anteriormente, la producción mundial de frambuesas promedia las 412.000 toneladas y se concentra principalmente en los países de Europa del Este (aproximadamente 70% del total global). Estados Unidos consume el 20% de la oferta mundial de frambuesa fresca, Austria y Alemania absorben cada uno el 15%, mientras que por Países Bajos ingresa el 10% del total (Bruzzone, 2009; Benitez, 2013). El pronóstico para los próximos cinco años (2014 – 2019) es que se duplicará la producción de frambuesas, pues la demanda de berries en el mundo ha crecido exponencialmente, a consecuencia de que los países desarrollados del hemisferio norte aumentaron su consumo, en función de las excelentes cualidades nutricionales de estas frutas (FAO, 2014).

En nuestro país, entre las principales zonas productoras de frambuesas se destacan: la Comarca Andina del Paralelo 42°, el Alto Valle de Río Negro y Neuquén, la provincia de Buenos Aires, Santa Fe y Tucumán. La primera aporta el 45% de la producción nacional y abarca las localidades de El Bolsón (sudoeste de Río Negro), El Hoyo, Epuyen y Lago Puelo (noroeste de Chubut) (**Figura I.1-5**).



**Figura I.1-5.** Regiones productoras de frambuesas en Argentina.

Las frambuesas cultivadas en la Patagonia Argentina se ven favorecidas por las condiciones climáticas de la región. En Argentina, específicamente entre el Alto Valle del Río Negro y Neuquén existen entre 500 y 800 hectáreas donde se cultivan moras y frambuesas, las cuales abastecen el mercado interno. Las principales variedades son Heritage y Autumn Bliss. El Alto Valle de Río Negro y Neuquén produce el 35% de la frambuesa total. Esta región se está transformando en una importante cuenca para el cultivo de frambuesa que se vislumbra como una interesante alternativa a la clásica producción de frutas de pepita. La provincia de Buenos Aires aporta el 20% de la producción nacional. En la región Comarca Andina se presentan ventajas comparativas para el cultivo de frambuesa. Actualmente, funcionan en la región 20 industrias transformadoras, dos de las cuales certifican su producción como orgánica (Bruzzone, 2012).

### *I.1.2.2. Destino comercial de la fruta*

El 90% de la producción mundial de frambuesas se congela con destino industrial, principalmente para la elaboración de jugos concentrados aunque también se utiliza para la pastelería, helados, etc. El congelamiento del fruto puede ser en forma individual a través de dos sistemas: IF (Individually Frozen) e IQF (Individually Quick Frozen). En ambos casos, la fruta se almacena a  $-18^{\circ}\text{C}$ , pero en el IQF el tiempo de congelado es menor (se completa en 20 min.).

Las exportaciones de frambuesa fresca se realizan por avión debido a la perecibilidad del producto y las exportaciones de frambuesa congelada se realiza por vía marítima. Al igual que otros berries, las exportaciones de frambuesa se encuentran concentradas en pocos exportadores lo que indica gran poder de negociación por parte de estos últimos respecto de los productores. Los principales exportadores mundiales son EE.UU. y Polonia, que venden al exterior cada uno el 30% del total de la frambuesa fresca exportada. México aporta el 15% a la oferta mundial, en tanto España exporta el 7% del producto fresco. Chile es el quinto exportador mundial de frambuesa fresca con el 5% del total. Los principales importadores mundiales de frambuesa son Alemania y Austria (Bruzzone, 2009; Gómez Riera y col., 2014).

Según los registros de exportaciones de frambuesa, Argentina tiene una muy baja participación en el contexto mundial, pero el sector adquirió competitividad a partir del año

2001, sumándose además una importante sustitución de las importaciones. Sólo el 14% de la producción nacional de frambuesa se exporta, casi exclusivamente como producto congelado. Con la salida de la convertibilidad (2001), la producción argentina de frambuesa comenzó a sumar competitividad, cotizando en el exterior como fruta fresca de contraestación y fruta congelada. En Argentina, aún es escasa la experiencia en exportación de frambuesa fresca (Gómez Riera P. y col., 2014).

### I.1.3. INDUSTRIALIZACIÓN DE LA FRAMBUESA EN ARGENTINA

Del volumen de frambuesas comercializado en el mercado interno, el 80% se congela y es adquirido por la industria. El 20% restante se comercializa en fresco a través de supermercados, verdulerías especializadas, hoteles y restaurantes (Gómez Riera P. y col., 2014).

Las industrias argentinas establecen acuerdos de compra-venta con los productores nacionales y elaboran una variedad de productos con frambuesa tales como:

- a) Dulces, jaleas y confituras: se caracterizan por su alto contenido de fruta y se elaboran tanto con sacarosa (azúcar común), como con fructosa o con jugos concentrados de otras frutas.
- b) Conservas: también denominadas frutas al natural, se preparan con fruta y almíbar liviano de azúcar común, tanto las convencionales como las orgánicas.
- c) Licores y aguardientes: preparados con 100% de fruta.
- d) Jugos y jarabes.
- e) Otros: La frambuesa también es utilizada como ingrediente en la elaboración de salsas, golosinas, yogures, helados e infusiones.

## I.2. ALTERNATIVAS DE INDUSTRIALIZACIÓN

### I.2.1. PROCESOS TRADICIONALES DE DESHIDRATACIÓN

#### I.2.1.1. *Relevancia nutricional y comercial de las frutas deshidratadas*

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2014) informa periódicamente sobre la importancia de consumir frutas y hortalizas ya que algunos de los trastornos más comunes y debilitantes del mundo como defectos congénitos, retraso mental y del crecimiento, debilidad del sistema inmune, ceguera e incluso la muerte, se deben a una alimentación carente de vitaminas y minerales, comúnmente denominados micronutrientes. El consumo insuficiente de frutas y hortalizas es uno de los principales factores de carencia de estos nutrientes (Mataix-Verdú, 2002).

Aunque no existen estudios específicos sobre el consumo actual de frutas en Argentina, se estima que el consumo promedio diario es alrededor de 200 g, la mitad de la ingesta recomendada por la FAO/OMS (Piola y Mitidieri, 2008). A la vez, investigaciones realizadas por el Centro de estudios de nutrición infantil (CESNI) de nuestro país, indican que el 20% de los niños en edad escolar tienen sobrepeso y el 5% es obeso.

En este contexto, las frutas deshidratadas cobran relevancia, ya que son una gran fuente de fibra y, al igual que las frutas frescas, contienen un bajo valor de índice glucémico (cantidad de azúcar que aportan al organismo). Por ello, también pueden ser útiles para prevenir enfermedades metabólicas como obesidad o diabetes. También es importante su aporte en potasio, polifenoles, vitaminas y minerales. En este sentido, y como se discutió previamente, las frambuesas y otras berries ofrecen una amplia variedad de compuestos bioactivos de relevancia.

Hoy en día, muchas frutas deshidratados sirven de base para el desarrollo y formulación de nuevos productos, ya que estos al ser fuentes de vitaminas, minerales, fibra dietética y antioxidantes, son considerados como componentes o ingredientes de alimentos funcionales. Además otra ventaja que destaca a los alimentos deshidratados es su versatilidad en cuanto a que su incorporación en productos lácteos (leche, postres, yogurt, helados), galletas, pasteles, sopas instantáneas y en platos preparados, resulta fácil, práctica y conveniente (Vega y Lemus, 2006).

### 1.2.1.2. *Métodos de deshidratación*

La deshidratación es una técnica de conservación en la cual se elimina parte del agua del alimento para prolongar su vida útil, evitando o disminuyendo el crecimiento de microorganismos perjudiciales, así como el avance de ciertas reacciones químicas y de

cambios en el estado físico durante el almacenamiento. Además de la conservación del alimento, este proceso se utiliza para reducir el costo o dificultad en el embalaje, manejo, almacenamiento y transporte, contribuyendo a la reducción de peso y volumen del producto (Lewicki y Jakubczyk, 2004; Vega y Lemus, 2006; Araya-Farías y Ratti, 2009).

La particularidad de extraer agua afecta principalmente la actividad acuosa del alimento, siendo ésta una medida indirecta del agua disponible en un producto para participar en diferentes reacciones de deterioro y en el crecimiento microbiano.

Sin embargo, durante el proceso de deshidratación se producen cambios importantes en los atributos de calidad de los alimentos. La magnitud de dichos cambios depende de las características del material (datos físicos, humedad, temperatura máxima que puede soportar), de las etapas de procesado previas a la deshidratación y del proceso de deshidratación utilizado (Perera, 2005; Sablani, 2006). Se ha comprobado que en materiales sensibles al calor, como las frutas y los vegetales, el efecto de las variables operativas utilizadas sobre la calidad del producto, fundamentalmente la retención de nutrientes, color y textura, es un factor crítico en la selección del método de secado más adecuado (Torregiani y col., 1998; Aguado-Alonso, 2002; Marques y col., 2006).

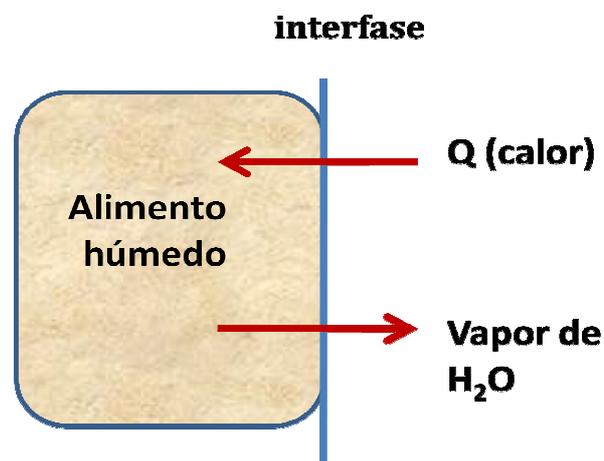
Además, para una adecuada evaluación y selección de los equipos a utilizar se requiere de un conocimiento completo de los fenómenos fisicoquímicos asociados a la deshidratación de alimentos. Dicha información requerida comprende elementos indispensables como la actividad de agua, mecanismos y teoría de deshidratación, la temperatura de transición vítrea, junto con los cambios físicos y químicos.

En los últimos años se han estudiado una gran variedad de métodos de deshidratación, haciendo hincapié en la calidad de los productos obtenidos (Vega-Galvez y col., 2012). Como todo método de conservación, debe emplearse de tal modo que la pérdida de calidad sea la mínima posible.

### *Secado por convección*

El secado por convección o secado por corriente de aire constituye el método de deshidratación más ampliamente utilizado. Comprende la eliminación del contenido de agua mediante la exposición del producto a calor artificial (aire previamente calentado, superficies calientes, etc.) o natural (secaderos solares).

Durante este método de deshidratación tiene lugar un transporte simultáneo de calor y materia. En los secaderos convectivos el calor se transfiere al alimento mediante una corriente de aire caliente que además de transmitir el calor necesario para la evaporación del agua, es también el agente transportador del vapor de agua que se elimina del alimento (Fito y col., 2001). La transmisión de calor tiene lugar en el interior del alimento y está relacionada con el gradiente de temperatura existente entre su superficie y la correspondiente a la superficie del agua en el interior del alimento. Si se suministra al agua suficiente energía para su evaporación, el vapor producido se transportará desde la superficie de la capa húmeda en el interior del producto hacia la superficie de éste. El gradiente de presión de vapor existente entre la superficie del agua en el interior y en el aire exterior al alimento, es el que provoca la difusión del vapor de agua hacia la superficie de éste. Por consiguiente el gradiente de temperatura es contrario al gradiente de humedad (**Figura I.2-1**). Existen diversos mecanismos que están involucrados en el movimiento de agua durante la deshidratación, como por ejemplo los movimientos de agua bajo fuerzas de capilaridad, difusión del líquido debido a gradientes de concentración, difusión superficial, flujo debido a gradientes de presión, entre otros (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995).



**Figura I.2-1.** Esquema del proceso de transferencia de calor y materia durante el secado.

El secado por convección es frecuentemente un proceso lento, que requiere altas temperaturas externas para generar las diferencias de concentración requeridas (Fito y col., 2001). Como consecuencia, los mecanismos de transferencia de calor y de materia durante el proceso dependerán de variables inherentes al aire de secado (temperatura, velocidad

másica, humedad, características del flujo, etc.) y al producto (humedad, forma, estructura, etc.).

Aún con el desarrollo de nuevas técnicas de secado (al vacío, en microondas, etc.), muchos vegetales seguirán siendo procesados por el método tradicional de corriente de aire por ser esta una operación simple y más económica.

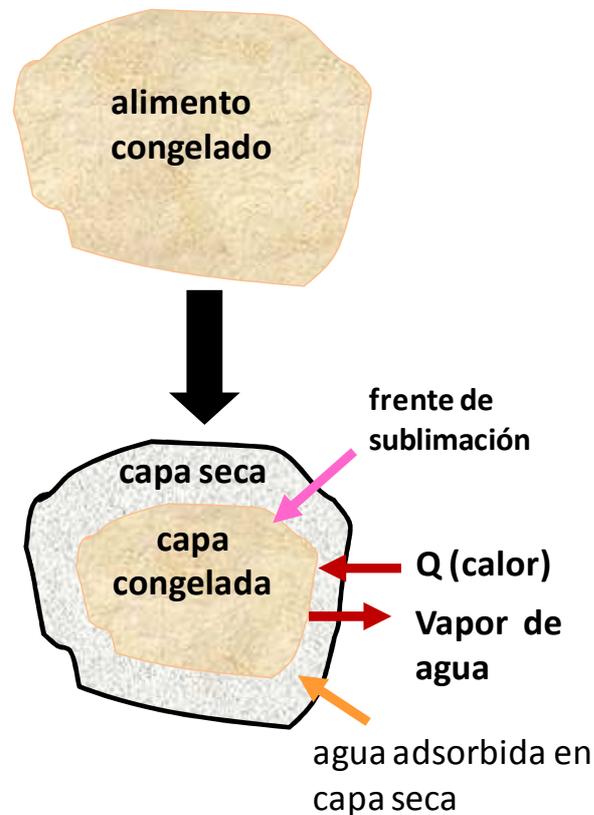
Las reacciones más comunes que afectan las propiedades físicas, químicas y biológicas de los alimentos durante la deshidratación son: pardeamiento enzimático y no enzimático, fenómenos físicos (cambios geométricos como contracción o encogimiento) que generan fenómenos estructurales (endurecimiento, textura leñosa o cambios en la viscosidad), cambios de color y apariencia y destrucción de nutrientes, aroma y sabor.

### *Liofilización*

La liofilización, también llamada criodeshidratación o secado en estado congelado, consiste en un proceso de secado de materiales previamente congelados por medio de sublimación, a muy bajas temperaturas y bajo vacío. Básicamente es un proceso de transferencia de calor y de masa simultáneo, en el cual el calor es proporcionado a la materia prima congelada y el vapor de agua es retirado continuamente (Koroishi, 2005).

Este proceso consiste en el congelado previo del producto y luego el hielo se retira aplicando calor en condiciones de vacío. De esta forma el hielo sublima evitando el paso por la fase líquida (esto constituye lo que se conoce como secado primario). Durante esta etapa el hielo retrocede en el alimento mientras tiene lugar la deshidratación (**Figura I.2-2**). El calor debe ser transferido desde la superficie del alimento (punto seco) hacia este frente de hielo para promover la sublimación y el vapor de agua debe ser eliminado a través del producto seco. Dependiendo de la fuente de calor, la transferencia de calor puede darse a través de la capa congelada o a través de la capa seca o a través de ambas. La última etapa del proceso de liofilización, o desecación secundaria del producto, ocurre por medio de desorción. Esta consiste en evaporar el agua no congelable, aquella que interactúa fuertemente con los sólidos y que no ha congelado, logrando que el porcentaje de humedad final sea muy reducida. Como en este punto no existe agua libre, la temperatura de las bandejas puede subir sin riesgo de que se produzca fusión. Sin embargo, en esta etapa la presión disminuye al mínimo, por lo que se realiza a la máxima capacidad de vacío que pueda alcanzar el

equipo. Es importante, finalmente, controlar el contenido final de agua del producto de manera que se corresponda con el exigido para garantizar su estabilidad (Parzanese, 2011).



**Figura 1.2-2.** Esquema del proceso de transferencia de calor y materia durante la liofilización.

Al finalizar el proceso de liofilización, en general el alimento se convierte en una estructura rígida, de textura crujiente, que conserva la forma y el volumen pero con peso reducido, preservando sus características nutritivas y organolépticas. Al rehidratarlo se recuperarán la textura, el aroma y el sabor original.

Esta técnica presenta una serie de ventajas en relación a otros métodos de secado, tales como la obtención de un producto de alta calidad con excelentes condiciones de rehidratación, retención de aromas (entre 90-100%), pigmentos y vitaminas (80-90%). Las sustancias volátiles o termosensibles de los materiales no se ven afectadas por este proceso, ya que se trabaja a temperaturas y presiones reducidas. Además se obtiene un alimento con mayor porosidad y sin daño térmico ya que no se alteran los aspectos fisicoquímicos del producto. Por medio de la liofilización se puede extraer más del 95% del agua contenida en un alimento, lo que se traduce en un gran beneficio con relación al costo del transporte, ya

que permite cargar mayor cantidad de mercadería sin necesidad de cadena de frío debido a que se logra un producto más estable microbiológicamente (Márquez y Freire, 2005). Es por estas razones que la liofilización constituye un efectivo sistema de preservación de material biológico como células, enzimas, vacunas, virus, levaduras, sueros, algas, frutas, vegetales y alimentos en general.

Hay una diferencia significativa en el tiempo que se mantienen los atributos de calidad adecuados en las frutas deshidratadas por secado convectivo en comparación con aquellas liofilizadas. En general, las frutas secadas por aire caliente presentan cambios de gusto y sabor, pudiendo conservarse durante un período menor de un año. Por otro lado, las frutas liofilizadas se pueden almacenar fácilmente durante varios años, suponiendo que el fruto está almacenado en un recipiente que es hermético y libre de humedad. La textura de la fruta también es a menudo diferente. La fruta que ha sido deshidratada por secado tiene una textura más flexible, mientras que las liofilizadas llegan a ser más crujientes (Ratti, 2001).

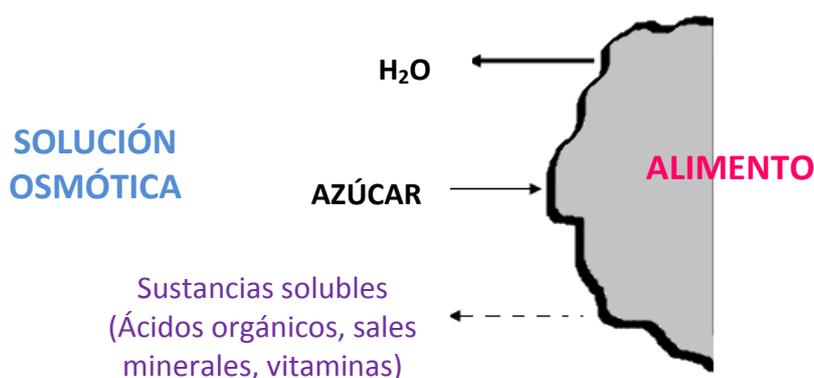
Aunque el secado por corriente de aire caliente es el método de deshidratación más comúnmente utilizado, la liofilización es la técnica con la cual se obtienen los alimentos deshidratados de mayor calidad (Khalloufi y Ratti, 2003). Sin embargo, tiene una aplicación limitada porque las velocidades de secado obtenidas son lentas y el equipo requerido es costoso (King y Clark, 1968). Las bajas velocidades de secado se deben a que las fuerzas impulsoras para la transferencia calor y de materia que se establecen son pequeñas, lo que implica un tiempo de secado mucho más largo en comparación con el secado tradicional.

### *Deshidratación osmótica*

La deshidratación osmótica (DO) es un proceso que ha sido muy estudiado durante los últimos años. Está basado en un fenómeno natural y no destructivo de ósmosis a través de las membranas celulares o la piel de productos frutihortícolas (Torreggiani, 1993). Esta técnica permite reducir el contenido de humedad en frutas hasta un 50 - 60% en base húmeda e incrementa el contenido de sólidos solubles. Este proceso puede utilizarse como única operación para obtener varios tipos de productos, tales como “productos de alta humedad” o “productos de humedad intermedia”. También puede ser utilizado como tratamiento previo a procesos tradicionales de deshidratación. Mediante esta técnica es

posible obtener un producto final de buena calidad organoléptica provocando mínimos daños por calor y menor decoloración de las frutas, incrementando la retención de volátiles y pigmentos, mejorando la calidad textural de los productos rehidratados y reduciendo la carga de agua en los procesos de conservación subsiguientes (Le Maguer y Yao, 1995; Chiralt y Talens, 2005; Rahman y Mujumdar, 2007; Azuara y col., 2009; Castello y col., 2010; Sagar y Kumar, 2010; Oliver y col., 2012; Nieto y col., 2013). Como en los procesos de DO normalmente no se utilizan temperaturas elevadas, no se producen cambios de fase del agua y se reducen al mínimo los cambios en los atributos sensoriales (Moraga y col., 2006; Chottamom y col., 2012; Kucner y col., 2012).

Este proceso de deshidratación consiste en sumergir el alimento sólido entero, o en piezas, en soluciones acuosas de azúcar o sal de alta presión osmótica. Dicha técnica provoca al menos dos flujos principales simultáneos en contra corriente (**Figura I.2-3**): un importante flujo de agua del alimento hacia la solución, y simultáneamente una transferencia de solutos desde la solución hacia el alimento, los cuales son debidos a los gradientes de potencial químico del agua y de los solutos a un lado y otro de las membranas de las células que forman el tejido del producto (Torreggiani, 1993).



**Figura I.2-3.** Esquema de los procesos de transferencia de masa durante la deshidratación osmótica (Bonazzi y col., 1996).

En aplicaciones industriales se suele colocar la fruta en contacto con soluciones muy concentradas de azúcares durante tiempos cortos sin esperar que la fruta llegue al equilibrio con la solución (Chirife, 1982).

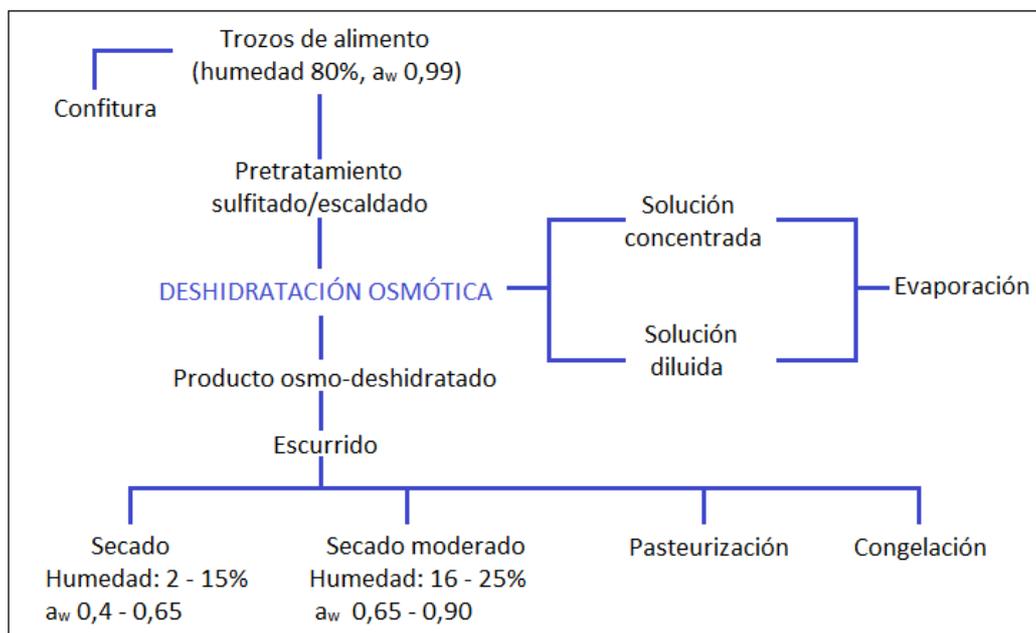
Se han propuesto varios nombres para este proceso tales como “deshidratación osmótica”, “impregnación con solutos”, así como también “infusión con azúcares”. El empleo de un procedimiento como este permite generar nuevas opciones para obtener estabilidad en el almacenamiento de productos frescos. Esta técnica ha recibido una creciente atención en el campo de los procesos de conservación de frutas, no sólo porque es posible mejorar ciertos atributos de calidad, sino también porque puede lograrse una deshidratación parcial de los alimentos con poco gasto energético (Krokida y col., 2001; Torregiani y Bertolo, 2001; Osorio y col., 2007; Sosa y col., 2012; Yadav y Singh, 2012). Junto con la pérdida de agua, los azúcares utilizados como agentes osmóticos también son transportados al interior de la fruta. Por otro lado, algunos compuestos volátiles, precursores de aromas, nutrientes y también pigmentos se transfieren desde la fruta a los jarabes osmóticos. Por lo tanto, es posible sugerir que los jarabes osmóticos pueden ser utilizados con éxito en conjunto con la fruta deshidratada o utilizarlos como aditivos naturales a otros productos (Torregiani y col., 1993; Osorio y col., 2007; Germer y col., 2012).

La absorción de azúcar durante la deshidratación osmótica de la fruta puede modificar la composición (relación de azúcar / ácido) y el sabor del producto final deshidratado. Este efecto llamado "confitado" es a veces deseable, ya que mejora el sabor y la aceptabilidad del producto final. Sin embargo, en la mayoría de los casos, una amplia absorción de solutos es indeseable debido a su impacto negativo sobre el perfil nutricional de las frutas osmotizadas (Azuara y Beristain, 2002). Debido a que este proceso puede llevarse a cabo a temperaturas moderadas (30-50°C), situación en la que el tejido vegetal se encuentra aún vivo, su aplicación en estas condiciones puede considerarse como “procesamiento mínimo de frutas”. El producto pierde agua sin ningún cambio de fase, lo que implica una preservación de las estructuras celulares (Raoult-Wack, 1994). Además, es una técnica que ofrece la posibilidad de introducir una cantidad deseada de otros solutos de interés sensorial, como por ejemplo, agentes antipardeantes, antimicrobianos o mejoradores de la textura.

Muchos autores han estudiado la aplicación de este proceso y las variables que tienen mayor influencia como el tipo de agente osmótico empleado y su concentración, la temperatura, la agitación de la solución, la relación en volumen de solución/alimento, la superficie específica del alimento, el tiempo de inmersión y la aplicación de bajas presiones

en el sistema (Torregiani, 1993; Marcotte, 1988; Qi, 1989). Sin embargo, la aplicación industrial se ha visto limitada debido a la existencia de pocos estudios en los que se hayan analizado los mecanismos que controlan los flujos másicos simultáneos en contracorriente (Spiazzi y Mascheroni, 1997). Éstos pueden ser descritos principalmente como osmótico, difusional y mecanismo de penetración hidrodinámico (HDM) (Fito, 1994). Sin embargo, otros mecanismos de transporte específicos pueden tener lugar, especialmente en el intervalo de temperaturas en el que el tejido se encuentra todavía vivo (Yamaki y Ino, 1992). En general, en cualquier tipo de estructura, la contribución relativa de los diferentes mecanismos que pueden actuar al mismo tiempo dependerá tanto de la naturaleza del producto como de las condiciones operativas.

El creciente interés por alimentos de aspecto fresco ha hecho que la deshidratación osmótica, ya sea utilizada como operación unitaria o como pretratamiento, sea una opción interesante para la conservación de frutas, particularmente en berries. La aplicación potencial de la deshidratación osmótica puede observarse en la **Figura I.2-4**.



**Figura I.2-4.** Aplicaciones de la DO en la industria alimentaria (Chirife, 1982).

### *Antecedentes en berries*

Los berries son frutos muy delicados, conocidos por ser muy lábiles y tener una vida de postcosecha corta debido a su alta tasa de respiración, pérdida de firmeza y frescura y la susceptibilidad a la luz (Haffner y col., 2002; Mejia-Meza y col., 2010; Yousefi y col., 2014). Para consumo en fresco tienden a estar disponibles sólo por una temporada y aunque el principal destino es el congelado, estas frutas tienen aplicaciones limitadas. Las industrias demandan frutas congeladas para jugos o purés concentrados, mermeladas, conservas, productos lácteos o productos de panadería (Duel y Plotto, 2004). Por lo tanto existe una gran necesidad de alternativas de almacenamiento y métodos de procesamiento que permitan extender la vida útil de estas frutas, preservando al mismo tiempo las características de calidad de la fruta fresca original.

Si bien la bibliografía sobre procesamiento de berries ha sido muy prolífica en los últimos años, no son demasiados los trabajos que incluyan estudios comparativos de distintos métodos de deshidratación. La bibliografía existente (Yang y col., 1987; Ohaco y col., 2001; Ochoa y col., 2002; Doymaz, 2004, 2007 y 2008; Ochoa y col., 2006; Shi y col., 2008; Mabellini y col., 2010; Doymaz e Ismail, 2011; Oikonomopoulou y col., 2011) se limita en general a determinar las curvas de secado convectivo en determinadas condiciones experimentales y con la utilización de algunos pretratamientos destinados fundamentalmente a permeabilizar la cutícula, pero no permiten definir el proceso más adecuado a cada matriz vegetal. Hay muy pocos antecedentes sobre la utilización de procesos deshidratación osmótica, liofilización o métodos combinados para obtener frutas deshidratadas de mejor calidad.

Yang y Atallah (1995) compararon distintos métodos de deshidratación (liofilización, secado por corriente de aire, horno de vacío y microondas/secado convectivo) sobre la calidad de arándanos, registrando una mayor retención de vitamina C y de sólidos solubles y una mayor capacidad de rehidratación posterior en los arándanos liofilizados. El trabajo publicado por Michalczyk y col. (2009) tuvo como objetivo analizar el efecto de procesos de secado convectivo y liofilización sobre frambuesa, frutilla y arándano desde el punto de vista del contenido de antocianinas y polifenoles así como de sus propiedades antioxidantes. Como era de esperar la liofilización retuvo mejor las propiedades del material fresco que el secado en corriente de aire, en los tres tipos de fruta, aún luego del almacenamiento. Un aporte importante de este trabajo es haber incluido la evaluación de los compuestos

bioactivos no sólo luego de los tratamientos, sino también durante el almacenamiento, durante el cual pueden volverse inestables con el consecuente deterioro de la calidad inicial.

Se han reportado estudios de deshidratación osmótica utilizada como pretratamiento en frambuesas (Borquez y col., 2010) y en diversas frutas como frutillas (Bruijn y Bórquez, 2014), arándanos (Shi y col. 2008; Kucner y col., 2012; Ketata y col., 2013) y mulberry (Chottamom y col., 2012). Entre estos trabajos, resulta interesante el estudio realizado por Bórquez y col. (2010) quienes estudiaron la deshidratación de frambuesas mediante secado por microondas a vacío incluyendo un pretratamiento de deshidratación osmótica en soluciones de sacarosa a vacío y a presión atmosférica lográndose una disminución de la humedad de casi el 50 %, reduciéndose considerablemente los tiempos de secado final del producto. Es de destacar en este trabajo la inclusión y modelado de la etapa previa de deshidratación osmótica, no sólo con el objeto de aumentar la velocidad de secado posterior sino también como método para obtener un producto deshidratado de óptima calidad. Con el mismo objetivo Shi y col. (2008) evaluaron la calidad final de arándanos deshidratados mediante secado por aire caliente y por radiación infrarroja (IR), incluyendo una etapa previa de infusión con azúcares evaluando el color superficial, la textura y la microestructura. El tratamiento combinado de secado IR con deshidratación osmótica produjo un producto menos azulado y de textura más firme con una mayor eficiencia de secado en comparación con el secado por aire caliente.

Además de ser utilizada como pretratamiento, la deshidratación osmótica se ha estudiado también como operación unitaria para el procesamiento de frutos como frutillas (Castello y col., 2010; Nuñez-Mancilla y col., 2013) y arándanos (Giovanelli y col., 2013). Otros aspectos que han sido poco estudiados hasta el momento corresponden al estudio de las condiciones óptimas de conservación de frutas liofilizadas y deshidratadas en función de los cambios observados por calorimetría diferencial de barrido y por  $^1\text{H}$ -RMN (Cierzynska y Lenart, 2010; Khalloufi y Ratti, 2003; Michalczyk y col., 2009).

De acuerdo a la información analizada en los trabajos citados, es posible afirmar que el secado convectivo como único tratamiento de deshidratación en berries es difícilmente aceptable. La evaporación de agua no puede ser acelerada por el aumento de la temperatura del aire de secado debido a que tanto la textura como los compuestos bioactivos y los pigmentos responsables del color típico (antocianinas) son muy sensibles al calor. En este sentido la utilización del proceso de DO, ya sea como operación unitaria o

como parte de una tecnología combinada de procesamiento, puede ser particularmente ventajoso. No solamente es posible lograr una mayor eficiencia energética sino también una reducción significativa de la humedad de la fruta sin someterla durante tiempos largos a altas temperaturas, con potencial reducción del deterioro. En el caso particular de las frambuesa que es un fruto extremadamente frágil, la aplicación de esta tecnología constituye una opción interesante que permitiría obtener nuevos productos deshidratados o de humedad intermedia, pero con características organolépticas y nutricionales más similares a la frambuesa fresca.

### I.2.2. TECNOLOGÍAS COMBINADAS DE PROCESAMIENTO MÍNIMO

El concepto de “procesamiento mínimo”, ha ido evolucionando a lo largo del tiempo y actualmente incluye un amplio rango de métodos y tecnologías que pueden utilizarse o bien para preservar productos de corta vida útil minimizando los cambios en sus características de “frescura”, o para mejorar la calidad de productos de larga vida útil, es decir, en ambos casos implica realizar el menor tratamiento posible (Alzamora y Salvatori, 2006). En este trabajo se hace uso del concepto en esta segunda acepción, esto es, se busca reducir la severidad de procesos tradicionales de deshidratación por medios que conserven al máximo la integridad del material fresco original, sin disminuir su estabilidad microbiológica. Esto se puede lograr mediante la utilización de la técnica de infusión con azúcares (o deshidratación osmótica) como etapa fundamental dentro de tecnologías combinadas que incluyen dos etapas: infusión con azúcares y posterior secado convectivo o liofilización.

La etapa de infusión con azúcares permite por otro lado contar con un producto de “alta humedad” o de “humedad intermedia”. En este caso la etapa constituye en sí misma una tecnología combinada de procesamiento mínimo ya que incluye una combinación de factores de conservación que permite extender la vida útil de la fruta pudiendo ser estables a temperatura ambiente. La combinación de los factores de conservación permite en este caso reducir la intensidad de los mismos, manteniendo las propiedades organolépticas en el producto final. Si bien se suele utilizar la combinación más adecuada de factores que aseguren la estabilidad microbiológica durante tiempos prolongados, se ha observado que la vida útil de estos productos suele estar más limitada por la estabilidad fisicoquímica

(Alzamora y col., 1993; Alzamora y Salvatori, 2006). Según Palou y col., (2000), estos productos deben mantener las características de frescura y a su vez deben proveer una vida útil conveniente, asegurando un nivel apropiado de inocuidad y de valor nutricional. La técnica de infusión con azúcares para obtener frutas de alta humedad o de humedad intermedia, son muy simples y permiten el control de la  $a_w$  por deshidratación osmótica y del pH por la adición de ácidos; la incorporación de otros agentes de conservación actúan como antimicrobianos y como inhibidores de la actividad enzimática y el pardeamiento no enzimático. Los alimentos formulados bajo este concepto (efecto barrera) son más estables que los alimentos frescos sin refrigeración y sin la pérdida de la característica de frescura (Alzamora y col., 1996; Alzamora y col., 2000; Leistner, 2000; Welti-Chanes y col., 2000; Alzamora y Salvatori, 2006). Un nivel de acidez más alta en el fruto sería una alternativa a la utilización de un tratamiento térmico en las tecnologías combinadas en frutas delicadas como la frambuesa, manteniendo al mismo tiempo el sabor ácido característico de la fruta después de la ósmosis (Yadav y Singh, 2012). Una reducción del pH inhibe o reduce el pardeamiento enzimático y el crecimiento bacteriano y mejora la acción de los antimicrobianos (Alzamora y col., 1993; Alzamora y Salvatori, 2006). Si estos productos se someten luego a un proceso de deshidratación posterior como secado o liofilización es posible obtener productos deshidratados de características de calidad mejorada.

Estas tecnologías son energéticamente eficientes (independientes de la cadena de frío), no requieren equipo sofisticado (si se utiliza secado convectivo), son adecuadas para efectuar el procesamiento en los lugares de cosecha y permiten una mayor retención de los atributos de calidad de la materia prima. En el caso de los productos frutícolas deshidratados se obtienen materiales con un procesamiento mayor pero con atributos (por ejemplo color, sabor, aroma, textura y nutrientes) de alta calidad. Además ayudan a superar los picos estacionales de producción y a reducir las pérdidas postcosecha.

Sin embargo, es importante tener en cuenta que, aunque la combinación de factores tales como  $a_w$  y pH y la incorporación de aditivos en la conservación de frutas juegan un papel crucial en la mejora de la vida útil de los productos frescos y procesados, estos aditivos pueden afectar las características sensoriales de algunas frutas, particularmente aquellas con pigmentos rojos que pueden cambiar su estructura de acuerdo con el medio en el que se encuentran. Dado que el color es un parámetro de calidad muy importante en frutos rojos, en este trabajo se hace especial hincapié en este parámetro, ya que ha ganado la

atención de los científicos de alimentos y en la industria debido a su influencia en la aceptación de los consumidores.

### **I.3. IMPACTO DEL PROCESAMIENTO SOBRE ATRIBUTOS DE CALIDAD**

En esta sección se analizan algunos atributos de los alimentos que se pueden afectar durante el procesamiento de deshidratación osmótica, secado en corriente de aire y liofilización, con consecuencias sobre la calidad sensorial, funcional y estructural, y sobre la estabilidad de los productos en el almacenamiento.

#### **I.3.1. COLOR**

El color en los alimentos es generalmente la primera sensación que se percibe, y es una característica importante asociada a la calidad de los mismos, que frecuentemente determina la aceptación o rechazo por parte del consumidor (León y col., 2006).

Los factores responsables del color se pueden agrupar en 3 grandes grupos: la presencia de pigmentos naturales, la generación de pigmentos por reacciones de pardeamiento y la adición de pigmentos sintéticos (Hutchings, 1994). Los pigmentos naturales constituyen componentes clave en los alimentos, a pesar de su baja concentración en los mismos.

Los cambios de color en los alimentos afectan la apariencia, y pueden ser un indicador de la pérdida de propiedades nutricionales y funcionales (Wrolstad y col. 2005). Las frutas deshidratadas se consideran altamente estables, sin embargo, sufren importantes modificaciones en las características cromáticas durante los procesos de secado, humidificación y almacenamiento (Uddin y col., 2002). En la **Tabla I.3-1** se muestran los principales factores que aportan a los cambios de color durante el secado convectivo: el contenido de pigmentos, las reacciones de Maillard y el pardeamiento enzimático (Marty-Audouin y Rocha-Mier, 1999). Además, la temperatura de secado y el pH juegan un rol importante durante el procesamiento como se muestra en la **Tabla I.3-1**.

Para investigar la calidad del color de una manera sistemática es necesario medir no sólo el color superficial y la concentración de pigmentos, sino también la presencia de otros compuestos que pueden implicar tanto degradación como estabilización del color. El color

siempre ha sido un gran reto en los alimentos después de su transformación industrial, y muchos parámetros están implicados en su estabilidad (Bodelón y col., 2013).

**Tabla I.3-1.** Factores que contribuyen a cambios de color durante el secado<sup>(\*)</sup>

Componente	Compuestos	Efecto de la deshidratación
Pigmentos Naturales	Clorofila	Cambia del color verde al amarillo o rojo.
	Carotenoides	Oxidación de los pigmentos carotenoides.
	Antocianinas	Estable a bajos valores pH.
	Betalainas	Muy sensible al pH, se degradan a compuestos marrones a pH neutro.
Reacciones		
Maillard	Azúcares reductores, aminoácidos, proteínas	Formación de pigmentos de color marrón o negro, melanoidinas y otros compuestos aromáticos.
Pardeamiento o enzimático	Compuestos fenólicos	Transformación de compuestos fenólicos a polímeros de color marrón o negro.

<sup>(\*)</sup> Fuente: Hii y Law, 2010.

#### I.3.1.1. Color en frutos rojos

En los últimos años se ha intensificado el interés por el estudio de los pigmentos en berries, no sólo debido a su importancia en cuanto al color, sino también debido a su potente capacidad antioxidante, lo que ha sido asociada a beneficios para la salud (Benvenuti y col., 2004; Matchett y col., 2005; Sari y col., 2012).

Los cambios de color que se producen en los alimentos deshidratados son indicativos de la severidad de las condiciones de secado, y se relacionan con la composición de pigmentos, como ya se ha mencionado anteriormente. Algunos estudios han propuesto el uso de pretratamientos (químicos y no químicos) para conservar el color durante el secado de frutas (Sosa y col., 2012; Pirone y col., 2014). Sin embargo, cuando el pretratamiento implica la inmersión de la fruta en un medio líquido, algunos pigmentos pueden perderse por difusión al medio, con una pérdida significativa del color de la fruta (Osorio y col., 2007). Aunque se han realizado varias investigaciones sobre el efecto de la deshidratación en los niveles de antocianinas y en el desarrollo del color en algunos frutos como cerezas (Ocho y col., 2001; Pirone y col., 2014; Franceschinis y col., 2015) y frutillas (Wojdyło y col., 2009), el conocimiento disponible sobre los cambios de color en frutos rojos es aún limitado.

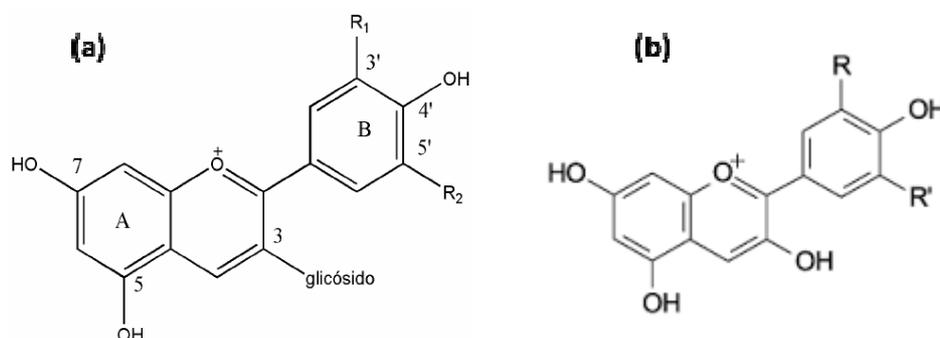
## I.3.1.1.1. Antocianinas

Los pigmentos antocianínicos se encuentran en la naturaleza, en algunos frutos que van del color rojo al azul como frambuesas, arándanos, cerezas, ciruelas o uvas. Estos pigmentos son los responsables de brindar color a una gran variedad de plantas (azul, violeta, magenta, rojo y naranja). Por tal motivo, las antocianinas son pigmentos naturales con un gran potencial de aplicación en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética, aunque su uso ha sido limitado debido a su relativa inestabilidad.

*Estructura de las antocianinas*

Los compuestos fenólicos comprenden un grupo muy grande de sustancias orgánicas. Un subgrupo son los flavonoides dentro de los cuales se encuentran las antocianinas.

Las antocianinas se encuentran en la naturaleza como glicósido, es decir que contienen unidos covalentemente carbohidratos como se observa en la **Figura I.3-1**, mientras que la antocianidina (denominada aglicona) contiene la misma estructura sin los carbohidratos unidos (Fennema, 1996).



**Figura I.3-1.** Estructura básica de la antocianina (a) y antocianidina (b) (Fennema, 1996).

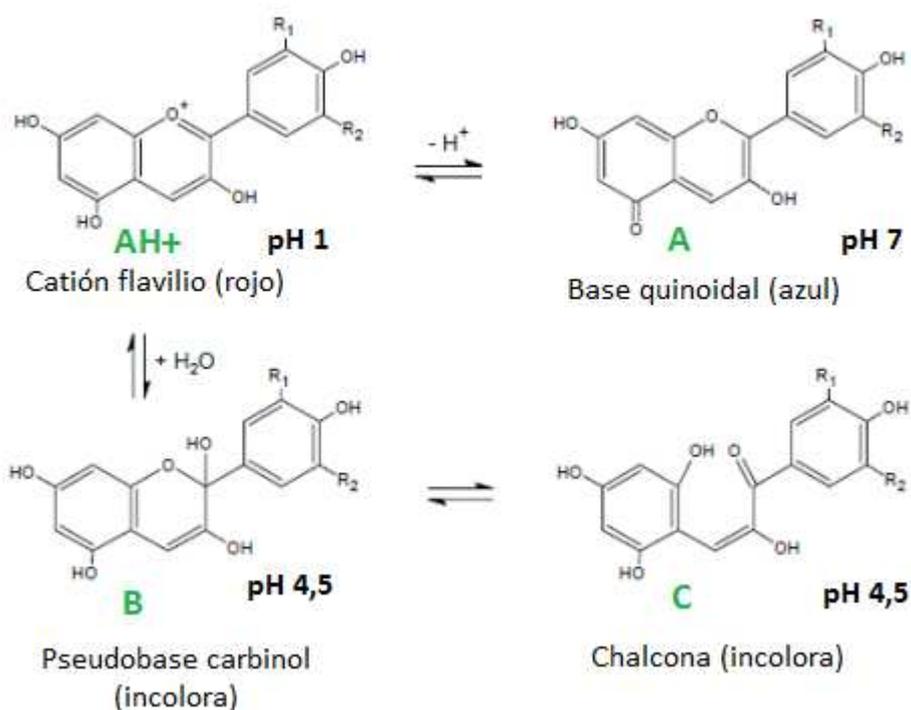
*Estabilidad de las antocianinas*

La estabilidad de las antocianinas monoméricas es muy variable dependiendo de su estructura y la composición del alimento que las contiene (Wrolstad, 2005; Delgado-Vargas, y Paredes-López, 2002). La degradación de las antocianinas se produce no sólo durante la extracción del tejido vegetal, sino también durante el procesado y almacenamiento de los

tejidos alimentarios. Tanto el tono del pigmento como su estabilidad se ven impactados de manera significativa por los sustituyentes en la aglicona. El aumento de la sustitución glucosídica, y, en particular, la acilación del azúcar con ácido cinámico, aumenta la estabilidad de estos pigmentos (Wroslstad, 2005).

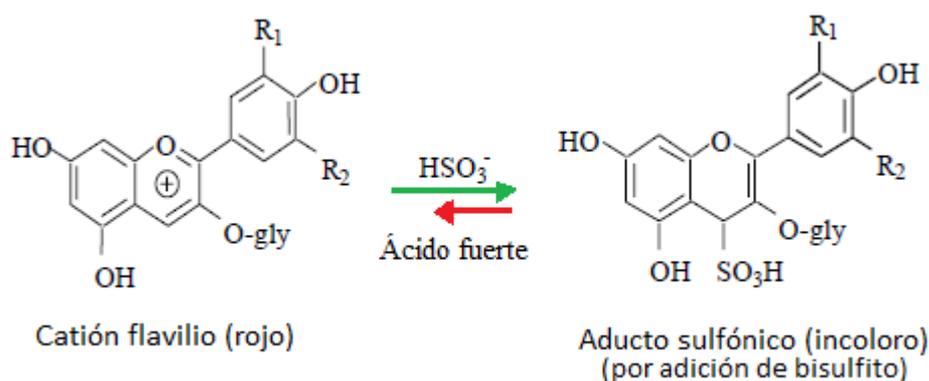
- Transformaciones estructurales

La mayor estabilidad de los pigmentos antociánicos ocurre en condiciones ácidas. Las antocianinas monoméricas se caracterizan por presentar un cambio reversible de color con el pH (Wroslstad, 2005). Se ha demostrado que las antocianinas relativamente simples son más estables en medio ácido que en un medio neutro o alcalino. En medio ácido la forma predominante es la del catión flavilio, el cual da el color rojo; a medida que el pH se eleva, las antocianinas se transforman en una base quinoidal de color azulado (**Figura I.3-2**).



**Figura I.3-2.** Transformación estructural de la antocianina con el pH (Fennema, 1996).

Otra propiedad característica de las antocianinas monoméricas es que al combinarse con bisulfito forman compuestos incoloros, denominados aductos sulfónicos incoloros (**Figura I.3-3**), pero esta reacción se puede revertir en un medio ácido (Wroslstad y col., 2005).



**Figura I.3-3.** Reacción de la antocianina monomérica con bisulfito (Wrolstad, 2005)

- Degradación de antocianinas

El mecanismo preciso para la degradación de antocianinas no se ha esclarecido totalmente. Se han sugerido diversas rutas de degradación. Una consiste en la transformación del catión flavilio a base quinoidal, luego en diversos intermediarios y finalmente en el derivado cumarinico (incoloro). Otra ruta comprende la transformación del catión flavilio en la base carbinol incolora, después en chalcona y finalmente en productos poliméricos pardos de degradación (Fennema, 1996).

Por otro lado, las enzimas polifenoloxidasas, peroxidasa y glicosidasas pueden degradar las antocianinas. Estas enzimas pueden ser nativas del tejido vegetal, o su fuente puede ser de contaminación (Wrolstad, Wightman, y Durst, 1994). Por otro lado, la presencia de ácido ascórbico acelera la degradación de las antocianinas (Skrede y col., 1992). La exposición a la luz promueve la destrucción del pigmento mientras que la reducción de la actividad acuosa mejora su estabilidad. Por tal motivo, las antocianinas en productos deshidratados pueden exhibir una estabilidad notable.

Con respecto a los factores que gobiernan la degradación de antocianinas y que están involucrados en los procesos de transformación utilizados en este trabajo, los principales son: el pH, la temperatura, la concentración de oxígeno y el contenido de azúcares y sus productos de degradación. A continuación se analiza el efecto de los distintos factores:

1) Efecto del pH

Cuando las antocianinas se encuentran en soluciones acuosas a valores de  $\text{pH} < 2$ , básicamente el 100% del pigmento se encuentra en su forma más estable de catión flavilio de color rojo intenso; a valores de pH más altos ocurre una pérdida del protón y adición de

agua en la posición 2, dando lugar a un equilibrio entre la pseudobase carbinol o hemiacetal y la forma chalcona, o de cadena abierta. Tanto el hemiacetal como la chalcona, son formas incoloras y bastante inestables. A valores de pH > 7 se presentan las formas quinoidales de color púrpura que se degradan rápidamente por oxidación con el aire (**Figura I.3-4**). Por lo tanto, en condiciones básicas fuertes se produce daño irreversible en el pigmento con la aparición de una chalcona de color amarillo pálido. Por todo lo expuesto, el uso práctico de las antocianinas como colorantes naturales se limita a alimentos ácidos con pH inferior a 3,5 (Francis, 1995; Hutchings, 1999).

Es importante aclarar, que las antocianinas que se encuentren polimerizadas y los pigmentos pardos, productos de la degradación de antocianinas, no exhiben un comportamiento reversible con el pH, por lo tanto no exhiben cambio de color con el pH. Tampoco presentan reacción con el bisulfito, debido a que el C<sub>4</sub> no se encuentra disponible para dicha reacción. Estos comportamientos son característicos de las antocianinas monoméricas (Wrolstad, 2005).

## 2) Efecto de la temperatura

La antocianina es destruida por el calor durante el procesamiento y almacenamiento. Al aumentar la temperatura ocurre un incremento logarítmico en la destrucción de la antocianina (Wrolstad, 2005). Timberlake (1986) observó que el equilibrio entre las estructuras es endotérmico, en una dirección de izquierda a derecha, es decir que por efecto de altas temperaturas el equilibrio se desplaza hacia las formas incoloras carbinol y chalcona (**Figura I.3-4**). Por lo tanto el tratamiento térmico a altas temperaturas acelera la degradación de las antocianinas, dando como resultado una disminución en la intensidad del color y luego la formación de compuestos poliméricos pardos (Sari y col., 2012).



**Figura I.3-4.** Equilibrio entre las diferentes estructuras de las antocianinas (Fennema, 1996).

### 3) Efecto de los azúcares

Los azúcares a altas concentraciones, como ocurre en conservas de frutas, estabilizan las antocianinas. Este efecto se cree que es debido a la disminución de la actividad de agua. El ataque nucleofílico del agua sobre el catión flavilio ocurre en la posición C<sub>2</sub>, formándose una base carbinol incolora. Cuando los azúcares están presentes en concentraciones lo suficientemente bajas como para tener poco efecto sobre el  $a_w$ , ellos o sus productos de degradación pueden a veces acelerar la degradación de las antocianinas. La velocidad de degradación de las antocianinas sigue la velocidad de degradación del azúcar a furfural (Fennema, 1996).

Generalmente, el pardeamiento enzimático se produce durante las operaciones tecnológicas, como pelado o trituración y es muy específico de la primera etapa de los procesos tecnológicos, mientras que pardeamiento no enzimático prevalece en las etapas posteriores de la elaboración de alimentos y en el almacenamiento de los productos derivados de frutas (Es-Safi y col., 2003). El desarrollo de la reacción de Maillard en condiciones ácidas y/o altas temperaturas conduce a la degradación de los azúcares y luego a la formación de productos intermedios como furfural y HMF (5-hidroximetil-furfural) (Pérez-Locas y Yaylayan 2010). El furfural se condensa fácilmente con las antocianinas, formando compuestos poliméricos pardos. Esta reacción es muy dependiente de la temperatura y se acelera por la presencia de oxígeno (Fennema, 1996; ES-Safi y col., 2003).

### 4) Efecto de la concentración de Oxígeno:

La disminución o eliminación del contenido de oxígeno tiene un efecto positivo para retener el color de las antocianinas ya que se reducen las reacciones de oxidación de las mismas (Mazza y Miniati, 1993).

#### - Copigmentación

Investigaciones recientes demostraron que las antocianinas presentan una mayor estabilidad debido al desarrollo de un mecanismo denominado "copigmentación" (Sari y col., 2012). La copigmentación, fenómeno que incrementa el color de matrices vegetales que contienen antocianinas, se fundamenta en que las antocianinas son planas y pueden formar asociaciones entre ellas o con otras moléculas denominadas copigmentos, siendo las uniones entre estas moléculas de tipo débil (Zamora, 2003). La reacción se da por la

interacción hidrófoba entre los núcleos aromáticos de las antocianinas agrupadas y consiste en la interacción electrónica planar en los grupos cromóforo de las antocianinas. Por lo tanto, el ión flavilio, por su forma planar, es la única especie capaz de copigmentar. Una de las consecuencias de este estado es un efecto hiperacrómico, es decir que provoca la intensificación del color en los tejidos vegetales (Scheffeldt y Hrazdina, 1978). Por tal motivo, el proceso de copigmentación disminuye la luminosidad ( $L^*$ ) y aumenta la saturación o croma ( $C^*_{ab}$ ), lo que indica que el color de las antocianinas copigmentadas es más intenso y saturado que el color de matrices con antocianinas monoméricas (Sari y col., 2012). Pero la baja estabilidad de la copigmentación, hace que se requieran de grandes concentraciones de copigmentos (Dangle, 1993).

Pueden actuar como copigmentos diferentes compuestos como por ejemplo: ácidos fenóles, flavonoides, aminoácidos, nucleótidos, polisacáridos, etc. (Mazza y Brouillard, 1990). Algunos autores postulan que la copigmentación es un paso previo a la formación de uniones más estables, ya que facilita la condensación de las antocianinas con los flavonoles (Brouillard y Dangles, 1994; Boulton, 2001). Según Boulton (2001) un alto nivel de copigmentación inhibe la polimerización debido a que muchos de los flavonoides podrían actuar como cofactores. De esta manera las reacciones de formación de compuestos poliméricos pardos serían mucho más lentas en una matriz con alto nivel de copigmentación. La copigmentación reduciría el nivel de antocianinas monoméricas libres y la tasa de oxidación para las antocianinas y los compuestos que actúan como cofactores. Esto protegería a los compuestos de la oxidación y favorecería la formación de pigmentos rojos en lugar de pigmentos pardos (Santos-Buelga, 2001).

Existen diferentes tipos de copigmentación, dependiendo del tipo de copigmento que actúe en la reacción. El término de "copigmentación intermolecular" se refiere a la asociación débil de antocianinas con otros compuestos, modificando así el color y la estabilidad del complejo formado. La copigmentación intermolecular de antocianinas con otros flavonoides produce pigmentos poliméricos coloreados que provocan un incremento en la absorbancia a una longitud de onda visible (efecto hiperacrómico), así como un desplazamiento a longitudes de onda mayores del máximo de absorbancia (efecto batocrómico). Es bien sabido que el fenómeno de copigmentación intermolecular es una manera de mejorar la estabilidad de las antocianinas monoméricas, porque la formación del complejo de antocianina-copigmento protege el grupo flavilio contra la hidratación, de

manera que el cambio de color del cromóforo no es dependiente del pH (Mazza y Miniati 1993). La "copigmentación intramolecular" se refiere al enlace fuerte que forman grupos de ácidos orgánicos con las antocianinas y es la responsable de la estabilidad del color de antocianinas que poseen dos o más grupos acilos aromáticos. El color se intensifica al incrementar el contenido de ácidos orgánicos como el cinámico, malónico y el cítrico.

Con respecto al efecto de las altas temperaturas sobre las antocianinas copigmentadas, tanto las antocianinas monoméricas como las copigmentadas, son susceptibles a la degradación en el proceso de calentamiento. Este comportamiento se puede explicar teniendo en cuenta que la interacción intermolecular que ocurre en la copigmentación posee fuerzas hidrofóbicas débiles, de modo que el calor puede provocar la degradación de los complejos copigmentados. Los productos derivados de la degradación térmica de las antocianinas copigmentadas tiene menor estabilidad que las antocianinas monoméricas (Sari y col., 2012). Además, Mazza y Brouillard (1990) señalan que la interacción entre el pigmento y el copigmento es exotérmica y el aumento de temperatura provoca la disociación de la complejos copigmentados, dando compuestos incoloros, resultando esto en una pérdida de color.

### - Formación de pigmentos pardos

Las frutas contienen azúcares reductores, proteínas y una proporción importante de aminoácidos libres, por lo que son especialmente sensibles a las reacciones de pardeamiento. La coloración parda y la pérdida del valor nutricional son las causas principales de deterioro asociadas al pardeamiento. Esta reacción puede darse de dos maneras en matrices vegetales, como pardeamiento enzimático y no enzimático.

El pardeamiento enzimático ocurre cuando se produce la ruptura de células vegetales, cuando los tejidos son sujetos a cortes u otro tipo de daños. La principal enzima responsable del pardeamiento enzimático es la polifenoloxidasa, que cataliza reacciones diferentes de acuerdo con el sustrato, generando intermediarios inestables que posteriormente se oxidan en presencia de oxígeno molecular ( $O_2$ ), y se polimerizan para dar melaninas.

Las reacciones de pardeamiento no enzimático incluyen los fenómenos de caramelización, degradación de ácido ascórbico o de polifenoles oxidados y/o la interacción de proteínas o aminos con hidratos de carbono; esta última es denominada reacción de

Maillard (Fennema, 1996). Lo que caracteriza a estas reacciones, es que en todas ellas intervienen grupos carbonilo llamados “activos” provenientes principalmente de azúcares reductores. Son muchos los factores que afectan a las reacciones de pardeamiento no enzimático. Un aumento de la temperatura tiene un efecto acelerador sobre la formación de color. Esto se debe a que el calor favorece cada una de las etapas de la reacción. Un factor importante a tener en cuenta es que la temperatura además tiene efecto sobre otras reacciones paralelas a las de pardeamiento, en las que se pueden generar grupos reactivos que participan en las reacciones de formación de color.

### I.3.2. CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN

La capacidad de rehidratación de un alimento deshidratado es la propiedad relacionada con el grado y la velocidad con que adquiere agua hasta alcanzar un contenido próximo al de su estado original (Aguado Alonso, 2002). El grado de rehidratación depende del nivel de disrupción celular y estructural y se puede considerar como una medida de daño causado por el proceso de deshidratación (Shittu y Raji, 2008). Si el encogimiento volumétrico es mínimo, la presencia de huecos intercelulares bien definidos puede incrementar la tasa de rehidratación (Krokida y col., 1999). En el fenómeno de rehidratación existen tres procesos simultáneos: a) la absorción de agua dentro del material deshidratado, b) la lixiviación de solutos, y c) el hinchamiento del material, donde el cambio de volumen del producto deshidratado es proporcional a la cantidad de agua absorbida, aumentando o recuperando su tamaño y volumen inicial (Lewicki, 1998).

En algunos casos la velocidad de rehidratación sirve como medida de la calidad del producto deshidratado, siendo los alimentos deshidratados en condiciones óptimas, los que se deterioran menos y permiten un mayor grado de rehidratación (Weerts y col., 2006).

La rehidratación depende principalmente de:

- La estructura del tejido. Así, los alimentos liofilizados suelen rehidratarse con facilidad debido a su estructura porosa.
- El grado de alteración experimentado durante el secado por los componentes del alimento que retienen agua. El daño térmico producido durante el secado, o el causado por una inadecuada congelación en el caso de la liofilización puede ocasionar una reducción de

la capacidad de retención de agua; tras su reconstitución el producto presentará un aspecto y una textura deficientes (Ordoñez y col., 1998).

Las operaciones previas a la deshidratación (pretratamientos) tienen una marcada influencia sobre las características y la composición del producto finalmente rehidratado. Aquellos pretratamientos que contribuyen a mantener la integridad de los tejidos permiten evitar mayores pérdidas de sólidos solubles hacia el medio de rehidratación (Lewicki, 1998).

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 fruta y verduras, entre otras, donde los períodos de inmersión deben ser breves, y estos medios de rehidratación ayuden a conseguir un producto de características similares al producto fresco (Rastogi y col., 2004).

### I.3.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y SU RELACIÓN CON LA TEXTURA

Los alimentos son materiales complejos cuyas características y propiedades deseadas, especialmente las mecánicas, dependen frecuentemente de su estructura, esto es, del arreglo espacial de los elementos estructurales a niveles micro y submicro, y está determinada por la composición química y las fuerzas físicas.

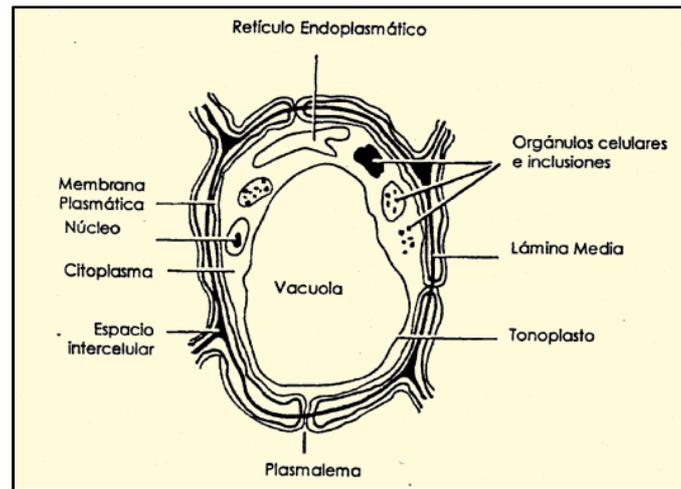
#### I.3.3.1. *El tejido vegetal*

El tejido vegetal está constituido básicamente por células rodeadas de sustancias pépticas "cimentadoras" que las unen entre sí. De forma simplificada, y según puede apreciarse en la **Figura I.3-5**, una célula vegetal típica consta de una pared celular porosa y delgada que rodea un citoplasma, delimitado por una membrana (plasmalema), y una gran vacuola central, rodeada de otra membrana llamada tonoplasto. La membrana celular otorga rigidez y protección a la célula frente a una posible distensión originada por una entrada masiva de agua. La pared no presenta selectividad al transporte de componentes como ocurre con la membrana plasmática y el tonoplasto que controlan el paso de sustancias de un compartimiento a otro. En cuanto a la vacuola, contiene una simple solución de iones inorgánicos, ácidos orgánicos, y azúcares, y puede alcanzar hasta el 90% del volumen de una célula madura. La naturaleza semipermeable de las membranas permite que pequeñas moléculas de agua puedan atravesarla, pero restringen la transmisión de

moléculas de mayor tamaño como los azúcares (Aguilera y Stanley, 1990; Le Maguer, 1998; Pitt, 1992). Por otra parte, la savia vacuolar responsable de la presión de turgor de la pared celular, hace que las vacuolas se agranden y presionen unas contra otras impartiendo turgencia y rigidez al tejido celular.

La textura de los tejidos vegetales tiene su base en la estructura celular, de manera que existe un efecto combinado de la presión de turgencia de los componentes celulares y de la elasticidad de las paredes celulares, lo que determina sus propiedades viscoelásticas. Estas propiedades están también afectadas por la composición de la fracción péctica de la pared celular y especialmente por la fuerza de las uniones celulares a través de la lámina media y el grado de empaquetamiento celular. La fuerza de las uniones celulares y el nivel de turgencia son determinantes en su comportamiento mecánico (Chiralt y col., 2001).

Los métodos de procesamiento de alimentos en general destruyen la integridad del plasmalema y la capacidad de la célula para mantener su turgencia. En el caso de las frutas deshidratadas, las propiedades mecánicas están estrechamente asociadas a la microestructura desarrollada como resultado de las deformaciones (contracción/hinchazón) en las células y los espacios intercelulares y a la ruptura de los enlaces celulares que tienen lugar durante todo el proceso de secado (Contreras y col., 2005; Deng y Zhao, 2008). Por otra parte, los ingredientes añadidos durante el procesamiento, tales como los azúcares, pueden afectar la organización estructural de los productos y también sus interacciones con el agua, lo cual desempeña un papel importante en las propiedades mecánicas y en las características de crujencia del producto final deshidratado (Barrett y col., 1994; Onwulata y col., 2001; Roudaut y col., 2002; Van Hecke y col., 1998; Sosa y col., 2012). Por lo tanto, la textura final percibida dependerá de la importancia relativa de cada factor involucrado y del grado con que ese factor ha cambiado mediante el método de procesado utilizado (Rosenthal, 2001).



**Figura I.3-5.** Esquema de una célula vegetal (Alzamora y col., 1996).

### 1.3.3.2. Impacto de los cambios estructurales debido al procesamiento sobre la textura

El encogimiento que experimenta normalmente la estructura celular de frutas y vegetales durante el proceso de deshidratación por secado convectivo provoca cambios importantes en la porosidad del tejido y en sus propiedades mecánicas, obteniéndose un producto final que posee una estructura con movilidad molecular reducida debido al bajo contenido de agua y a la alta concentración de sólidos (Márquez y De Michelis, 2008; Hii y Law, 2010). Después de la deshidratación, muchos alimentos se encuentran, parcial o completamente, en estado amorfo, pudiendo cambiar de un estado vítreo sólido a un estado gomoso (Karel y col., 1994; Slade y Levine, 1995). En los alimentos de baja humedad, el estado vítreo proporciona una textura firme y crujiente, obteniéndose un producto frágil.

Los alimentos deshidratados obtenidos mediante técnicas combinadas de DO y secado por aire caliente normalmente presentan mejor textura y un menor encogimiento comparados con productos que han sido secados únicamente mediante secado convectivo (Lazárides y col., 1999). Se ha demostrado que el colapso estructural disminuye cuando la fruta es impregnada con azúcares antes del secado (Lozano y col., 1983; Riva y col., 1995; Witrow-Rajchert y col., 1995; Nieto y col, 1998; del Valle y col., 1998; Reppa y col, 1999; Riva y col., 2001).

Las propiedades estructurales de los alimentos liofilizados se definen principalmente en el paso inicial de congelación, afectando la porosidad de la estructura (Roos, 2010). Como ya se ha comentado anteriormente, debido a las condiciones favorables del proceso

de liofilización, los materiales liofilizados conservan el volumen de su estado congelado y una estructura altamente porosa que resulta de la sublimación del hielo (Bellows y King, 1972; Flink y Karel, 1972; Roos, 1995, 2010; Harnkarnsujarit y col., 2012).

En cuanto a los cambios estructurales producidos durante la deshidratación osmótica de frutas, si bien pueden no detectarse visualmente, pueden conducir a cambios importantes en el comportamiento mecánico. Entre las mayores alteraciones que pueden producirse en la estructura durante la ósmosis se destacan: plasmólisis celular, cambios en la permeabilidad de la pared y las membranas celulares (plasmalema y tonoplasto), degradación de la laminilla media y colapso de la matriz porosa del tejido (Yamaki e Ino, 1992; Alvarez y col., 1998; Nieto y col., 1998; Alzamora y col., 2000). Algunos autores consideran que la acumulación de solutos (azúcares) está limitada a la periferia del alimento, estando localizada entre la pared y la membrana celular (Vial y col., 1991; Schubert, 1991). Una elevada concentración de solutos puede provocar la ruptura de la estructura celular y alterar el comportamiento en lo que respecta a la ganancia de sólidos y pérdida de agua. En el caso de no producirse dichos cambios en la estructura, tiene lugar una mayor deshidratación y encogimiento de la célula, lo que obstaculiza significativamente los fenómenos de transporte (Lenart y Flink, 1984). Por otro lado, cuanto mayor es la porosidad de la fruta, mayor será la ganancia de sólidos lo que afectará la capacidad del sistema para retener la fase líquida durante la deshidratación osmótica y por lo tanto las variaciones de volumen que puedan ocurrir durante el proceso (Fito y Chiralt, 1997).

Con respecto a los berries, la mayoría de los estudios de textura y estructura se han realizado sobre fruta fresca o congelada. Se han realizado estudios en cerezas (Alonso y col., 1994), arándanos y moras (Martí y Aguilera, 1991), frambuesas (Reynoso y Michelis, 1994; Sousa y col.; 2007) y frutillas (Delgado y Rubiolo, 2005). Unos pocos estudios incluyen la evaluación de la estructura y su relación con la textura en procesos de deshidratación (Fraeye y col.; 2009; Bruijn y Borquez, 2014)

#### I.3.4. PROPIEDADES FÍSICAS

##### I.3.4.1. *Isotermas de sorción de agua*

La presencia de agua y sus interacciones con otros componentes son factores importantes a tener en cuenta en el control de proceso, estabilidad y calidad de alimentos. En un mismo alimento hay moléculas de agua que presentan diferencias de intensidad con la que se asocian con los constituyentes no acuosos. Las moléculas de agua presentes en los alimentos deshidratados se encuentran unidas fuertemente a la matriz y no están disponibles para que pueda darse el crecimiento de microorganismos o las reacciones químicas hidrolíticas.

El término actividad de agua ( $a_w$ ) se desarrolló para considerar la intensidad con la cual el agua se asocia con los distintos constituyentes no acuosos (Fennema, 1996) y se la define como:

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

Donde,

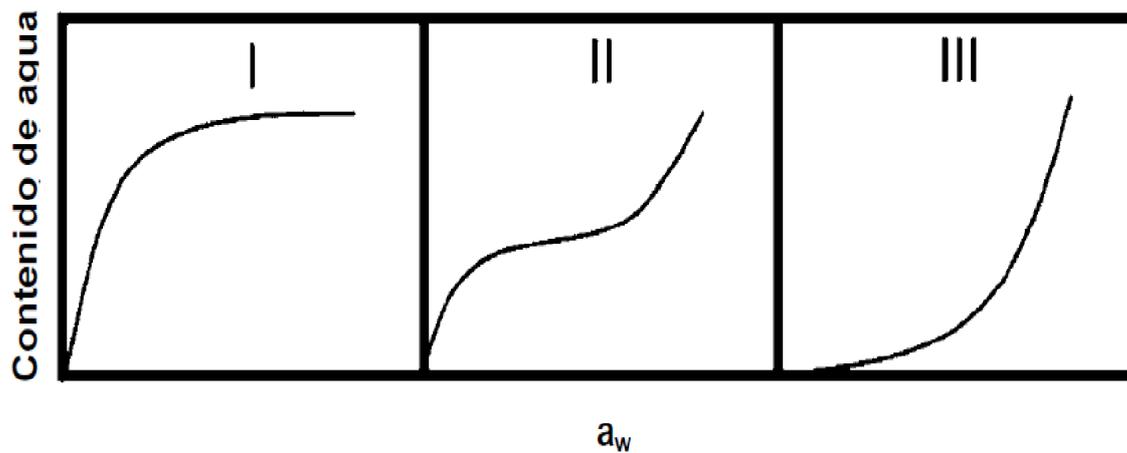
$a_w$  = es la actividad de agua.

$p$  = es la presión de vapor de agua en el alimento a la temperatura T.

$p_0$  = es la presión de vapor del agua pura a la temperatura T.

En el equilibrio, la actividad de agua está relacionada con el contenido acuoso a una temperatura constante a través de la isoterma de sorción de agua. Las isotermas de sorción de agua son extremadamente importantes en el diseño del proceso de alimentos, formulación de nuevos alimentos, selección del material de embalaje adecuado, predicción de las condiciones óptimas de almacenamiento, y la determinación de la estabilidad del producto (Arévalo-Pinedo y col., 2004). La composición química de los alimentos y las temperaturas de procesamiento y almacenamiento tienen una influencia sustancial en las características de sorción de los productos de fruta deshidratada (Kaya y col., 2002; Gabas y col., 2007). El comportamiento en la sorción de agua de las ciruelas se vio afectado por el contenido de azúcar, la madurez, y condiciones de procesamiento y almacenamiento (Bolin, 1980). Los estudios con uvas pasas, higos, ciruelas, damascos y arándanos liofilizados también han confirmado los efectos de la composición del alimento y las condiciones de almacenamiento en el comportamiento característico de las isotermas de sorción de agua (Ayranci y col., 1990; Tsami y col., 1990; Lim y col., 1995; Myhara y col., 1998).

En materiales alimenticios las isoterma de sorción de agua presentan habitualmente una forma que está basada en su composición química y generalmente corresponde a una S invertida. Brunauer y col. (1940) clasificaron las isoterma de sorción en 5 tipos basados en la adsorción por las fuerzas de van der Waals de gases no polares adsorbidos en diversos sustratos sólidos no porosos, siendo los tipos I, II y III (**Figura I.3-6**) los más observados en los productos alimenticios.



**Figura I.3-6.** Tipos de isoterma de sorción de agua más frecuentes en alimentos (Brunauer y col., 1940).

Las isoterma de sorción de agua brindan información sobre el grado de cristalinidad y la movilidad del agua, siendo significativamente diferentes en sistemas cristalinos y amorfos (Fennema, 1996). En el sistema amorfo, las moléculas se encuentran en un ordenamiento al azar, y están relativamente más libres para interactuar con el agua.

Entre los problemas estudiados en relación a las isoterma de sorción de agua en alimentos, uno de los más importantes es la descripción matemática de las mismas. Para este propósito se han propuesto diferentes modelos y ecuaciones. El modelado de las isoterma de sorción de agua es particularmente importante para predecir la vida media de alimentos con humedad baja e intermedia (Labuza, y col., 1970; Labuza, 1980; Simatos y Karel, 1988).

#### 1.3.4.2. *Transiciones de fase*

En alimentos complejos no existen estados de equilibrio termodinámicamente estables, pero se pueden alcanzar varios estados de equilibrio metaestable. Por lo tanto, la estabilidad de algunas propiedades deseables en los alimentos estaría gobernada cinéticamente en condiciones de metaestabilidad (Franks, 1994). En estos casos, el estado físico es muy sensible a las condiciones de humedad y temperatura, y al tiempo de observación.

Los materiales no cristalinos pueden existir en el estado vítreo o en el estado líquido sobre-enfriado (“gomoso”) dependiendo de la temperatura y de la presencia de agua. El cambio entre estos dos estados, se conoce como transición vítrea. A temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es característica de cada sistema, el material es un sólido amorfo (vidrio) de elevada viscosidad. La movilidad molecular en los vidrios está limitada a vibraciones y movimientos rotacionales de rango corto (Sperling, 1986). Los cambios que pueden suceder en el estado vítreo, durante el llamado “envejecimiento físico”, son extremadamente lentos (Roos y col., 1996). Cuando el sistema pasa del estado vítreo al de líquido sobre-enfriado, se produce una disminución muy importante de la viscosidad (Sperling, 1986), lo cual se traduce en un aumento de la movilidad molecular y los movimientos traslacionales. Por lo tanto, al ocurrir la transición vítrea, los materiales son más susceptibles a la ocurrencia de cambios físicos o químicos. Debido a que los materiales sobreenfriados están en un estado de no equilibrio, muestran cambios dependientes del tiempo a medida que se acercan al equilibrio. Por ejemplo, pueden ocurrir cambios en sus características mecánicas o cambios en la difusión de solutos (Roos, y col., 1996). Los cambios mecánicos incluyen los fenómenos de colapso, pegajosidad, apelmazamiento y pérdida de porosidad (White y Cakebread, 1966; Bellows y King, 1973; Flink, 1983; Levine y Slade, 1991). Los cambios en la difusión pueden afectar la cinética de cristalización de azúcares, la liberación de aromas y en algunos casos las cinéticas de las reacciones (White y Cakebread, 1966; Iglesias y Chirife, 1978; Slade y Levine, 1991; Roos y Karel, 1992; Roos, 1995; Simatos, y col., 1988).

El agregado de compuestos de bajo peso molecular que actúan como plastificantes tiene un efecto sobre la  $T_g$ . En los sistemas biológicos el plastificante más relevante es el

agua. A medida que aumenta el contenido de agua se produce una disminución de la  $T_g$  (Roos, 1992).

#### 1.3.4.3. *Movilidad molecular*

La resonancia magnética nuclear resuelta en el tiempo, constituye una herramienta muy útil para el estudio de las modificaciones estructurales y la dinámica del agua en productos alimenticios (Thybo y col., 2003). La movilidad molecular se puede estimar mediante los tiempos de relajación de la magnetización nuclear ( $^1\text{H}$  RMN). Es importante notar que la movilidad molecular se afecta al atravesar la temperatura de transición vítrea, ya sea por aumento de la temperatura de almacenamiento o del contenido de agua.

La movilidad molecular del agua y de los sólidos presentes en la fruta puede ayudar en la comprensión de los cambios de las características de textura causados por la plastificación de agua. En este sentido, el análisis de RMN permite estudiar de forma independiente la movilidad del agua y de los sólidos (Gil y col. 1996; Kalichevsky y col., 1992; Kou y col. 2000). El movimiento más lento del agua en muestras de baja humedad refleja fuertes interacciones sólido-agua a través de enlaces de hidrógeno (Chen y col. 1997; Sosa y col., 2012).

Se ha reconocido que la movilidad molecular del agua y los sólidos se relaciona con aspectos cinéticos y su análisis tiene amplias aplicaciones en las predicciones de estabilidad de alimentos (Le Meste y col., 1991). Estos estudios incluyen diferentes materiales como almidón (Richardson y col., 1987), sistemas modelo de sacarosa y almidón (Kou y col., 1999), proteína de la leche concentrada (Haque y col., 2010) y pescado (Pitombo y Lima, 2003). En el caso de frutas, se realizaron estudios en manzanas (Hills y Remigereau, 1997) y manzana, melón y pera (Agudelo-Laverde, 2014).

#### 1.3.5. CARACTERÍSTICAS SENSORIALES

El interés por la valoración sensorial de los alimentos ha experimentado, en las últimas décadas, un crecimiento notorio esencialmente debido a la toma de conciencia, por parte del sector alimentario, de la importancia de las características organolépticas debido a

que son las que determinan la aceptabilidad o rechazo de un producto por parte de los consumidores.

Si bien los instrumentos son efectivos en muchos casos, no pueden medir ni reemplazar la percepción sensorial. Por ejemplo, hay ingredientes y procesos que tienen efecto sinérgico que no pueden medirse con un instrumento. En el momento que una porción de alimento se contempla, se huele y se introduce en la boca se desencadenan una serie de efectos que están relacionados entre sí y que dependen de la intensidad y calidad del estímulo que provoca, de las características de los receptores sensoriales y de la atención y conocimientos básicos del individuo a la sensación percibida. Cuando la producción de un alimento está bien definida, tanto en términos instrumentales como sensoriales, la calidad del producto es más completa, tendiendo a los modernos conceptos de la calidad total (Carter y Risky, 1990).

Los métodos sensoriales son empleados fundamentalmente en dos direcciones: 1) consiste en analizar, describir y cuantificar las características necesarias y suficientes de aspecto, textura, aroma y sabor del producto, o en evaluar diferencias entre productos; 2) tiene por finalidad el establecer las reacciones de los consumidores a los productos que presentan características previamente definidas. Entre estas reacciones se miden dos aspectos fundamentales: aceptabilidad y preferencia, las cuales son denominadas pruebas afectivas (Watts y col., 1992). En ellas intervienen componentes derivados de la propia fisiología individual, sensaciones que experimenta el individuo en contacto con el alimento, condicionamientos culturales, disponibilidad y factores económicos. En consecuencia deben realizarse exclusivamente con consumidores y no con evaluadores entrenados como es el caso de la primera situación. En estas pruebas afectivas, el consumidor expresa su grado de aceptación por una muestra a través de una encuesta cerrada, cuyos atributos son evaluados en una escala ordinal. En este sentido, el test hedónico de 9 puntos es una de las técnicas utilizadas para llevar a cabo pruebas afectivas (Peryam y col., 1957; Pearson y col., 1993). Este tipo de evaluaciones es ampliamente utilizado para el desarrollo de nuevos productos y para la reformulación de alimentos ya existentes en el mercado, así como también para el análisis de líneas de producción y para control de calidad.

## **II. OBJETIVOS**

## II. OBJETIVOS

### II.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo fue obtener distintos productos deshidratados a partir de frutos de frambuesa a través del diseño de nuevas tecnologías o de la modificación de tecnologías tradicionales. Se realizó un estudio integrando características fisicoquímicas, estructurales, funcionales y sensoriales.

## II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Aplicación de procesos de conservación para obtener productos en base a frutos de frambuesa. Desarrollo de productos conservados mediante procesos de deshidratación como secado convectivo y liofilización, y productos estabilizados mediante tecnologías combinadas de procesamiento mínimo.

2) Estudio del proceso de infusión con azúcares y su influencia en la calidad sensorial final de los productos deshidratados. Evaluación del efecto de distintos aditivos (antipardeamiento, mejoradores del sabor, protectores de pigmentos, etc.) para establecer las condiciones óptimas de procesamiento.

3) Análisis de la influencia de los tratamientos aplicados sobre las propiedades fisicoquímicas, mecánicas, estructurales, funcionales y sensoriales luego de los procesos aplicados. Evaluación de aspectos relacionados con la estabilidad de los productos.

# **III. MATERIALES Y MÉTODOS**

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### III.1. MATERIALES

##### III.1.1. MATERIA PRIMA

Se utilizaron frambuesas enteras (var. Autumn Bliss) de humedad  $\approx 85\%$  (base húmeda), actividad acuosa ( $a_w$ ) = 0,97 y 8,8°Brix, cultivadas en Plottier (provincia de Neuquén, Argentina). Luego de cosechadas, las frambuesas se colocaron en bandejas de plástico y se clasificaron visualmente según el grado de madurez (definido por el color) en tres grupos. Sólo se seleccionaron frutos de madurez intermedia y tamaño uniforme ( $\approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ) y se dividieron al azar en nueve porciones de 100 g. Luego fueron congeladas mediante congelado rápido individual (IQF) en un túnel de convección ( $T = -45^\circ\text{C}$ , velocidad de aire = 4 m/s). Las frutas fueron finalmente conservadas a  $-18^\circ\text{C}$  y fueron utilizadas luego de 15 días de almacenamiento.

##### III.1.2. AGENTE OSMÓTICO

Se empleó sacarosa (azúcar comercial) como humectante y conservantes comúnmente utilizados en la preparación de frutas de alta humedad o de humedad intermedia: sorbato de potasio, bisulfito de sodio y ácido cítrico (agentes antimicrobianos e inhibidores del pardeamiento enzimático). Todos los reactivos utilizados fueron de calidad alimentaria (Saporiti S.A., Argentina).

#### III.2. MÉTODOS

En la **Figura III-1a** y **b** se presenta un esquema de las distintas etapas de procesamiento de las muestras, así como los análisis realizados en cada una de ellas.

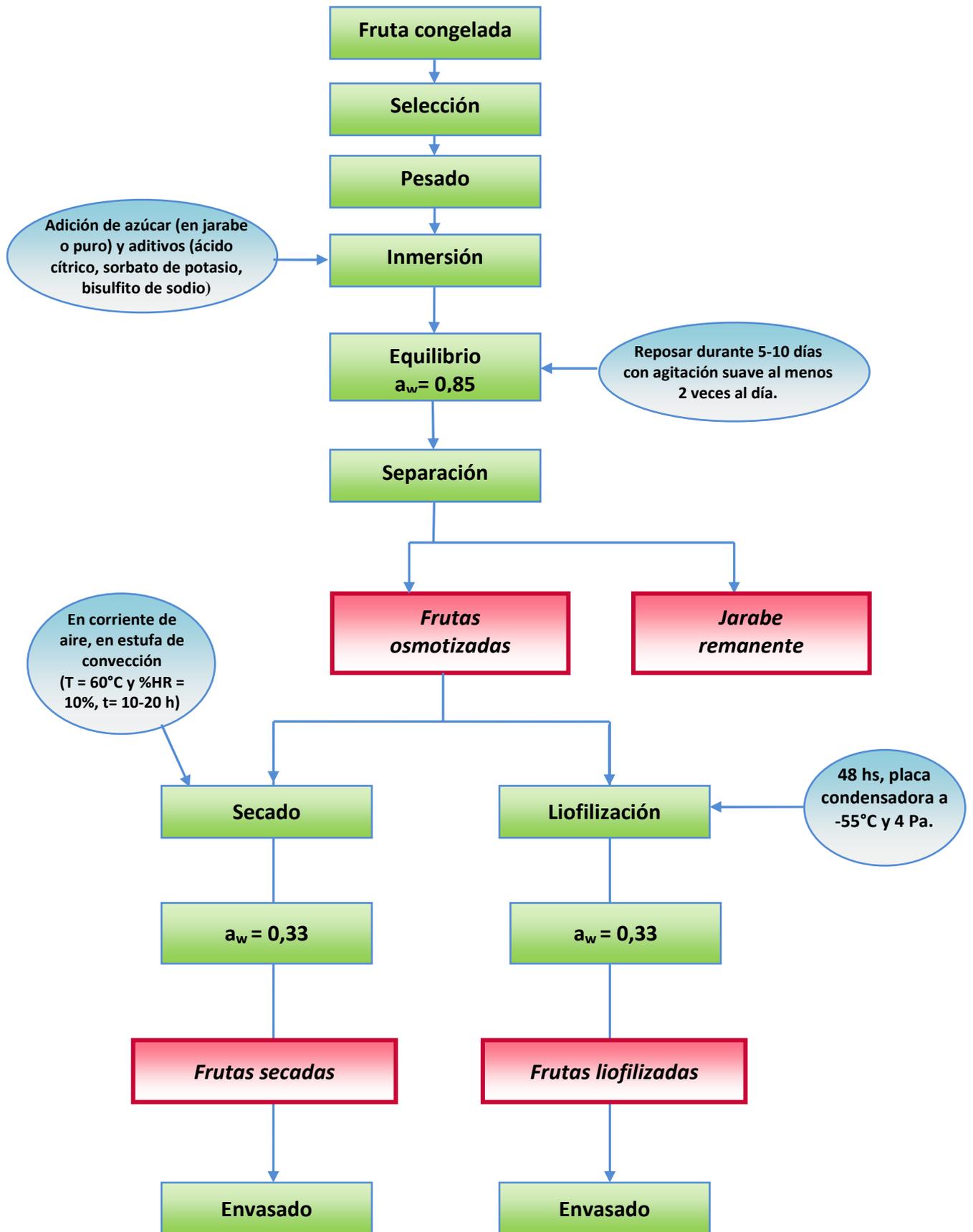


Figura III-1a. Esquema de procesamiento



Figura III-1b. Análisis realizados

### III. 2. 1. INFUSIÓN CON AZÚCARES

El proceso de infusión con azúcares se llevó a cabo por inmersión de las frutas congeladas en distintas mezclas del humectante con los aditivos utilizados comúnmente para preservadores, según las distintas formulaciones propuestas. Se pretendió estudiar su aplicación en frambuesa con distintos objetivos:

- 1) Como operación unitaria para el desarrollo de frutas autoestables de alta humedad.
- 2) Como pretratamiento en procesos de secado convectivo y liofilización para la obtención de productos deshidratados de características mejoradas.

#### III. 2.1. 1. *Formulación de los distintos sistemas de infusión*

Se utilizó sacarosa como humectante determinando la cantidad agregada en base al peso de la fruta y a las concentraciones finales requeridas para la estabilización del producto ( $a_w = 0,85$ ). La concentración de sacarosa en la mezcla se calculó utilizando la ecuación de Ross para alcanzar en el equilibrio el valor de  $a_w$  deseado tanto en la frambuesa como en el jarabe (Alzamora y col., 1993; Tapia de Daza y col., 1996):

$$a_w \text{ equilibrio} = (a_w^0)_{\text{frambuesa}} \times (a_w^0)_{\text{sacarosa}} \quad \text{(III-1)}$$

Donde,

$(a_w^0)_{\text{frambuesa}}$  = es la actividad de agua de la fruta fresca

$(a_w^0)_{\text{sacarosa}}$  = es la actividad de agua de azúcar

La actividad acuosa de la fruta es aproximadamente igual a 1 y la  $a_w$  de las soluciones acuosas de azúcares puede predecirse con exactitud utilizando la ecuación de Norrish (Chirife y col., 1980):

$$a_w \text{ sacarosa} = x_w * \exp(-k * x_s^2) \quad \text{(III-2)}$$

Donde,

$x_s$  = es la fracción molar del azúcar o del soluto orgánico

$x_w$  = es la fracción molar del agua

$k =$  es una constante de correlación. El valor de  $k$  para la sacarosa es 6,47.

El valor de actividad de agua final alcanzada ( $a_w = 0,85$ ) luego de los diferentes procesos de infusión se seleccionó con el fin de obtener frutos parcialmente deshidratados con diferentes niveles de acidez y analizar el impacto de la concentración de azúcar, del agregado de bisulfito de sodio y del pH de cada producto sobre las distintas propiedades analizadas, fundamentalmente sobre los pigmentos rojos de la frambuesa y los cambios de color luego de la infusión y luego de los procesos de secado.

### III. 2. 1. 2. *Tipos de tratamientos de infusión*

Se realizaron tratamientos de infusión seca (IS) e infusión húmeda (IH), empleando en cada caso 100 g de fruta. En IS las frutas se mezclaron directamente con una mezcla seca del humectante y/o los conservantes. En IH las muestras se sumergieron en una solución acuosa del humectante y los conservantes. En ambos casos los solutos fueron calculados para alcanzar una  $a_w$  final en el sistema osmotizado de 0,85.

Los sistemas preparados fueron los siguientes:

1. Infusión seca (IS): frutas y sacarosa en seco (78,45% p/p).
2. Infusión seca con agregado de ácido cítrico (IS-AC): frutas y una mezcla seca de aditivos (95,8% de azúcar y 4,2% de ácido cítrico).
3. Infusión seca con agregado de bisulfito de sodio (IS-B): frutas y una mezcla seca de aditivos (azúcar y 250 ppm de bisulfito de sodio).
4. Infusión seca con agregado de ácido cítrico y bisulfito de sodio (IS-BAC): frutas y una mezcla seca de aditivos (95,8% de azúcar, 4,2% de ácido cítrico y 250 ppm de bisulfito de sodio).
5. Infusión húmeda (IH): frutas y solución acuosa de sacarosa (61% p/p).
6. Infusión húmeda con agregado de ácido cítrico (IH-AC): frutas y una solución acuosa de los aditivos (59,4% de azúcar y 2,3% de ácido cítrico).
7. Infusión húmeda con agregado de bisulfito de sodio (IH-B): frutas y una solución acuosa de los aditivos (61% de azúcar y 250 ppm de bisulfito de sodio).

8. Infusión húmeda con agregado de ácido cítrico y bisulfito de sodio (IH-BAC): frutas y una solución acuosa de los aditivos (59,4% de azúcar, 2,3% de ácido cítrico y 250 ppm de bisulfito de sodio).

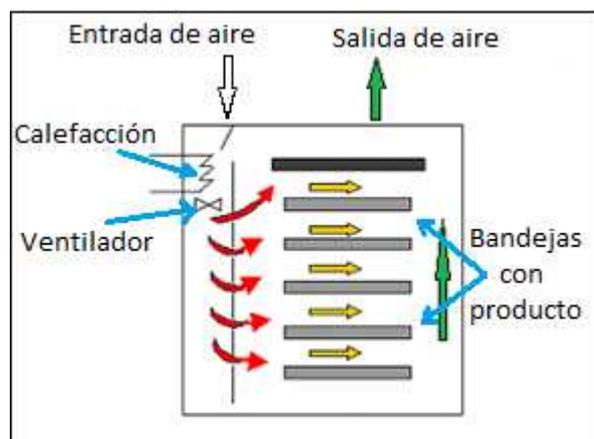
En todos los casos se agregaron 1000 ppm de sorbato de potasio. Las preparaciones se agitaron suavemente dos veces diarias hasta verificar que se alcanzó el equilibrio del sistema (igualdad de  $a_w$  entre la fruta y el jarabe generado). Luego de alcanzado el tiempo necesario para equilibrar los sistemas ( $\approx 10$  días), las frutas se extrajeron del jarabe generado y se drenaron en papel de filtro durante 15 minutos para eliminar el jarabe residual. Tanto las frambuesas procesadas como los diferentes jarabes generados se analizaron y compararon con frutos sin tratar (muestra de referencia).

### III. 2. 2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE SECADO

#### III. 2.2.1. *Secado convectivo*

La deshidratación de las frambuesas previamente osmotizadas se llevó a cabo por secado en corriente de aire. Se realizó en estufa de convección (aire a  $T= 60^\circ\text{C}$ , % HR= 10%, velocidad= 1 – 1,5 m/s) hasta alcanzar un valor de  $a_w$  final de 0,33.

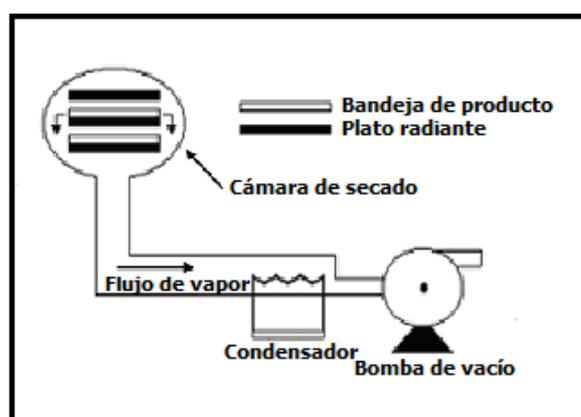
Se utilizó una estufa modelo Venticell 111- Standard (MMM Medcenter Einrichtungen GMBH, München, Alemania) con circulación forzada de aire y temperatura controlada (**Figura III-2**).



**Figura III-2.** Esquema básico de una estufa de convección como la empleada en este trabajo.

### III.2.2.2. Liofilización

Tanto las frambuesas osmotizadas como las muestras de referencia se congelaron en un ultrafreezer Presvac FH-80 (Presvac SRL, Buenos Aires, Argentina). Posteriormente se sometieron a un proceso de liofilización durante 48 hs en un equipo ALPHA 1-4 LD2 (Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GMBH, Alemania), cuya placa condensadora opera a una temperatura de  $-55^{\circ}\text{C}$  y una presión de 4 Pa. En la **Figura III-3** se muestra el esquema básico del equipo liofilizador empleado.



**Figura III-3** Esquema básico de un equipo liofilizador como el empleado en este trabajo.

### III.2.3. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LAS MUESTRAS DE REFERENCIA Y PROCESADAS

#### *Humedad*

La determinación del contenido de agua se realizó mediante el método oficial 925.09 (AOAC, 1990). Este método consiste en la determinación de la pérdida de peso de la muestra mediante desecación de la misma hasta peso constante en una estufa de vacío VacuCell 111-Standard (MMM Medcenter Einrichtungen GmbH, München, Alemania) a una temperatura de  $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Antes de cada pesada las muestras se enfriaron en un desecador conteniendo sílicagel. Los pesos se registraron en una balanza analítica balanza analítica modelo Pioneer Series (Ohaus, Nueva Jersey, USA) de precisión 0,01 mg. La humedad se expresó como g agua/ 100 g base seca (b.s.) utilizando la siguiente ecuación:

$$H = \frac{(P_H - P_C) - (P_S - P_C)}{(P_S - P_C)} \times 100 \quad \text{(III-3)}$$

Donde,

H = humedad (g agua/ 100 g b.s.)

$P_H$  = peso de la muestra húmeda (g)

$P_C$  = peso del cristalizador (g)

$P_S$  = peso de la muestra seca (g)

### *Cenizas*

El contenido de ceniza se determinó mediante el método oficial 940.26 (AOAC, 1990). Se pesaron aproximadamente 5 g de muestra con exactitud de 1 mg en una cápsula de calcinación previamente calcinada, enfriada y pesada. Se colocó la cápsula sobre el mechero bajo campana calentando al máximo hasta la formación de una pasta ennegrecida y posteriormente se calcinó en el horno de mufla a 600 °C hasta la formación de cenizas. Luego del enfriamiento en un desecador se registró el peso final de las cenizas obtenidas. El contenido de cenizas se expresó como porcentaje en base seca utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Cenizas \%} = \frac{P_2 - P_1}{P_m} \times 100 \quad \text{(III-4)}$$

Donde,

$P_1$  = tara del crisol (g)

$P_2$  = peso del crisol y cenizas (g)

$P_m$  = peso inicial de la muestra (g)

### *Sólidos solubles refractométricos*

El contenido de sólidos solubles se determinó mediante el método oficial 932.12 (AOAC, 1990) para la fruta de referencia, la fruta osmotizada y el jarabe obtenido luego de la

deshidratación osmótica. Las medidas se realizaron directamente sobre un puré de la muestra y se midieron los grados Brix empleando un refractómetro ABBE modelo DR A1 (Atago, Tokyo, Japan) con sensibilidad de 0,01 °Brix.

### *pH*

Las medidas de pH se efectuaron mediante el método oficial 945.27 (AOAC, 1990). Para la fruta de referencia y la fruta osmotizada se obtuvo una pulpa de fruta por medio de un mortero. En el caso de las frambuesas deshidratadas por secado convectivo y liofilizadas se trituraron las muestras por medio del mortero, y luego se disolvió la muestra obtenida en agua destilada (relación 2:1). Se utilizó un pHmetro modelo EA 940 (ORION, Beverly, USA), calibrado con soluciones tampón de pH 4 y 7.

### *Acidez total*

La acidez total se determinó mediante el método oficial 945.26 (AOAC, 1990). Se diluyó una masa conocida de fruta en aproximadamente 40 mL de agua destilada. La valoración se realizó con una disolución de NaOH 0,1 N (previamente valorada) utilizando fenolftaleína como indicador y controlando el punto final con el pH-metro hasta alcanzar un valor de pH de 8,1, debido a que, al ser la muestra de color oscuro, no se apreciaba claramente el viraje de la fenolftaleína. El resultado se expresó como porcentaje en peso del ácido mayoritario (considerando ácido cítrico en la frambuesa) en base seca, utilizando la siguiente ecuación:

$$AT = \frac{(V_1 \times N) \times \left( \frac{M}{(v \times 1000)} \right)}{m} \times 100 \quad \text{(III-5)}$$

Donde,

AT = g ácido cítrico/100 g de base seca

$V_1$  = volumen (mL) de NaOH consumidos

N = normalidad del ácido mayoritario

M = peso molecular del ácido mayoritario (g/mol)

v = valencia del ácido mayoritario.

m = peso de la muestra (g).

#### *Actividad Acuosa ( $a_w$ )*

Se determinó mediante el método oficial 925.09 (AOAC, 1990). Las medidas se realizaron a  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  empleando un higrómetro de punto de rocío modelo Series 3 (Aqua-Lab, Decagon Devices Inc., Pullman, WA) con sensibilidad de  $\pm 0,003$ , el cual se había calibrado previamente con disoluciones saturadas de sales.

#### *Obtención de extractos*

Los extractos de frutas se obtuvieron de acuerdo con Cayupan y col. (2011) con algunas modificaciones. Se pesaron 2,5 g de muestra que fue homogeneizada en 7,5 mL de metanol durante 3 min en un agitador y posteriormente filtrada. El material sedimentado se extrajo dos veces más mediante el agregado de 7,5 mL de metanol y agitándolo durante 3 min. Los extractos obtenidos en cada una de las tres extracciones se mezclaron y se agregó la cantidad de metanol necesaria para alcanzar un volumen final de 25 mL. Los extractos se prepararon por triplicado. En los jarabes los análisis se realizaron directamente sobre la muestra. Los extractos obtenidos a través de esta metodología fueron utilizados para todas las determinaciones espectrofotométricas, excepto en la determinación de antocianinas monoméricas (**sección III.2.7.2**).

#### *Azúcares Totales*

El contenido de azúcares totales (AZT) se determinó mediante el método ácido antrona/sulfúrico (Southgate, 1976). Este método se basa en que la antrona (9,10-dihidro-9-oxoanthracene) con el hidroximetilfurfural (producido por la deshidratación de hidratos de carbono por ácido sulfúrico) da un hemiacetal de color que se determina espectroscópicamente a 620 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ) después de 20-30 min. Se utilizó un espectrofotómetro UV / Vis 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina).

La mayoría de los carbohidratos dan la reacción de la antrona/sulfúrico en alguna medida pero en las condiciones descriptas la reacción es razonablemente específica para hexosas. Todos los polisacáridos reaccionan en medio ácido fuerte dando un cromógeno (furfural y derivados) que condensan con un cromóforo (reactivo) para dar color. La contaminación con celulosa o fibras debe ser rigurosamente evitada. Es necesario recrystalizar la antrona para obtener blancos bajos y aceptables. Como en todas las reacciones de condensación, las condiciones de calentamiento y enfriamiento deben estar muy bien estandarizadas y todos los tubos de una serie deben tratarse simultáneamente en las etapas de calentamiento y enfriamiento.

### *Azúcares Reductores*

Los azúcares reductores (AZR) se determinaron espectroscópicamente según el método de Somogyi-Nelson (1944) modificado por Castellanos (1995). Este método se basa en la capacidad de estos azúcares para reducir agentes oxidantes suaves como el  $\text{Cu}^{2+}$ . El  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce a  $\text{Cu}^+$  y, en presencia de arsenomolibdatoamónico, forma un complejo de color azul a partir del cual se puede conocer mediante espectrofotometría la cantidad de cobre reducido y, por lo tanto, de azúcar reductor. La oxidación se realiza con el reactivo de Somogyi en su medio básico (pH 9) formando un hidróxido de cobre. En estas condiciones se oxidan en su medio ácido (pH 1,2 - 2,0) el arsenato y molibdato del reactivo de Nelson, dando origen a la formación de molibdeno azul, coloración que se mantiene estable por 24 - 36 horas y que puede leerse mediante un espectrofotómetro (Castellanos, 1995). La absorbancia se midió a 610 nm ( $\lambda_{\text{max}}$ ) mediante un espectrofotómetro UV / Vis 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina).

### *Densidad aparente*

Se midió la densidad aparente ( $\rho_a$ ) de las muestras frescas y tratadas por el método de desplazamiento de volumen (Mohsenin, 1986) mediante un picnómetro, utilizando agua destilada como líquido de referencia. Debido a que la muestra puede contener aire ocluido en los poros, el valor de densidad obtenido corresponde a una densidad aparente ( $\rho_a$ ), la cual fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_a = \frac{P_f}{P_L + P_f - P_{f+L}} \times \rho_L \quad (\text{III-6})$$

Donde,

$\rho_L$  = densidad del líquido de referencia ( $\text{kg/m}^3$ )

$P_L$  = peso del picnómetro enrasado con el líquido de referencia (g)

$P_f$  = peso de la fruta (g)

$P_{f+L}$  = peso del picnómetro + trozo de fruta enrasado con el líquido de referencia (g)

#### III.2.4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

##### *Factor de forma de Heywood*

El factor de forma de Heywood (k) es uno de los parámetros que se suelen utilizar para evaluar los cambios de forma que sufren los productos deshidratados luego del procesamiento. Se calcula en base a la relación entre el volumen real de la partícula y el diámetro equivalente de la misma, calculado en términos del área proyectada de la partícula en su posición de reposo más estable de acuerdo a la siguiente ecuación (De Michelis y col., 2013):

$$k = \frac{V_p}{d_a^3} \quad (\text{III-7})$$

Donde,

k = factor de forma de Heywood

$V_p$  = volumen de la muestra determinado por picnometría

$d_a$  = diámetro equivalente

El área proyectada de las partículas se obtuvo asignando el área de un círculo equivalente del mismo diámetro mayor de la fruta (De Michelis y col., 2008).

*Encogimiento*

El encogimiento se calculó a partir de la medida de volumen de las muestras antes y después de los tratamientos. El volumen de las frambuesas se determinó por quintuplicado por picnometría líquida con tolueno (Yan y col., 2008), utilizando un picnómetro de boca ancha para muestras sólidas. El volumen de cada muestra se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$V = \frac{(M_m + M_{p+t} - M_{p+t+m})}{\rho_t} \quad \text{(III-8)}$$

Donde,

V = volumen de la muestra (mL)

$M_m$  = masa de la muestra (g)

$M_{p+t}$  = masa del picnómetro con tolueno

$M_{p+t+m}$  = masa del picnómetro con tolueno conteniendo la muestra (g)

$\rho_t$  = densidad del tolueno, corregida por temperatura (g/mL)

El encogimiento volumétrico (E, %), se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$E = \left( \frac{V_f - V_d}{V_f} \right) \times 100 \quad \text{(III-9)}$$

Donde,

$V_d$  = volumen de la fruta deshidratada

$V_f$  = volumen de la fruta de referencia

*Estructura superficial*

Las imágenes superficiales de las frambuesas deshidratadas por secado convectivo y liofilizadas se obtuvieron mediante una Lupa Nikon Modelo SMZ 7457 (Nikon, Tokio, Japón) y una cámara fotográfica Nikon Digital Modelo Sight DS-Fi1 (Nikon, Tokio, Japón).

### III.2.5. PARÁMETROS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

La pérdida de peso ( $\Delta M$ ), la pérdida de agua ( $\Delta M_W$ ) y la ganancia de sólidos ( $\Delta M_{SS}$ ) que las muestras experimentaron luego de la deshidratación osmótica se calculó considerando el contenido de agua, el contenido de sólidos solubles y el peso de las frambuesas antes y después de ser sometidas a las diferentes infusiones. La variación de peso se midió en una balanza analítica modelo Pioneer Series (Ohaus, Nueva Jersey, USA) de precisión 0,01 mg. Estas determinaciones se realizaron por triplicado. Las ecuaciones que se emplearon para calcular la variación de la masa fueron las siguientes (Pan y col., 2003; Nieto y col., 2004; Deng y Zhao, 2008):

$$\Delta M = \frac{p_0 - p}{p_0} \quad \text{(III-10)}$$

$$\Delta M_{H_2O} = \frac{p_{0H_2O} - p_{H_2O}}{p_0} \quad \text{(III-11)}$$

$$\Delta M_{SS} = \frac{p_s - p_{0s}}{p_0} \quad \text{(III-12)}$$

Donde,

$p_0$  = peso inicial de la muestra (g)

$p$  = peso final de la muestra (g)

$p_{0H_2O}$  = contenido inicial de agua en la muestra (g)

$p_{H_2O}$  = contenido final de agua en la muestra (g)

$p_{0s}$  = contenido inicial de sólidos solubles en la muestra (g)

$p_s$  = contenido final de sólidos solubles en la muestra (g)

### III.2.6. COLOR SUPERFICIAL

El color de las frambuesas y de los jarabes correspondientes se midió con un fotocolorímetro Minolta modelo CR 400 (Konica Minolta Sensing Inc, Japon), utilizando el iluminante C y 2° de ángulo de observador. El instrumento se estandarizó con una placa cerámica blanca. Para las frambuesas se hicieron determinaciones en 10 muestras con dos

lecturas en la zona ecuatorial. Para los jarabes se colocaron 6 mL del producto en viales de vidrio y se midió el color sobre un fondo blanco, realizando 20 repeticiones por cada tipo de jarabe. Se registraron los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del espacio CIELAB, donde  $L^*$  indica luminosidad,  $a^*$  cromaticidad sobre un eje que va del verde (-) al rojo (+) y  $b^*$  cromaticidad sobre un eje que va del azul (-) al amarillo (+). A partir de estos valores numéricos se calcularon las funciones de color “croma” ( $C^*_{ab}$ ), “ángulo de tono” ( $h_{ab}$ ) y “cambio global de color” ( $\Delta E^*_{ab}$ ) usando las siguientes ecuaciones:

$$C^*_{ab} = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad \text{(III-13)}$$

$$h_{ab} = \arctg \left( \frac{b^*}{a^*} \right) \quad \text{(III-14)}$$

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(III-15)}$$

Donde,

$$\Delta L^* = (\bar{L}_0^* - L^*)$$

$$\Delta a^* = (\bar{a}_0^* - a^*)$$

$$\Delta b^* = (\bar{b}_0^* - b^*)$$

$\bar{L}_0^*$ ,  $\bar{a}_0^*$ ,  $\bar{b}_0^*$  corresponden a valores promedio de 10 frambuesas de referencia.

$L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  corresponden a los valores de cada fruta luego del tratamiento.

### III.2.7. EVALUACIÓN DE PIGMENTOS

#### III.2.7.1. Obtención de extractos

Para la determinación de antocianinas totales, los extractos se obtuvieron de acuerdo con el método de Nikkhah y col. (2007) con algunas modificaciones. Para la preparación del extracto, se homogeneizaron 3 g de la muestra en 35 mL de etanol acidificado con ácido clorhídrico, se agitó durante 10 min utilizando un agitador y luego se filtró. El material sedimentado se volvió a extraer dos veces más agregándole 10 mL y 5 mL de etanol acidificado con ácido clorhídrico, respectivamente. Los extractos obtenidos en cada una de

las tres extracciones se mezclaron y se agregó la cantidad de etanol acidificado necesaria para alcanzar un volumen final de 50 mL. En el caso de las muestras de referencia, las frambuesas se descongelaron antes de realizar la extracción. Los extractos se prepararon por triplicado. En los jarabes los análisis se evaluaron directamente sobre la muestra.

### III.2.7.2. Contenido de antocianinas monoméricas

A partir de los extractos obtenidos con etanol acidificado se determinó el contenido total de antocianinas monoméricas (ACY) usando el método de pH diferencial de acuerdo al método descrito por Guisti y Wrolstad (2001). Se midió la absorbancia a 510 y 700 nm en buffers a pH 1 y 4,5 usando un espectrofotómetro modelo UV / Vis 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). El mayor componente fenólico identificado en los extractos de frambuesa es la cianidina-3-glucósido (Krüger y col., 2011), por lo tanto el contenido total de antocianinas en este trabajo se calculó de acuerdo a la **ec. III-16** y se expresó como mg de cianidina-3-glucósido por 100 g (base seca).

$$ACY = \frac{A \times PM \times FD \times 1000}{\epsilon \times l} \quad \text{(III-16)}$$

Donde,

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH_{1,0}} - (A_{510} - A_{700})_{pH_{4,5}}$$

PM= peso molecular de la cianidina-3-glucósido (445,2 g/mol)

FD= factor de dilución

l= paso óptico (cm)

$\epsilon$ = coeficiente de extinción molar de la cianidina-3-glucósido (29.600 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

### III.2.7.3. Contenido de pigmentos poliméricos

El color polimérico se determinó utilizando el método del bisulfito (Wrolstad, 1976; 2005). Las muestras blanqueadas con bisulfito se obtuvieron mediante la adición de 0,2 mL de una solución al 20% de metabisulfito de potasio a 2,8 mL de cada extracto. Las muestras control se obtuvieron mediante la adición de agua en lugar de la solución de metabisulfito

de potasio. Las lecturas de absorbancia de ambas muestras (control y blanqueadas) se realizaron a 420 nm y  $\lambda_{\text{vis-max}}$ . También se realizaron lecturas de absorbancia a 700 nm para corregir la turbidez.

El color polimérico (CP), que es un indicador de pigmentos polimerizados, incluyendo los complejos taninos-antocianinas y los compuestos pardos, se calculan mediante el uso de la **ec. III-17**, aplicado a las muestras blanqueadas con la solución de metabisulfito de potasio, suponiendo que sólo las antocianinas monoméricas se blanquean (Somers, 1971).

$$\text{CP} = [(Abs_{420\text{nm}} - Abs_{700\text{nm}}) + (Abs_{\lambda_{\text{vis-max}}} - Abs_{700\text{nm}})] \times \text{Factor de Dilución} \quad \text{(III-17)}$$

#### III.2.7.4. Índice de degradación de antocianinas

El índice de degradación (IDA) es la relación entre el contenido de antocianinas medidas a pH 1 (antocianinas totales: degradadas y no degradadas) y el contenido de antocianinas no degradadas o monoméricas medido por el método de pH diferencial (**sección III.2.7.2**) (Fuleki y Francis, 1968).

$$\text{IDA} = \frac{\text{Contenido de Antocianinas a pH 1}}{\text{Contenido de Antocianinas a pH diferencial}} \quad \text{(III-18)}$$

Este índice es indicativo de la proporción de antocianinas degradadas en la muestra y es útil incluso cuando las antocianinas no fueron identificadas o cuando los coeficientes de extinción son desconocidos (Wroslstad, 1976)

#### III.2.7.5. Análisis de compuestos bioactivos

##### III.2.7.5.1. Contenido de polifenoles totales

El contenido de polifenoles totales (PT) se determinó utilizando el reactivo de Folin-Ciocalteu según el método de Singleton y Rossi (1965) con algunas modificaciones. Consiste en una determinación espectrofotométrica de oxido reducción. El reactivo de Folin-Ciocalteu es una mezcla de ácido fosfotúngstico y de ácido fosfomolibdico que se reducen en medio

alcalino por acción de compuestos fenólicos. La máxima absorción de esta solución se encuentra a 765 nm y es proporcional a la concentración de compuestos fenólicos de la solución ensayada. Se midió la absorbancia a 765 nm utilizando un espectrofotómetro modelo UV / Vis 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). La curva de calibración se realizó con ácido gálico como estándar. La determinación se realizó a partir de los extractos metanólicos obtenidos según **sección III.2.7.1**. Los resultados se expresaron como equivalentes de ácido gálico en miligramos por 100 g de materia seca (mg GAE/100 g de b.s.).

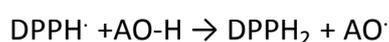
#### III.2.7.5.2. Capacidad antioxidante

La actividad antioxidante de las frambuesas se determinó a través de los ensayos de FRAP y DPPH•. El ensayo FRAP describe la capacidad reductora del ion férrico. A pH bajo, cuando el complejo 2, 4, 6-tripiridil-triazina férrico ( $\text{Fe}^{+3}$  TPTZ) se reduce a 2, 4, 6-tripiridil-triazina ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$  TPTZ) se desarrolla un color azul profundo que tiene máximo de absorción a 593 nm (Benzie y Strain, 1996). La capacidad de reducir el hierro se considera un índice de la potencia antioxidante de la muestra.

El ensayo DPPH• se basa en la capacidad de las muestras para reducir el radical libre DPPH•. Este radical es estable y tiene un color púrpura que se pierde progresivamente al añadir una muestra que contiene antioxidantes. Sin embargo, en algunos casos, la interpretación es complicada debido a que algunas moléculas pueden causar interferencia si tienen un espectro de absorción similar al de DPPH•, tales como carotenoides (Moure y col., 2001).

#### *Actividad Antirradicalaria (DPPH•)*

La técnica empleada para determinar la actividad antirradicalaria consistió en medir la desaparición del radical libre estable 1,1-difenil-2-picrilhidrazilo (DPPH•) en solución metanólica por la acción del agregado de los extractos metanólicos obtenidos a partir de las muestras (Brand-Williams y col., 1995).



(III-19)

Donde,

AO-H = compuesto antioxidante

El consumo del radical por el agregado de alícuotas de los extractos se monitoreó por espectrofotometría visible en su máximo de absorción ( $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$ ) hasta alcanzar el estado estacionario.

Se colocaron 3 mL de la solución de DPPH• en una cubeta y se mezclaron con alícuotas de extracto de frambuesa. Se monitoreó la disminución de la absorbancia a 515 nm, siendo la absorbancia inicial del radical libre  $1,00 \pm 0,01 \text{ AU}$  a 515 nm. La absorbancia del sistema en el estado estacionario se estimó mediante el ajuste matemático de las curvas cinéticas realizadas utilizando el software de Origin 8.0. Se midieron los porcentajes de consumo de radical para diferentes cantidades de alícuotas de extracto de frambuesa hasta que se alcanzó la estabilización de la reacción, con el fin de encontrar el valor de  $EC_{50}$ . Este parámetro refleja la cantidad de antioxidante necesaria para reducir en un 50% la concentración inicial de DPPH• y se expresó en g b.s./g DPPH•. La actividad antiradicalaria (ARP) se define como la inversa de  $EC_{50}$  en base seca.

#### *Poder reductor del $Fe^{+3}$ (FRAP)*

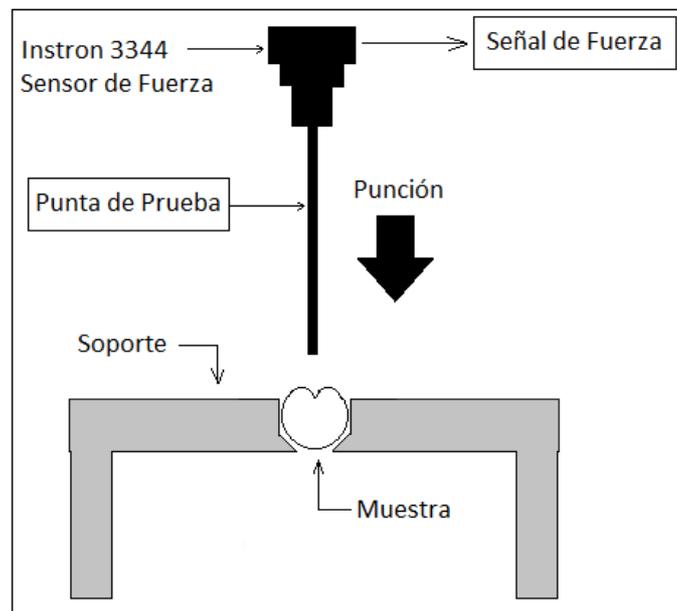
Se llevó a cabo el método FRAP (Ferric Reducing/ Antioxidant Power) descrito por Benzie y Strain (1996). 900  $\mu\text{L}$  del reactivo FRAP, que contiene TPTZ,  $FeCl_3$  y buffer acetato, se mezclaron con 90  $\mu\text{L}$  de agua destilada y 30  $\mu\text{L}$  del extracto de la muestra o el blanco (los disolventes usados para la extracción). Tras incubar a  $37^\circ\text{C}$ , se tomaron los valores de absorbancia a 595 nm a los 4, 30 y 60 minutos, dado que 4 min es el tiempo que se toma habitualmente la reacción para comenzar a formar el complejo hierro-TPTZ (Pulido y col., 2000). Al mismo tiempo se obtuvo una curva de calibración con concentraciones conocidas de  $Fe^{+2}$  entre 100 - 2000 M ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Se expresó el cambio de absorbancia en  $Fe^{+2} \mu\text{moles}/100 \text{ g}$  de muestra en base seca. La absorbancia se midió utilizando un espectrofotómetro modelo UV/Vis 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina).

### III.2.8. PROPIEDADES MECÁNICAS

Se obtuvieron curvas de fuerza-deformación mediante ensayos de punción y de cizallamiento de Kramer realizadas con un equipo Instron Machine Modelo 3344 – N° Serie R2313 (Instron Corporation, Canton, MA, USA), conectado por medio de una computadora al software *Instron Bluehill Material Testing Software*.

#### III.2.8.1. Ensayo de Punción

Para este ensayo se utilizó una punta de penetración de 3 mm de diámetro. La muestra se pesó y midió mediante un calibre (altura y diámetro) y luego se la colocó en posición horizontal sobre una placa específica para muestras de base redondeada (**Figura III-4**). La prueba se daba por finalizada una vez que la punta de penetración atravesaba completamente la muestra.



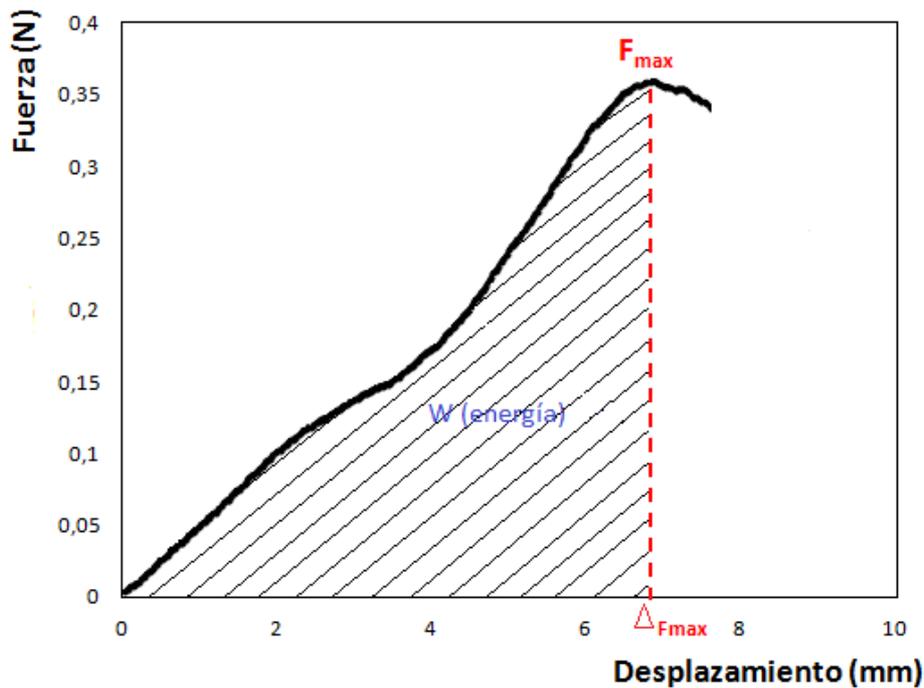
**Figura III-4.** Esquema del equipo para el ensayo de punción.

Las condiciones de trabajo utilizadas fueron:

- Velocidad de cabezal: 20 mm/min
- Intervalo de tiempo (captura de datos): 100 ms
- Rango de carga: 50 N

A partir de las curvas obtenidas del tipo de la mostrada en la **Figura III-5**, se evaluaron los siguientes parámetros:

- Fuerza Máxima ( $F_{\text{máx}}$ )
- Distancia correspondiente a la fuerza máxima ( $\Delta_{F_{\text{máx}}}$ )
- Trabajo/ Energía: área bajo la curva ( $W$ ).



**Figura III-5.** Curva típica de fuerza-desplazamiento identificando las variables evaluadas para la caracterización de las propiedades mecánicas mediante el ensayo de punción.

### III.2.8.2. Ensayo de cizallamiento de Kramer

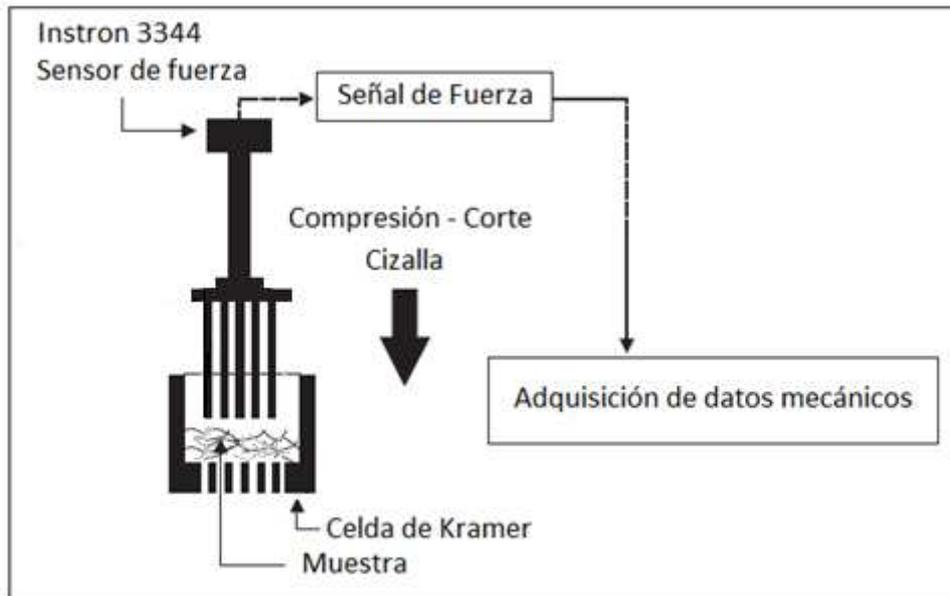
Dicho ensayo se llevó a cabo utilizando una celda de  $55 \times 50 \times 60 \text{ mm}^3$ . El accesorio móvil consta de 5 cuchillas verticales metálicas de 3 mm de espesor separadas entre ellas por una distancia de 3 mm (**Figura III-6**).

Para cada ensayo, un grupo de muestras se pesó y se colocó dentro de la celda de medida procurando la formación de un lecho de 15 mm de altura. La prueba se daba por finalizada cuando las cuchillas atravesaban completamente el lecho de frutas.

Las condiciones de trabajo utilizadas fueron:

- Velocidad de cabezal: 20 mm/min

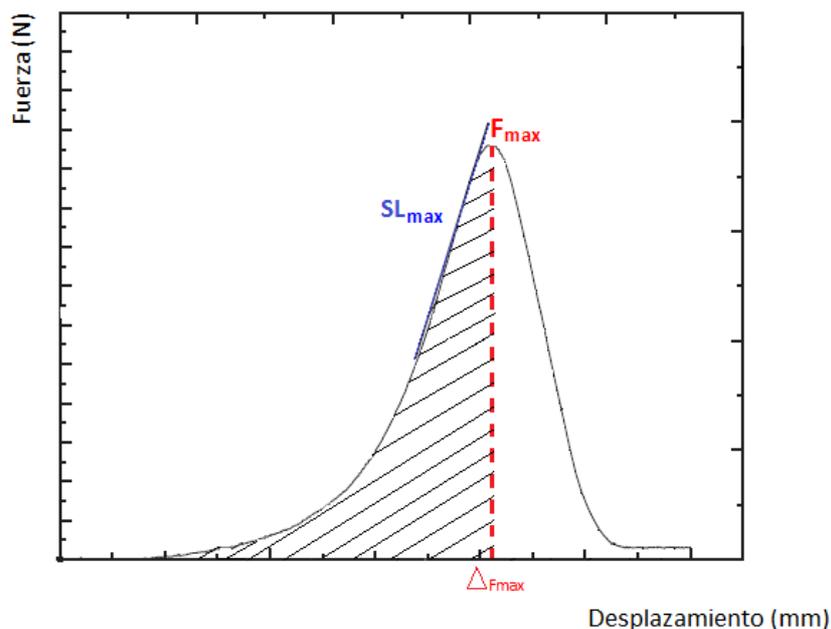
- Intervalo de tiempo (captura de datos): 50 ms
- Rango de carga: 5000 N (control); 1000 N (infusiones)



**Figura III-6.** Esquema del equipo para la celda de Kramer

A partir de los resultados obtenidos de las curvas fuerza-distancia (**Figura III-7**) se evaluaron los siguientes parámetros:

- Fuerza Máxima ( $F_{Max}$ )
- Distancia correspondiente a la fuerza máxima ( $\Delta_{Fmax}$ )
- Pendiente máxima ( $SL_{máx}$ )
- Trabajo/Energía: área bajo la curva (W)



**Figura III-7.** Curva típica de fuerza-desplazamiento identificando las variables calculadas para la caracterización de las propiedades mecánicas mediante un ensayo con celda de Kramer.

### III.2.9. CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN E HIGROSCOPICIDAD

#### *Capacidad de rehidratación*

Se determinó sumergiendo la muestra deshidratada en agua destilada en un baño termostatzado y registrando el incremento de peso a lo largo del tiempo. Se utilizó una relación de 1 g de muestra en 20 mL de agua destilada y la temperatura de rehidratación fue  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . A distintos intervalos de tiempo (0, 5, 15, 30 min y luego cada 15 min) las muestras se extraían del agua, se drenaban y se pesaban. El drenado del agua superficial se realizó colocando la muestra sobre papel de filtro depositado en un embudo Büchner conectado a un kitasato, al cual se le aplicó vacío durante 1 min (30 s de cada lado). El peso se registró hasta alcanzar un plateau en la curva de ganancia de peso.

La capacidad de rehidratación CR (% p/p) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\%CR = \left( \frac{W_r}{W_d} \right) \times 100 \quad \text{(III-20)}$$

Donde,

$W_r$ = masa de la muestra rehidratada

$W_d$ = masa de la muestra deshidratada

### *Higroscopicidad*

Se evaluó la higroscopicidad de las distintas frambuesas deshidratadas por exposición de las mismas a una atmósfera a 75% HR a 20°C durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Para ello se utilizó un desecador provisto de una solución sobresaturada de cloruro de sodio para generar 75% de humedad relativa ambiente. Las muestras se pesaron y se introdujeron en el interior del desecador, el cual se almacenó en una incubadora con control frío-calor programada a 20°C. Se registró el incremento de peso a lo largo del tiempo (absorción de agua) por triplicado y se expresó el % de higroscopicidad ( $H_i$ ) como el promedio de diez registros de contenido de agua consecutivo en la zona del equilibrio.

## III.2.10. PROPIEDADES FÍSICAS

### III.2.10.1. *Isotermas de sorción de agua*

#### *Humidificación*

Las muestras se almacenaron en desecadores a 20°C a diversas humedades relativas (HR) hasta alcanzar peso constante, empleando soluciones saturadas de las siguientes sales: cloruro de litio, acetato de potasio, cloruro de magnesio, carbonato de potasio, nitrato de magnesio, bromuro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, cloruro de potasio y cloruro de bario logrando HR del orden de 11%, 22%, 33%, 43%, 52%, 58%, 75%, 80%, 84% y 90% respectivamente (Greenspan, 1977).

### *Determinación de los contenidos de agua*

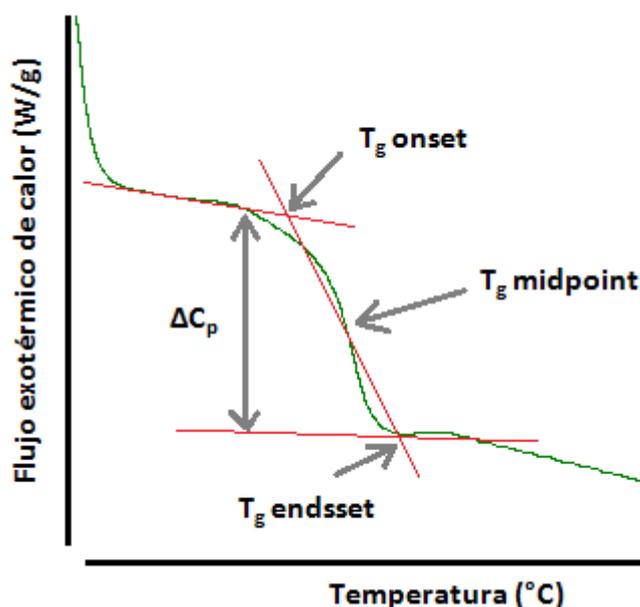
La determinación del contenido de agua se realizó sobre las muestras previamente equilibradas a diferentes humedades relativas. Se determinó el contenido de agua como se explicó anteriormente (**sección III.2.3**).

#### III.2.10.2. *Transiciones térmicas*

Luego de la humidificación de las muestras deshidratadas se determinó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler Toledo modelo 822 (Mettler Toledo AG, Suiza). Las curvas se analizaron con el programa para análisis térmico STARe Thermal Analysis System version 3,1 software (Mettler Toledo AG). Se empleó un método dinámico para obtener la temperatura de transición vítrea. Para ello se pesaron entre 2 y 25 mg de muestra en cápsulas de aluminio de 40  $\mu$ L (Mettler), selladas herméticamente y se midieron utilizando como referencia una cápsula de aluminio vacía con un orificio, utilizando nitrógeno gaseoso como purga (para evitar condensaciones en el sensor del equipo). Las mediciones se realizaron en el rango de temperatura entre -130 y 70°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El intervalo de confianza para los valores de temperatura fue de 1°C. El equipo se calibró por un compuesto de referencia estándar (indio) que posee punto y calor de fusión bien definido.

Las determinaciones de  $T_g$  se realizaron a partir de las discontinuidades detectadas en las curvas de flujo de calor versus temperatura. La  $T_g$  se consideró como la temperatura a la cual comienza el cambio en el calor específico (valor onset) que se detecta en el termograma como un corrimiento endotérmico en la línea de base (**Figura III-8**).

El  $\Delta C_p$  corresponde a la magnitud del cambio en la línea de base debido a la diferencia en capacidad calorífica específica entre el inicio y el final de la  $T_g$ .



**Figura III-8.** Termograma obtenido por calorimetría diferencial de barrido donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

### III.2.10.3. Movilidad molecular del agua y de los sólidos

La movilidad molecular de los sólidos y el agua de las muestras se estimó mediante la determinación de los tiempos de relajación  $T_2$  obtenidos por la técnica de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H-NMR}$ ) resuelta en el tiempo. Se empleó un equipo Bruker Minispec mq20 de resonancia magnética nuclear (RMN) pulsada, con un campo magnético de 0,47 T que opera a una frecuencia de resonancia de 20 MHz.

Las muestras se colocaron en tubos de vidrio de 10 mm de diámetro hasta una altura de 5 cm y luego se equilibraron a 25°C en un baño de agua termostático (Haake Phoenix II C35P, Alemania) antes de realizar la medición. Las mediciones se realizaron a 20°C. El tiempo de relajación  $T_2$  se estimó mediante el método FID (Free Induction Decay) que consiste en la aplicación de un pulso de 90° y la medición del decaimiento exponencial de la señal. El RMN se calibró para las determinaciones de  $T_2$  para el método FID con patrones provistos por Bruker.

### III.2.11. ANÁLISIS SENSORIAL

Con el objeto de evaluar la aceptabilidad de las frambuesas procesadas sobre una base organoléptica, se realizaron estudios sensoriales que involucraron la impresión de consumidores. Se evaluaron por un lado las muestras secadas por corriente de aire y por otro lado Las muestras liofilizadas, sin realizar comparación a nivel sensorial entre ambos tipos de deshidratación.

#### *Área de prueba y presentación de las muestras*

Se seleccionó una habitación con luz natural, temperatura agradable y libre de posibles distracciones, la cual fue dividida en dos sectores: zona de análisis y zona de preparación de las muestras. Para que los juicios fuesen independientes, el sector de análisis fue dividido en seis cubículos blancos. Cada uno de ellos fue provisto de una jarra con agua potable, una jarra con embudo destinada al enjuague de la boca entre degustaciones de muestra y una servilleta.

Las muestras fueron presentadas de manera idéntica en todas sus propiedades, con el propósito de evitar que los jueces estuviesen influenciados por características irrelevantes de las mismas. Las mismas se sirvieron a la temperatura de consumo (25°C). En cada caso, entre 3 y 4 frambuesas fueron suficientes para que los sujetos emitieran su juicio. Sin embargo, si el participante lo requería, se le entregaba mayor cantidad de la muestra.

Todas las muestras se entregaron bajo clave de tres cifras elegidas al azar, con el objeto de no dar indicios sobre los tratamientos evaluados. Dicha clave fue distinta para cada sujeto. El orden de presentación fue al azar pero balanceado. La distribución de los distintos grupos de muestras entre los sujetos también fue al azar.

#### *Formularios*

Los formularios de respuesta se redactaron en base a modelos ya normalizados, en un estilo claro y conciso, sin la menor ambigüedad, para evitar toda duda o discrepancia en su comprensión (Lawless y Heymann, 1999). Los mismos incluyeron instrucciones para la evaluación sensorial y además escalas y términos para expresar el juicio emitido por cada

sujeto. Se incluyó el apartado “observaciones” para que los participantes expresaran su opinión proporcionando además cierta información no suministrada por la estadística.

### *Jueces*

Fueron invitados a participar de las sesiones estudiantes y docentes universitarios, cuyas edades oscilaron entre los 20 y 40 años. Al finalizar la prueba se les proporcionó una pequeña recompensa, consistente en una golosina, en agradecimiento por su colaboración.

### *Test de Campo*

Se realizó un test de campo con consumidores con el objeto de evaluar la impresión global respecto de algunas características de las frambuesas. Para ello se siguió el protocolo para este tipo de pruebas descrito por Lawless y Heymann (1999).

En la prueba de impresión global (**Formulario 1, punto 1**) se empleó una escala hedónica de 9 puntos balanceados, con extremos desde “me disgusta mucho” a “me gusta mucho”.

Se incluyeron en el formulario otras tres preguntas relacionadas con la evaluación de características de las frambuesas (apariencia, textura y sabor) a través de escalas de punto adecuado de 9 puntos, con el objetivo de analizar si el atributo se encontraba con la adecuada intensidad (**Formulario 1, punto 2**).

Se evaluó también la acidez y el color por medio de la escala “lo justo” por medio de una escala de 5 puntos con extremos “muy ácida” y “muy baja acidez” para evaluar la acidez, y con extremos “muy oscura” y “muy clara” para evaluar el color (**Formulario 1, punto 3**).

## **FORMULARIO N° 1**

**1.** Usted recibe 4 muestras en recipientes rotulados. Evalúe la PREFERENCIA GLOBAL de las mismas y marque con una cruz la opción que mejor representa su juicio.

Muestra N°	Me disgusta mucho								Me gusta mucho
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

2. Usted recibe 4 muestras en recipientes rotulados. Evalúe la los siguientes atributos de cada una y marque con una cruz la opción que mejor representa su juicio.

#### APARIENCIA

Muestra N°	Me disgusta mucho								Me gusta mucho
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

#### TEXTURA

Muestra N°	Me disgusta mucho								Me gusta mucho
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

#### SABOR

Muestra N°	Me disgusta mucho								Me gusta mucho
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

3. Para los siguientes atributos, indique su juicio colocando una cruz en el casillero correspondiente.

**Atributo: ACIDEZ**

Muestra N°	Muy baja		Justo		Muy ácida
	1	2	3	4	5

**Atributo: COLOR**

Muestra N°	Muy claro		Justo		Muy oscuro
	1	2	3	4	5

Para la realización de este test de campo cada juez dispuso de cuatro muestras diferentes, cada una codificada con 3 números al azar. Todos los participantes recibieron la mismas muestras con diferente codificación y fueron advertidos que dichas muestras correspondían a productos de frambuesas deshidratados.

Se analizó la información brindada por los consumidores calculando el promedio del puntaje otorgado en cada prueba y la correspondiente desviación estándar. Se calculó el porcentaje de respuestas de cada categoría otorgado en cada prueba.

## III.2.12. MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS

III.2.12.1. *Cinética de rehidratación*

Se utilizó el modelo de Peleg (1988) obteniéndose (III-21) los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$ :

$$M - M_0 = \frac{t}{(k_1 + k_2 \times t)} \quad \text{(III-21)}$$

Donde,

$M_0$ : valor de la variación de masa (agua o solutos) ( $\Delta M / \Delta M_w / \Delta M_s$ ) o sólidos solubles de la fracción líquida de la fruta a tiempo 0.

$M$ : valor de la variación de masa (agua o solutos) ( $\Delta M/\Delta M_w/\Delta M_s$ ) o sólidos solubles de la fracción líquida de la fruta a tiempo  $t$ .

$k_1$ : constante relacionada con la inversa de la transferencia de masa (agua o solutos) ( $s^{-1}$ ).

$k_2$ : constante relacionada con la inversa de los valores asintóticos de las curvas.

### III.2.12.2 *Isotermas de sorción de agua*

Las isotermas de sorción de agua se ajustaron mediante la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (**ec. III-22**) a los valores experimentales. Esta ecuación es ampliamente utilizada en alimentos y se aplica en un amplio rango de HR como el empleado en este trabajo (Saravacos y col., 1986; Furmaniak y col., 2007a y b, 2009; Yanniotis y Blahovec, 2009).

$$m = \frac{m_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad \text{(III-22)}$$

Donde,

$m$  = contenido de agua en base seca (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.).

$m_0$  = contenido de agua límite de hidratación cinética relacionada con la adsorción en la primera capa (g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.).

$a_w$  = valor de actividad de agua del producto.

$C$  = constante Guggenheim, relacionada con el calor de sorción del agua a la primera capa de sitios activos del sólido.

$K$  = factor que corrige las propiedades de las moléculas de agua de la multicapa respecto del agua libre.

### III.2.13. DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El diseño experimental fue un diseño completamente al azar. Para todas las determinaciones, excepto para la medición del color superficial y textura, se realizaron tres réplicas. Los resultados se expresaron mediante la media y el desvío estándar asociado a la media (DE). El análisis de la varianza (ANOVA) se llevó a cabo para establecer la presencia o

ausencia de diferencias significativas entre los tratamientos de acuerdo con los tres factores estudiados: "aditivo ", " tipo de infusión" y "tipo de secado". Las comparaciones múltiples se han realizado mediante la prueba de Tukey con un nivel de significancia de  $p < 0,05$ . Al aplicar este modelo con estructura cruzada de los factores (ANOVA factorial), la atención se fijó en dos aspectos: (1) la interacción (el comportamiento de la variable en estudio según varían los niveles de un factor a través de los niveles del otro u otros), y (2) los efectos principales (el comportamiento de dicha variable producido por cada uno de los factores en forma independiente). Es decir, los ensayos factoriales permitieron extraer información sobre la independencia o dependencia de los factores (Underwood, 1997). La presencia de una interacción significativa indica que los factores no son independientes entre sí. En caso de detectar interacciones significativas entre los factores, la prueba de Tukey se realizó sólo para la interacción. En caso contrario, se realizó la prueba de Tukey para los efectos principales de cada factor.

Por otro lado se realizó un análisis de componentes principales (ACP) para comparar de manera descriptiva todas las variables utilizadas para caracterizar las frambuesas. El objetivo de esta técnica es condensar la información contenida en una variable cuantitativa  $p$ -dimensional de respuesta en un número reducido de nuevas variables no correlacionadas entre sí, que son combinación lineal de las variables primitivas y explican el máximo de la inercia o variabilidad total. Es una técnica no paramétrica simple que permite extraer la información relevante. Se ponen en evidencias agrupamientos detectándose las principales variables responsables (Bramardi, 2011). Este análisis se utilizó para realizar un análisis integral de la información analizada en cada sección, trazando finalmente en el gráfico de componentes principales una variable "calidad" que permite visualizar las condiciones óptimas de procesamiento.

Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo utilizando el software STATISTICA versión 8.0. (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EE.UU.).

# **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

En esta sección se analiza la caracterización de las frutas empleadas en este trabajo. La **Tabla IV.1-1** muestra las propiedades fisicoquímicas de frambuesas congeladas (muestras de referencia).

La frambuesa es un fruto que presenta una gran variabilidad en cuanto al contenido de sus compuestos bioactivos. Dicha variabilidad depende de muchos factores, tales como el método de extracción utilizado, las condiciones de cultivo, la madurez y el tiempo y condiciones de almacenamiento (Ochoa y col., 1999; Balogh y col., 2010; Zhang y col., 2010; Bobinaite y col., 2012; Chen y col., 2013).

**Tabla IV.1-1.** Propiedades fisicoquímicas de frambuesas congeladas (var. Autumn Bliss)

Propiedades físico-químicas de las frambuesas	Media $\pm$ DS
Contenido de agua (H, g H <sub>2</sub> O/100 g fruta fresca)	85 $\pm$ 3
Actividad acuosa (a <sub>w</sub> medida a 25°C)	0,97 $\pm$ 0,02
pH	3,13 $\pm$ 0,02
Acidez Total (AT, g ácido cítrico/100g base seca)	1,78 $\pm$ 0,04
Sólidos Solubles Totales (Brix)	8,8 $\pm$ 0,8
Cenizas (%)	0,363 $\pm$ 0,012
Azúcares Totales (AZT, g glucosa/100 g base seca)	49,4 $\pm$ 0,5
Azúcares Reductores (AZR, g glucosa/ 100g base seca)	9,2 $\pm$ 1,3
Antocianinas (ACY, mg Cyd-3-glu /100 g base seca)	542 $\pm$ 34
Polifenoles Totales (PT, mg ácido gálico /100g base seca)	1573 $\pm$ 13
FRAP ( $\mu$ mol Fe <sup>2+</sup> /100g base seca)	20611 $\pm$ 478
ARP (1/EC <sub>50</sub> , 100g <sup>-1</sup> base seca)	422 $\pm$ 22

Zhang y col. (2010) evaluaron siete cultivares diferentes de frambuesas y obtuvieron un contenido de antocianinas monoméricas totales (ACY) que varió en un rango de 100 a 950 mg Cyd-3-glu/100 g b.s., resultados que son similares a los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, estas mismas variedades presentaron valores significativamente más altos en el

contenido de polifenoles totales (PT= 4090 - 9850 mg ácido gálico/100 g b.s.). El diferente método de extracción utilizado por estos autores, tanto el solvente (acetona) como las condiciones de extracción, podría explicar las diferencias en el contenido de polifenoles totales. Por otro lado, Bobinaite y col. (2012) estudiaron el contenido de ACY y PT en 19 variedades de frambuesas cultivadas en Lituania, reportando un contenido total de antocianinas en un amplio rango que varía de  $\approx 13$  (frambuesa amarilla, var. Beglianka) a 2051 mg Cyd-3-glu / 100 g b.s. (frambuesa negra, var. Bristol), rango dentro del cual se encuentra el contenido de ACY obtenido en este trabajo. El contenido de PT de esos mismos cultivares osciló entre 2341 (var. Pokusa) y 3436 mg ácido gálico/100 g b.s. (var. Bristol). En este caso, Bobinaite y col. (2012) utilizaron metanol acidificado con HCl como solvente y una metodología diferente para la determinación de PT. En otro estudio, Chen y col. (2013) analizaron el contenido de polifenoles totales, flavonoides, antocianinas y la capacidad antioxidante de 15 variedades de frambuesa comerciales cultivadas en el norte de China, informando un valor similar en el contenido de polifenoles totales en la var. Autumn Bliss ( $1597 \pm 1,1$  mg ácido gálico/100 g b.s.) al presentado en este trabajo. Sin embargo, obtuvieron un menor valor de ACY (169 mg Cyd-3-glu / 100 g b.s.). Estos autores utilizaron metanol acidificado con HCl como solvente de extracción en la determinación de ACY. Balogh y col. (2010) también reportaron valores similares de PT ( $\approx 1231 - 1821$  mg ácido gálico/100 g b.s.) en 3 variedades diferentes de frambuesas. Sin embargo, otras variedades de la Patagonia Argentina (Schoenemann, Heritage, Rubi, Glen Glova, Comox, Titan y Meeker) analizadas por Ochoa y col. (1999) presentaron un contenido menor de antocianinas ( $\approx 129 - 197$  mg Cyd-3-glu / 100 g de b.s.), siendo la acidez, el contenido de sólidos solubles y el pH similares a los obtenidos en este trabajo (**Tabla IV.1-1**). El menor contenido de ACY obtenido por estos autores podría deberse a que las determinaciones las realizaron directamente sobre la pulpa de la fruta, sin realizar una extracción previa con solvente.

Estos estudios muestran la gran variabilidad que puede existir en cuanto al contenido de ACY y PT entre los distintos cultivares, incluso para el mismo cultivar. Sin embargo es necesario tener en cuenta, como ya se ha mencionado, que los valores informados dependerán en gran medida del método de extracción utilizado para su determinación.

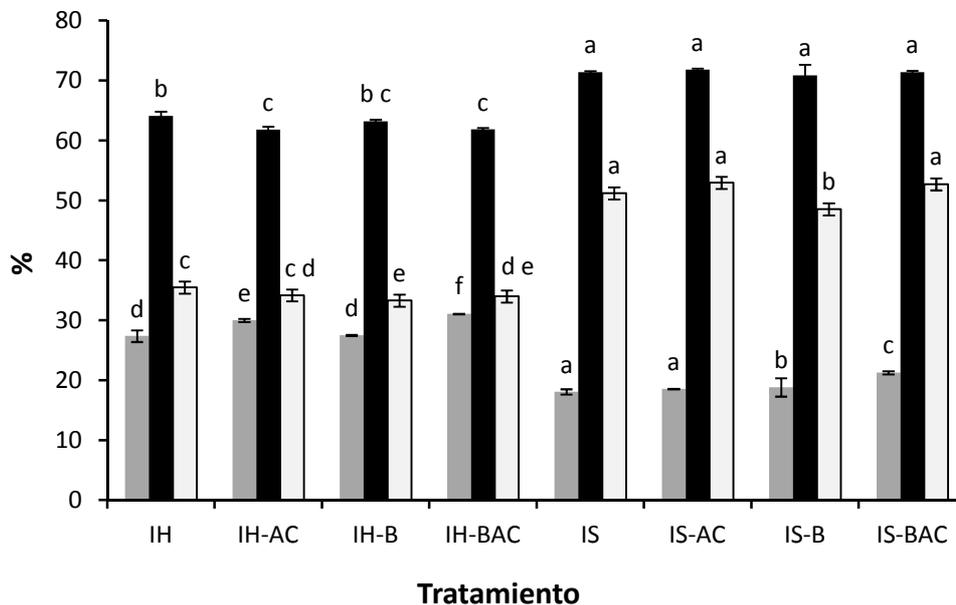
## IV.2. FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE PROCESOS DE INFUSIÓN

En esta sección se analizarán tanto las frutas como los jarabes obtenidos al cabo de los procesos de deshidratación osmótica.

### IV.2.1. TRANSPORTE DE MATERIA Y CAMBIOS COMPOSICIONALES

Cuando un tejido celular se sumerge en una solución hipertónica con el objeto de reducir su actividad de agua, queda expuesto a un gradiente de potencial químico que provoca un flujo de salida de agua de las células hacia la solución circundante y, en menor medida ocurre la transferencia de solutos hacia el interior del tejido celular. De esta manera, el volumen del protoplasto disminuye y las células comienzan a contraerse. La estructura abierta del tejido de las frutas y la semipermeabilidad de las membranas celulares también permiten la difusión de los solutos desde la solución osmótica hacia la fase del líquido extracelular y el flujo de entrada de solución osmótica por capilaridad (Chiralt y Talens, 2005). Por lo tanto, los fenómenos de transferencia de masa y de contracción del tejido se propagan simultáneamente. Mientras transcurre la deshidratación osmótica desde la superficie hacia el centro del tejido, las diferentes capas de células experimentan diferentes condiciones de pérdida de agua, de ganancia de sólidos y de deformación del tejido (Salvatori y col., 1998). Estos cambios ocurren en diferente grado, dependiendo de la matriz y de las condiciones del proceso, lo cual afecta no sólo a las propiedades macroscópicas de la muestra, sino también a la fisiología celular y a las reacciones bioquímicas. La **Figura IV.2-1** muestra que las frambuesas sufrieron una pérdida de peso  $\approx 34\%$  en las infusiones húmedas (IH) y un  $\approx 51\%$  en las infusiones secas (IS). Como era de esperar, estos valores no se vieron afectados por el tipo de conservante utilizado en la preparación del medio osmótico (sacarosa en combinación con ácido, bisulfito o ambas). Las frambuesas sometidas a tratamientos de infusión seca mostraron una mayor pérdida de agua y una menor ganancia de solutos que las muestras tratadas con infusión húmeda. El contenido de agua se redujo de  $85\%$  (p/p) en la fruta fresca hasta  $\approx 51\%$  (p/p) en las muestras sometidas a los distintos procesos de infusión, alcanzando una  $a_w$  final = 0,85. Por lo tanto, los productos obtenidos, si bien son frutos de elevada humedad, pertenecen a la categoría de los alimentos conocidos

como "frutos de humedad intermedia" estables a temperatura ambiente (Alzamora y col., 2000).



**Figura IV.2-1.** Porcentaje de pérdida de peso ( $\Delta M$ ) (■), pérdida de agua ( $\Delta M_{H_2O}$ ) (■) y ganancia de azúcar ( $\Delta M_{SS}$ ) (■) de las frambuesas sometidas a los diferentes tratamientos de deshidratación osmótica. Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC. Las barras verticales representan la desviación estándar asociada a las medias. Medias con una letra diferente son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Otras variables analizadas fueron el encogimiento volumétrico (E) y la densidad aparente ( $\rho_a$ ) de las frambuesas después ser sometidas a las diferentes infusiones (**Figura IV.2-2**). De acuerdo con el ANOVA realizado sobre las variables que se muestran en la **Tabla IV.2-1** y en la **Figura IV.2-2** no se encontró interacción entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" en las variables AZR ( $F_{3,9} = 5,65$ ;  $p < 0,01$ ), E ( $F_{3,9} = 4,35$ ;  $p < 0,01$ ) y  $\rho_a$  ( $F_{3,9} = 6$ ;  $p < 0,003$ ). Es decir, que el contenido de azúcares reductores, el grado de encogimiento y la densidad de las muestras no dependieron del efecto de la combinación entre los aditivos y el tipo de infusión. Sin embargo, se observó interacción entre los factores en el resto de las variables: azúcares totales (AZT) ( $F_{3,9} = 3,81$ ;  $p < 0,01$ ), pH ( $F_{3,9} = 145,3$ ;  $p < 0,0001$ ) y acidez total (AT) ( $F_{3,9} = 4,29$ ;  $p < 0,05$ ). Ambos tratamientos osmóticos resultaron en una disminución del volumen de las muestras. La contracción de frutas con infusión húmeda fue de  $\approx 27\%$ , mientras que los tratamientos con infusión seca dieron como resultado un cambio de volumen mayor ( $\approx 46\%$ ). El volumen de las muestras osmotizadas se ha explicado a menudo en términos de la variación de los volúmenes de la fase líquida (agua más los sólidos

solubles) y de la fase de gaseosa presentes en los espacios intercelulares del tejido (Fito y col., 2002). La disminución del volumen de la fase líquida de las frutas depende de la relación entre la ganancia de sólidos y la pérdida de agua ( $\Delta M_{SS}/\Delta M_{H_2O}$ ); cuanto menor sea esta relación menor será la reducción de volumen hasta un determinado nivel de concentración de la muestra.

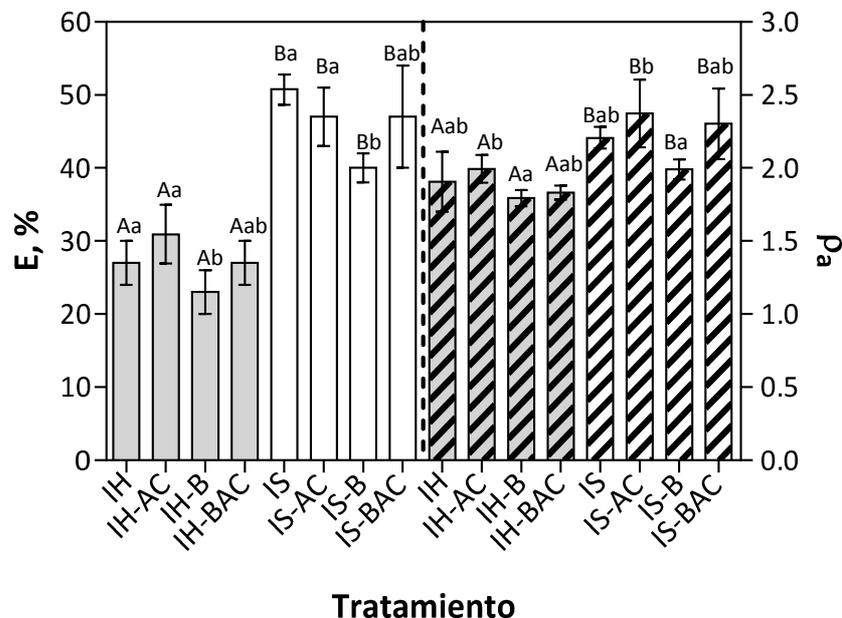
**Tabla IV.2-1.** Contenido de agua (H), azúcares totales (AZT), azúcares reductores (AZR), pH y acidez (AT) de las frambuesas sometidas a los diferentes tratamientos de deshidratación osmótica. Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC.

Muestra	H (% b.s.)	AZT (% b.s.)	AZR (% b.s.)	pH	AT (% b.s.)
IH	96 ± 4 <sup>a</sup>	105,5 ± 0,6 <sup>b</sup>	3,42 ± 0,14 <sup>Aa</sup>	3,513 ± 0,012 <sup>d</sup>	0,63 ± 0,06 <sup>a</sup>
IH-AC	104 ± 3 <sup>ab</sup>	108,3 ± 0,3 <sup>cd</sup>	3,53 ± 0,05 <sup>Aa</sup>	2,36 ± 0,03 <sup>a</sup>	4,38 ± 0,09 <sup>d</sup>
IH-B	94,3 ± 1,3 <sup>a</sup>	102,03 ± 0,27 <sup>a</sup>	3,4 ± 0,2 <sup>Ab</sup>	3,58 ± 0,03 <sup>d</sup>	0,599 ± 0,019 <sup>a</sup>
IH-BAC	103,6 ± 1,4 <sup>ab</sup>	110,5 ± 0,3 <sup>ef</sup>	3,54 ± 0,05 <sup>Aa</sup>	2,36 ± 0,05 <sup>a</sup>	4,19 ± 1,17 <sup>d</sup>
IS	106,7 ± 1,7 <sup>ab</sup>	105,6 ± 0,6 <sup>b</sup>	3,62 ± 0,05 <sup>Ba</sup>	3,19 ± 0,03 <sup>c</sup>	1,56 ± 0,05 <sup>b</sup>
IS-AC	111,5 ± 1,8 <sup>b</sup>	109,8 ± 0,3 <sup>de</sup>	3,73 ± 0,12 <sup>Ba</sup>	2,53 ± 0,04 <sup>b</sup>	5,17 ± 0,07 <sup>e</sup>
IS-B	100 ± 12 <sup>a</sup>	107,4 ± 1,2 <sup>c</sup>	3,44 ± 0,12 <sup>Bb</sup>	3,16 ± 0,03 <sup>c</sup>	1,512 ± 0,083 <sup>b</sup>
IS-BAC	114 ± 2 <sup>b</sup>	111,9 ± 0,3 <sup>f</sup>	3,7 ± 0,2 <sup>Ba</sup>	2,50 ± 0,02 <sup>b</sup>	4,783 ± 0,112 <sup>e</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente en el superíndice indica que son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ). Para la variable AZR se utilizó superíndices en mayúsculas y minúsculas para indicar el efecto principal de los factores: "tipo de infusión" y "aditivo", respectivamente.

En este caso, la mayor pérdida de agua ocurrió en las frambuesas sometidas a infusiones secas, lo cual podría atribuirse a la mayor velocidad de difusión que se produjo en los primeros estadios del proceso de ósmosis, debido a la mayor fuerza impulsora inicial. Esto condujo a una rápida reducción de volumen reduciendo así la transferencia de solutos dentro de la fruta, posiblemente en los espacios intercelulares del tejido, donde tienen lugar en mayor grado los mecanismos difusivos. Además, el desarrollo de una capa superficial concentrada en sólidos durante la ósmosis pudo haber reducido la penetración de azúcar durante las etapas finales del proceso. Por lo tanto, el flujo trans-membrana de agua probablemente haya prevalecido en estas muestras en lugar de la difusión de solutos externos, lo que se tradujo en una reducción de la relación  $\Delta M_{SS}/\Delta M_{H_2O}$  y por lo tanto en

una mayor eficiencia en la eliminación de agua y una menor absorción de azúcar. Durante el proceso de infusión seca se eliminó más del 70% de agua de las frutas y, al mismo tiempo, la ganancia de sólidos alcanzó un  $\approx 20\%$  con respecto a la masa inicial. Los valores correspondientes para las frutas tratadas con infusión húmeda fueron del 63% de pérdida de agua y del 30% de ganancia de solutos (**Figura IV.2-1**). A pesar de las diferencias observadas en los distintos tipos de infusión en cuanto a la pérdida de agua y a la penetración de solutos, como era de esperar, no se observaron diferencias muy importantes en el contenido final de agua y de azúcar de las frutas (**Tabla IV.2-1**), ya que estos valores están determinados por la condición final de equilibrio ( $a_w = 0,85$ ), descritos en la metodología. Sólo las muestras IS-BAC presentaron un valor ligeramente superior AZT en comparación con los otros tratamientos de infusión.



**Figura IV.2-2.** Encogimiento volumétrico ( $E$ ) y densidad aparente ( $\rho_a$ ) de las frambuesas después ser sometidas a las diferentes infusiones. (Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Para ambas variables se utilizaron letras mayúsculas y minúsculas para diferenciar el efecto principal de los factores: "tipo de infusión" y "aditivo", respectivamente ( $p < 0,05$ ).

Es importante señalar que en los sistemas celulares, donde las membranas semipermeables separan las fases interna y externa, la transferencia de masa se manifiesta acoplada a deformaciones mecánicas de la estructura celular. El mayor colapso observado en las muestras sometidas a infusiones secas implica que los mecanismos de transferencia

de masa para cada gradiente osmótico aplicado (bajo infusión seca o húmeda) fueron diferentes y afectaron la manera en que el agua y los solutos interactuaron con la matriz del tejido, así como con otros compuestos. Por lo tanto, las diferencias en la redistribución de agua y solutos en el tejido vegetal después de los tratamientos y su movilidad molecular afectarán fuertemente las propiedades físico-químicas de los materiales, pudiendo modificar las características de calidad de los productos como el color, la textura, el valor nutritivo y la estabilidad durante el almacenamiento.

En general, el contenido total de azúcares (AZT) en las frambuesas aumentó significativamente después de las infusiones, pero hubo una reducción en el contenido de azúcares reductores (AZR) (**Tabla IV.2-1**). El estudio estadístico del contenido de AZR en el equilibrio mostró diferencias leves pero significativas entre las muestras sometidas a infusiones secas y a infusiones húmedas. La mayor pérdida en el contenido de AZR fue en frambuesas sometidas a infusiones húmedas, probablemente debido a que estas muestras estuvieron en contacto, desde el principio del proceso con un mayor volumen de jarabe libre de azúcares reductores. Por otro lado, la formación de una capa densa de sacarosa alrededor de la superficie de las frutas sometidas a infusiones secas podrían haber actuado también como barrera adicional a la pérdida de AZR, ácidos o nutrientes hacia el jarabe. Cuando se analizó el factor "tipo de aditivo", se observó que las muestras con bisulfito de sodio (IH-B, IS-B) retuvieron una menor cantidad de azúcares reductores, debido posiblemente a la presencia de compuestos de adición de bisulfito formados por la unión de bisulfito de sodio al grupo carbonilo (aldehídos y cetonas) de los azúcares reductores, reacción que ocurre por ataque nucleofílico (Warren, 1974). Por otro lado, las muestras mostraron una disminución significativa en la AT en comparación con el control, principalmente después de las infusiones húmedas. Las muestras que fueron sometidas a un medio más ácido (AC o BAC) experimentaron, como era de esperar, un aumento significativo de la acidez en ambos tipos de infusiones. La estabilización de los valores de AT tanto en las muestras (**Tabla IV.2-1**) como en el correspondiente jarabe es el resultado de la formación de un equilibrio ácido entre la fruta y el medio osmótico y del transporte de agua y solutos que tiene lugar en el tejido durante el proceso de ósmosis. Aunque la correspondiente reducción en el pH de estas muestras podría haber acelerado la hidrólisis ácida de la sacarosa a lo largo del tiempo de proceso (10 días), se observó una concentración similar de AZR en todas las muestras, tanto acidificadas como no acidificadas, lo que denota que la

causa principal de disminución de este tipo de azúcares ha sido la pérdida por difusión al medio de los azúcares reductores naturales de la fruta. Estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores (Valdes-Fragoso y col., 1999; Germer y col., 2012), los cuales, en sus estudios sobre la reutilización de los jarabes obtenidos luego de la deshidratación osmótica de manzanas y duraznos, respectivamente, llegaron a la conclusión de que el aumento de AZR de los jarabes se debía a la difusión desde la fruta y no debido a reacciones enzimáticas o de hidrólisis ácida de azúcares no reductores.

Los jarabes obtenidos presentaron valores de AZT que oscilan entre  $51 \pm 0,1$  y  $54 \pm 0,1$  g azúcar/100 g de jarabe, lo que implica que, a pesar de la dilución debida a la pérdida de agua de las frutas, estos jarabes tienen aún un considerable potencial osmótico para ser reutilizado como solución osmótica, en lugar de desecharlos. Además, la reducción en el pH del jarabe ( $\approx 2,4$  unidades) debido a la acidificación inicial realizada en algunas formulaciones puede ser incluso beneficiosa con respecto a su conservación, dificultando el crecimiento microbiano durante la reutilización.

#### IV.2.2. COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

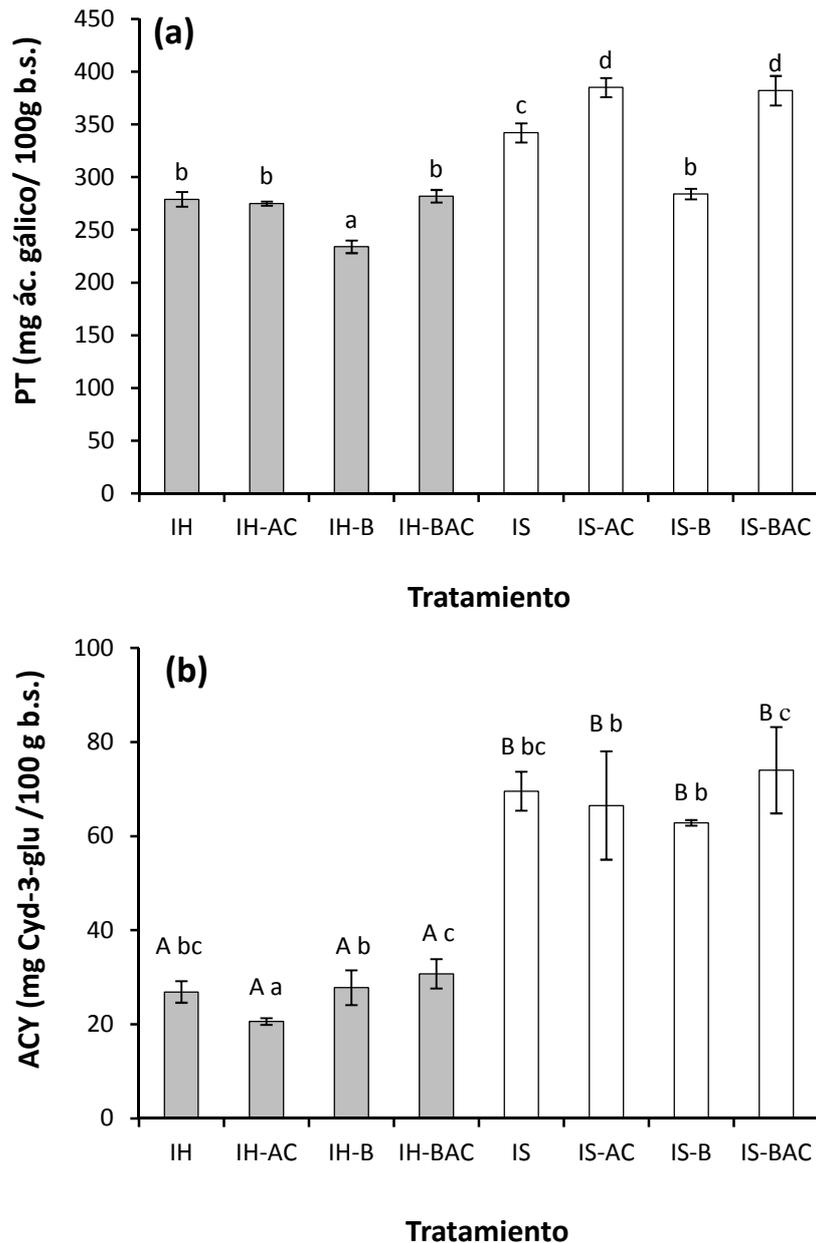
##### *Compuesto bioactivos*

Una gran cantidad de estudios realizados sobre frutos rojos han demostrado que los diversos procesos de conservación pueden afectar de diferente manera la calidad del color en este tipo de alimentos, lo que se refleja en una pérdida de antocianinas y otros fitoquímicos específicos. En esta sección se analiza la retención de compuestos bioactivos (antocianinas y polifenoles) y de la capacidad antioxidante luego de la aplicación de los diferentes tratamientos de infusión. En la **Figura IV.2-3** y en la **Tabla IV.2-2** se muestra el contenido de polifenoles totales (**a**) y de antocianinas (**b**) luego de la aplicación de las diferentes infusiones. De acuerdo a los resultados del ANOVA realizado sobre los datos mostrados en la **Figura IV.2-3**, no se observó ninguna interacción entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" en la variable ACY ( $F_{3,9} = 13,84$ ;  $p < 0,0001$ ). Por lo tanto, se deben estudiar los efectos principales de cada factor sobre dicha variable, ya que la ausencia de interacción indica que el contenido de antocianinas depende del comportamiento de estos factores individualmente. Sin embargo, para el caso de la variable PT, la interacción entre los factores mencionados fue significativa ( $F_{3,9} = 19,5$ ;  $p < 0,0001$ ). El contenido de polifenoles totales y de

antocianinas se redujo significativamente ( $p < 0,05$ ) durante la deshidratación osmótica en comparación con la fruta control debido, principalmente, al efecto de dilución al medio. Se observó una mayor retención de polifenoles luego de tratamientos IS en comparación con tratamientos IH y la adición de bisulfito causó las mayores pérdidas de estos compuestos (**Figura IV.2-3a**).

El contenido de PT de las muestras osmotizadas varió de 234 (IH-B) a 282 mg/100 g b.s. (IH-BAC) para las infusiones húmedas y de 284 (IS-B) a 385 mg/100 g b.s. (IS-AC) para las infusiones secas. Al analizar el contenido de antocianinas, se puede apreciar que, en comparación con el contenido de PT, el descenso fue mucho más evidente después de los tratamientos de infusión húmeda (**Figura IV.2-3b**).

Los valores obtenidos de ACY variaron de  $\approx 21$  (IH-AC) a  $\approx 31$  mg/100 g b.s. (IH-BAC) para las infusiones húmedas y de  $\approx 63$  (IS-B) a  $\approx 74$  mg/100 g b.s. (IS-BAC) para las infusiones secas. Varios estudios reportados en bibliografía también han demostrado que la deshidratación osmótica conduce a la pérdida de compuestos bioactivos por difusión de los mismos hacia la solución osmótica. Osorio y col. (2007) observaron una reducción del 86% de antocianinas en Andes berries después de deshidrataciones osmóticas realizadas en soluciones de sacarosa a 30°C y Chottamom y col. (2012) informaron una reducción de 52 - 61% en antocianinas y de 51 - 68% en compuestos fenólicos en moras, después de 6 h de inmersión en una solución de sacarosa al 60% a 35°C. Kucner y col. (2012) estudiaron la influencia de la temperatura (30 - 70°C), el tiempo de proceso de deshidratación osmótica (5 - 240 min) así como la influencia de algunos pretratamientos sobre el contenido de polifenoles en arándanos. Observaron que 13,8%; 17,5% y 54,7% de los polifenoles totales presentes en los arándanos frescos migraron hacia los jarabes después de 4 h de procesamiento a 50, 60 y 70°C, respectivamente. Ketata y col. (2013) estudiaron el impacto de la inmersión de berries en nitrógeno líquido (-196°C) seguido de una deshidratación osmótica en la calidad físico-química, observando como resultado una disminución constante y marcada en el contenido fenólico y antociánico ( $\approx 50\%$ ).



**Figura IV.2-3.** Contenido de polifenoles totales (PT) (a) y contenido de antocianinas (ACY) (b) de las frambuesas después ser sometidas a las diferentes infusiones. (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Para la variable PT, las medias con una letra minúscula diferentes son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ). Para la variable ACY, se utilizaron letras mayúsculas y minúsculas para diferenciar el efecto principal de los factores: "tipo de infusión" y "aditivo", respectivamente.

El hecho de que en el presente estudio el fenómeno de migración de solutos hacia el medio osmótico desempeñó un papel significativo en la retención de compuestos bioactivos de la fruta puede verificarse en la **Tabla IV.2-2**, la cual muestra el contenido de PT y ACY en las frutas y jarabes expresados en base húmeda. Debido a las pequeñas diferencias en la humedad de las muestras, las concentraciones en base húmeda no se pueden utilizar para la

comparación entre tratamientos, pero sí son datos útiles para concluir desde el punto de vista nutricional. Puede observarse que los jarabes presentaron cantidades considerables de compuestos bioactivos, especialmente los obtenidos a partir de los tratamientos de infusiones secas, en las cuales se mantiene una menor relación jarabe/fruta a lo largo de todo el proceso. La relación final jarabe/fruta fue  $\approx 7$  en infusiones húmedas y  $\approx 2$  en infusiones secas.

No sólo es posible verificar en la tabla el enriquecimiento de todos los jarabes en polifenoles y antocianinas, sino también que en algunos casos (IS-B e IS-BAC) el consumo de 100 g de jarabe sería más beneficioso, en términos de ingesta de compuestos bioactivos, que el consumo de 100 g frambuesas procesadas. Con respecto a la ingesta diaria de compuestos bioactivos la información existente en bibliografía es muy variada. De acuerdo a Bueno y col. (2012), dependiendo de los hábitos nutricionales, la ingesta diaria de antocianinas se ha estimado en un rango que va de varios miligramos a cientos de miligramos por persona. De acuerdo a Robards y col. (1999), el consumo de antocianinas podría superar los 200 mg/día. En los Estados Unidos la ingesta diaria promedio de antocianinas se ha estimado en 215 mg durante el verano y 180 g durante el invierno (Clifford, 2000), siendo estos valores mayores para los consumidores regulares de vino tinto. En un estudio realizado con una población con sujetos italianos se reportó una ingesta diaria de antocianinas en un rango de 25 a 215 mg/ persona, dependiendo del sexo y la edad (Delgado-Vargas y col., 2000). Por otro lado Chun y col. (2007) estimaron una ingesta media diaria total de flavonoides de 189,7 mg/ persona, de los cuales alrededor de 1,6% corresponden a antocianidinas. Considerando que el consumo de un vaso de vino tinto aporta alrededor de 115 mg de polifenoles (Scalbert y col., 2005; Saura-Calixto y Goñi, 2006), una porción de 100 g de las frambuesas procesadas obtenidas en el presente estudio podría suministrar, en algunos casos (IS-AC e IS-BAC), más del 50% de polifenoles proporcionados por un vaso de vino. Por otro lado, si esta porción se compone de fruta inmersa en jarabe (relación fruta/jarabe= 5), como ocurre en conservas de frutas, la contribución de una ingesta de 100 g sería  $\approx 60\%$  mayor.

Adicionalmente se observó que, al realizar el balance de los compuestos totales en frutas y jarabes antes y después de los tratamientos (**Tabla IV.2-3**), la cantidad total de polifenoles en todo el sistema (frutas + jarabe) luego de las infusiones se incrementó  $\approx 70\%$  en comparación con la fruta control, siendo este comportamiento más evidente en las

muestras con la combinación de bisulfito de sodio y ácido cítrico. Esto podría atribuirse a la manera en que los compuestos fenólicos fueron analizados, que requiere la presencia de moléculas solubles para que puedan ser detectados. Según la literatura, las frambuesas contienen un alto nivel de compuestos fenólicos, que se componen principalmente de cianidinas, antocianinas, elagitaninos, ácidos fenólicos y conjugados de ácido elágico y quercetina (Mullen y col., 2002; Beekwilder y col., 2005; Zhang y col., 2010).

**Tabla IV.2-2.** Contenido de polifenoles totales (PT), contenido de antocianinas monoméricas (ACY), actividad antirradicalaria (ARP) y capacidad antioxidante (FRAP) de las frambuesas y el jarabe obtenidos después de la aplicación de las infusiones húmedas (IH, IH-B, IH-AC and IH-BAC) y las infusiones secas (IS, IS-B, IS-AC and IS-BAC).

Muestra	PT (mg ácido gálico/ 100 g b.h.)	ACY (mg Cyd-3-glu /100 g b.h.)	ARP (1/EC50, 100g <sup>-1</sup> b.h.)	FRAP (μmol Fe <sup>2+</sup> /100g b.h.)
<b>Frutas</b>				
IH	140 ± 3 <sup>b</sup>	13,5 ± 1,2 <sup>a</sup>	38 ± 2 <sup>b</sup>	1773 ± 62 <sup>a</sup>
IH-AC	134,9 ± 0,9 <sup>b</sup>	10,2 ± 0,3 <sup>a</sup>	40,7 ± 2,8 <sup>bc</sup>	2146 ± 37 <sup>a</sup>
IH-B	119,2 ± 2,9 <sup>a</sup>	14 ± 2 <sup>a</sup>	24 ± 3 <sup>a</sup>	2067 ± 20 <sup>a</sup>
IH-BAC	136,19 ± 0,43 <sup>b</sup>	15,14 ± 1,53 <sup>a</sup>	38 ± 2 <sup>b</sup>	2113 ± 26 <sup>a</sup>
IS	160 ± 2 <sup>c</sup>	34 ± 2 <sup>b</sup>	37,5 ± 0,3 <sup>b</sup>	2099 ± 28 <sup>a</sup>
IS-AC	181,12 ± 4,14 <sup>d</sup>	29,3 ± 1,2 <sup>b</sup>	43,4 ± 0,9 <sup>c</sup>	2008 ± 70 <sup>a</sup>
IS-B	154 ± 4 <sup>c</sup>	30,4 ± 0,3 <sup>b</sup>	40,03 ± 1,18 <sup>bc</sup>	2097 ± 138 <sup>a</sup>
IS-BAC	179 ± 6 <sup>d</sup>	32,06 ± 1,24 <sup>b</sup>	44,6 ± 0,4 <sup>c</sup>	1880 ± 12 <sup>a</sup>
<b>Jarabe</b>				
IH	45 ± 2 <sup>a</sup>	4,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,898 ± 0,007 <sup>b</sup>	178,2 ± 1,2 <sup>bc</sup>
IH-AC	46,8 ± 1,4 <sup>a</sup>	5,48 ± 0,07 <sup>ab</sup>	0,828 ± 0,006 <sup>a</sup>	178,19 ± 0,15 <sup>bc</sup>
IH-B	54 ± 3 <sup>a</sup>	13,4 ± 0,8 <sup>c</sup>	1,08 ± 0,02 <sup>c</sup>	177,02 ± 0,15 <sup>ab</sup>
IH-BAC	51,6 ± 1,3 <sup>a</sup>	6,203 ± 0,112 <sup>b</sup>	0,872 ± 0,012 <sup>ab</sup>	175,9 ± 0,4 <sup>ab</sup>
IS	173 ± 2 <sup>b</sup>	26,97 ± 0,12 <sup>d</sup>	1,154 ± 0,008 <sup>d</sup>	180,5 ± 0,6 <sup>cd</sup>
IS-AC	198 ± 4 <sup>c</sup>	28,9 ± 0,4 <sup>e</sup>	1,336 ± 0,008 <sup>e</sup>	182,6 ± 1,2 <sup>de</sup>
IS-B	205 ± 9 <sup>cd</sup>	37,23 ± 0,14 <sup>g</sup>	1,297 ± 0,003 <sup>e</sup>	184 ± 2 <sup>e</sup>
IS-BAC	211 ± 4 <sup>d</sup>	33,12 ± 0,22 <sup>f</sup>	1,189 ± 0,008 <sup>d</sup>	174,5 ± 1,2 <sup>a</sup>

Valores expresados como la media ± desviación estándar de la media. Para las frutas y los jarabes, las medias dentro de las columnas con una letra minúscula en superíndice distinta son significativamente diferentes (p <0,05).

**Tabla IV.2-3.** Contenido de polifenoles, PT **(a)** y de antocianinas monoméricas, ACY **(b)** en las frambuesas antes y después de la deshidratación osmótica (DO).

<b>(a)</b>	<b>Antes de DO</b>	<b>Después de DO</b>		<b>Fruta + Jarabe[mg]</b>	
	<b>Fruta [mg/100g b.h.]</b>	<b>Muestra</b>	<b>Fruta [mg]</b>		<b>Jarabe [mg]</b>
	189 ± 2	IH	102 ± 2	212 ± 10	314 ± 11
		IH-AC	96 ± 1	231 ± 7	327 ± 7
		IH-B	85 ± 2	262 ± 15	346 ± 17
		IH-BAC	93,1 ± 0,3	250 ± 6	343 ± 6
		IS	80 ± 1	199 ± 2	279 ± 2
		IS-AC	88 ± 2	236 ± 4	325 ± 6
		IS-B	76 ± 2	245 ± 10	321 ± 12
		IS-BAC	84 ± 3	266 ± 5	350 ± 5

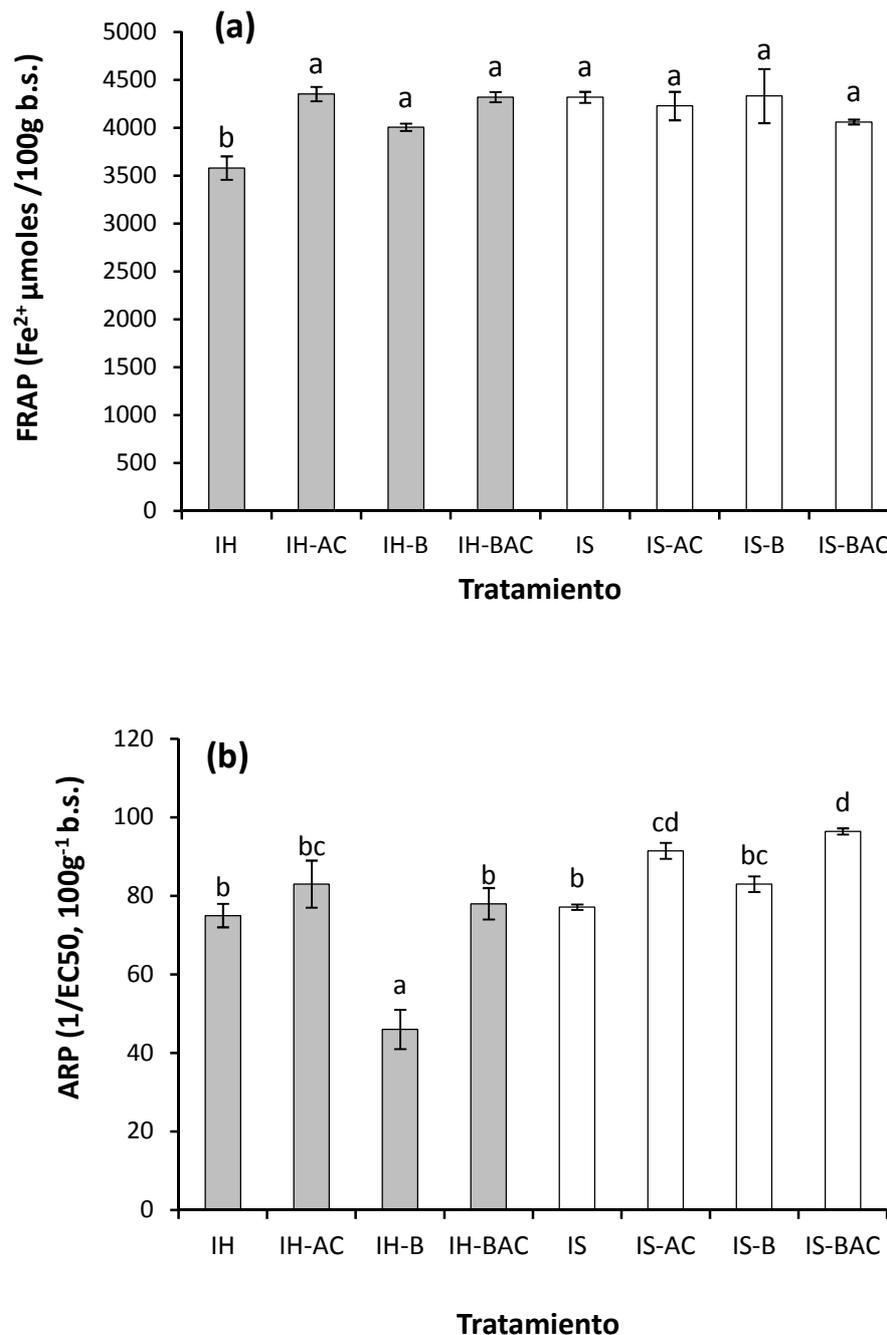
<b>(b)</b>	<b>Antes de DO</b>	<b>Después de DO</b>		<b>Fruta + Jarabe[mg]</b>	
	<b>Fruta [mg/100g b.h.]</b>	<b>Muestra</b>	<b>Fruta [mg]</b>		<b>Jarabe [mg]</b>
	64 ± 4	IH	10 ± 1	22 ± 1	32 ± 2
		IH-AC	7,2 ± 0,2	27,02 ± 0,34	34,2 ± 0,6
		IH-B	10 ± 1	65 ± 4	75 ± 4
		IH-BAC	10 ± 1	30,03 ± 0,53	40 ± 1
		IS	17 ± 1	31,1 ± 0,1	48 ± 1
		IS-AC	15 ± 3	34,4 ± 0,4	50 ± 3
		IS-B	15,7 ± 0,2	44,4 ± 0,2	60,1 ± 0,2
		IS-BAC	16 ± 2	42 ± 0,3	58 ± 2

Es de señalar, que todos los compuestos fenólicos solubles, incluidas las antocianinas, se acumulan en la vacuola celular (Macheix y col., 1990). Sin embargo, los ácidos fenólicos pueden estar presentes como formas libres o ligadas. Los compuestos libres (en forma glicosilada y/o acilada) son extraíbles por disolventes orgánicos acuosos, pero cuando los ácidos fenólicos se encuentran formando complejos insolubles, que están acoplados a polímeros de la pared celular a través de enlaces glucosídicos y/o ésteres, no son extraíbles por disolventes y son generalmente liberados por hidrólisis ácida, básica, o ambas (Ignat y col., 2011). Por ejemplo, los elagitaninos, también llamados taninos hidrolizables, pueden liberar al ácido elágico en condiciones ácidas diluidas, mientras que los taninos condensados no pueden hacerlo (Mejía-Meza y col., 2012). En las frambuesas, el ácido elágico libre constituye sólo una pequeña parte del contenido total de ácido elágico de la fruta (Määttä-Riihinen y col., 2004; Bobinaite y col., 2012). Häkkinen y col. (1999) reportaron que el ácido elágico liberado luego de una hidrólisis ácida es el principal compuesto fenólico en las

berries pertenecientes al género *Rubus* sp., constituyendo un 77 - 88% de los fenoles totales. De acuerdo a lo expuesto y teniendo en cuenta el procedimiento de extracción utilizado en este trabajo, resulta evidente que el contenido total de polifenoles determinado en las muestras control no incluye los ácidos fenólicos ligados a la pared celular del tejido de la fruta. Sin embargo, cuando las frambuesas son sometidas a los tratamientos de infusión, se están afectando las interacciones entre la matriz del tejido y los compuestos fenólicos ligados a ella. Es bien sabido que cuando se aplica un proceso de deshidratación osmótica a un tejido vegetal, se puede afectar la integridad de los principales elementos estructurales a nivel celular como la pared celular, la laminilla y la membrana plasmática (Alzamora y col., 2000; Salvatori y Alzamora, 2000; Ferrando y Spiess, 2003). Prinzivalli y col. (2006) al estudiar el efecto del tiempo de ósmosis en tejido de frutilla a 25°C, encontraron una clara relación entre el tiempo de ósmosis y la solubilización de los polímeros de las paredes celulares. Además de una solubilización de las pectinas, también observaron una solubilización de las hemicelulosas. Por lo tanto, se puede concluir que los cambios en la integridad de la pared celular y de las membranas debido a la ósmosis provocarían que los compuestos polifenólicos de las frambuesas estén más accesibles a la extracción, lo que explicaría la mayor cantidad de polifenoles observada en el sistema global (jarabe + fruta procesada) en comparación con la fruta control.

#### *Capacidad Antioxidante*

La actividad antioxidante de las frambuesas obtenidas luego de los diferentes tratamientos de infusión se muestra en la **Figura IV.2-4**. Estas determinaciones se realizaron mediante dos métodos (FRAP y DPPH•) de manera de proporcionar una información más exhaustiva sobre la capacidad antioxidante total de las frambuesas procesadas así como también para poder hacer estimaciones y comparaciones precisas a partir de las diferentes muestras (Perez-Gimenez y col., 2008; Sariburun y col., 2010). En ambos ensayos realizados, la interacción entre los factores “aditivo” y “tipo de infusión” resultó significativa ( $F_{3,9}= 21,27$  para FRAP y  $F_{3,9}= 27,17$  para el ARP,  $p<0,00001$ ). Por lo tanto, el análisis estadístico de los resultados se realizó teniendo en cuenta que la capacidad antioxidante observada en las muestras dependía de la combinación de los dos factores estudiados.



**Figura IV.2-4.** Poder antioxidante, FRAP (a) y actividad antirradicalaria, ARP (b) de las frambuesas después ser sometidas a las diferentes infusiones. (Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

En concordancia con la pérdida observada de polifenoles y antocianinas, también se observó una gran reducción de la actividad antioxidante de las frambuesas luego de las infusiones. Sin embargo, se detectaron algunas diferencias entre un método y otro al comparar los diferentes tratamientos. Por un lado, todas las muestras presentaron valores

similares de actividad antioxidante determinada mediante el ensayo FRAP (**Figura IV.2-4a**) con una retención de  $\approx 20\%$  con respecto al control, lo que indica que la disminución de la actividad antioxidante no siguió el mismo patrón de comportamiento que la disminución en los compuestos bioactivos analizados previamente. De hecho, ACY y PT no mostraron correlación con los cambios en la capacidad antioxidante, lo que estaría indicando que otros compuestos diferentes a las antocianinas y polifenoles también estarían involucrados en la capacidad antioxidante en términos de la capacidad de reducir metales.

Algunos autores han señalado que por ejemplo el ácido ascórbico, otro compuesto presente en la frambuesa, también contribuye a la capacidad antioxidante de la fruta (Beekwilder y col., 2005; Krüger y col., 2011). Sun-Waterhouse y col. (2008), al estudiar el contenido de antioxidantes naturales en manzana y en extractos de pectina mediante el ensayo FRAP, encontraron que los componentes solubles en agua (incluyendo polisacáridos pécticos) lixiviados desde las paredes celulares, afectaban la actividad antioxidante del ácido ascórbico y de la quercetina. Estos autores demostraron que los componentes de la pared celular en la fruta actúan estabilizando la actividad antioxidante del ácido ascórbico, pero ofrecen poca protección contra la degradación de la quercetina. Por otro lado, varios estudios han demostrado que los productos de reacción de Maillard pueden también incrementar la actividad antioxidante (Anese y col., 1999; Anthony y col., 2000; Mastrocol y Munari, 2000).

Al analizar el efecto del proceso sobre la capacidad antioxidante de las frutas pero utilizando como método la capacidad de captación de radicales DPPH• (**Figura IV.2-4b**), se observó que la capacidad antioxidante parece estar más relacionada con el contenido de polifenoles totales que con el contenido de antocianinas, ya que el resultado del análisis estadístico arrojó una correlación positiva relativamente alta con la variable PT ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,78$ ) y una menor correlación con ACY ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,57$ ) (**Tabla VIII.1-1 – ANEXO 1**). A pesar de que la retención de antocianinas observada en las infusiones secas fue el doble que la obtenida en las infusiones húmedas, esta diferencia entre los tipos de infusión no se vio reflejada en las cantidades de polifenoles obtenidos, lo que estaría indicando una contribución no significativa de ACY a la capacidad antioxidante total. Nuñez-Mancilla y col. (2013) obtuvieron resultados similares al estudiar el efecto de la deshidratación osmótica sobre la capacidad antioxidante en frutillas. Al igual que en este trabajo, en su estudio registraron una disminución significativa de la actividad antioxidante con respecto a la

frutilla fresca y también obtuvieron una correlación positiva con el contenido de polifenoles totales.

Al comparar los diferentes tipos de tratamientos, las muestras con bisulfito fueron las que presentaron la menor capacidad antirradicalaria, mientras que las muestras con ácido o con una combinación de ácido/bisulfito fueron las que presentaron una mayor capacidad de captar radicales libres.

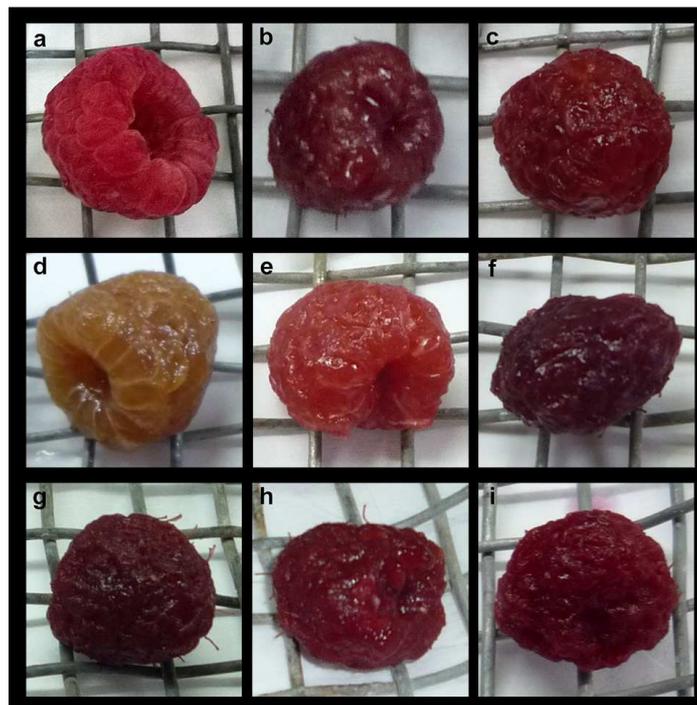
En el caso de los jarabes, así como ocurrió en las frutas, las diferencias entre los valores de PT tanto en las infusiones húmedas como en las secas, no fueron evidenciadas en la actividad antioxidante por el ensayo FRAP, mientras que los valores de ARP de los jarabes obtenidos a partir de infusiones secas fueron más altos que los de las infusiones húmedas. Sin embargo, es importante resaltar, que los valores de capacidad antioxidante de los jarabes resultaron muy bajos a pesar del alto contenido de polifenoles en los mismos, lo que podría deberse a las interacciones moleculares que están teniendo lugar. Debido a la mayor movilidad que todas las moléculas poseen en el seno de una disolución, resultan inevitables las interacciones entre los compuestos fenólicos con otras macromoléculas liberadas de la pared celular. Estas interacciones se manifiestan frecuentemente durante la elaboración de bebidas como el vino y los jugos de berries. Por ejemplo, durante el envejecimiento del vino en presencia de aire, la alteración más significativa consiste en la formación de complejos entre taninos y macromoléculas presentes, tales como proteínas y polisacáridos, en la desaparición progresiva de las antocianinas libres y en la aparición de complejos formados entre taninos y antocianinas (Macheix y col., 1990). Esta unión entre los taninos y las macromoléculas presentes estaría limitando en los jarabes la capacidad de los taninos de reaccionar con otros compuestos, lo que explicaría la baja capacidad antioxidante obtenida en los jarabes luego de 10 días de proceso.

Puesto que la capacidad antioxidante determinada por ambos ensayos se basa en mecanismos de reacción diferentes, resulta lógico que se detecten ciertas diferencias al realizar las comparaciones entre muestras. Por ejemplo, cuando la capacidad antioxidante es determinada mediante el ensayo FRAP, es posible que otros compuestos puedan absorber a 595 nm. De acuerdo a Perez-Jiménez y col. (2008) cualquier compuesto con un potencial redox inferior a 0,77 V, aunque no se comporte como un antioxidante, puede reducir el hierro.

## IV.2.3. EVALUACIÓN DEL COLOR

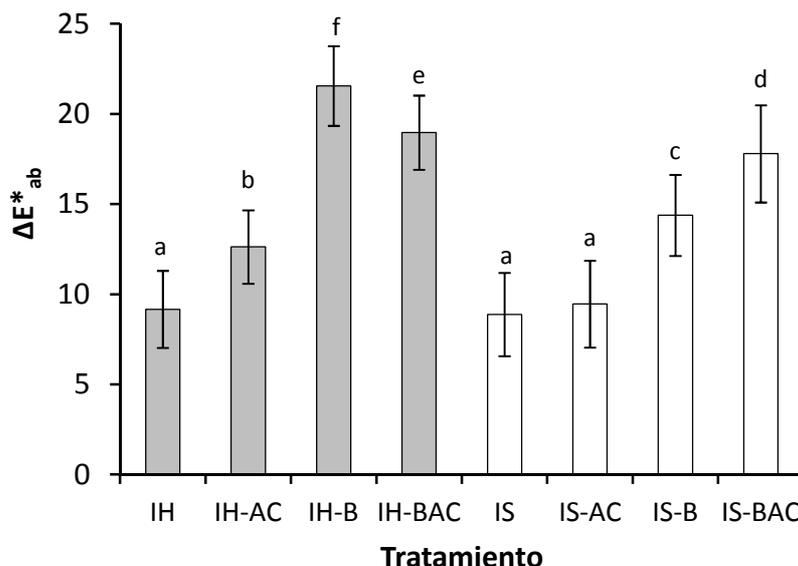
## IV.2.3.1. Color en frambuesas y jarabes

Las frambuesas de referencia (sin ningún tratamiento) presentaron un color rojo brillante ( $L^* = 24 \pm 2$ ;  $C^*_{ab} = 16 \pm 3$ ,  $h_{ab} = 15 \pm 1$ ) (Figura IV.2-5) debido a la presencia de antocianinas. Por lo tanto, es esperable que el color superficial de las frambuesas cambie debido a la disminución de estos pigmentos causada por los diferentes tratamientos realizados (Figura IV.2-5). La Figura IV.2-6 muestra los cambios de color global de las diferentes frutas tratadas en comparación con la muestra control ( $\Delta E^*_{ab}$ ). El ANOVA realizado sobre los datos de ( $\Delta E^*_{ab}$ ) mostró interacción significativa ( $F_{3,9}=69,7$ ;  $p < 0,0001$ ) entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión". Los mayores valores de  $\Delta E^*_{ab}$  se registraron para las muestras que contenían bisulfito de sodio, particularmente las IH-B.



**Figura IV.2-5.** Imágenes de frambuesas sometidas a procesos de infusión con azúcar. Control (a), IH (b), IH-AC (c), IH-B (d), IH-BAC (e), IS (f), IS-AC (g), IS-B (h) e IS-BAC (i)

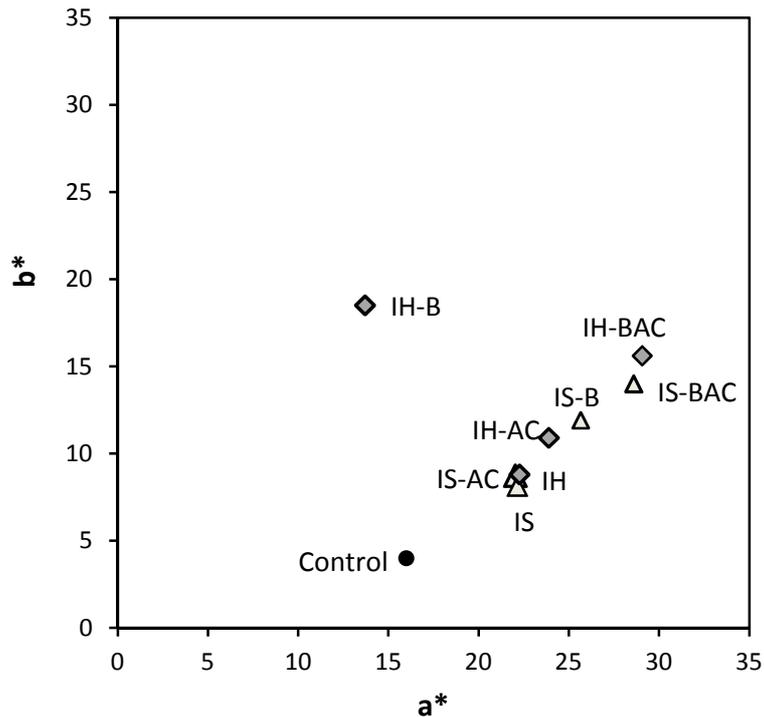
Para una mayor comprensión de las causas de los cambios de color global se analizaron las variables  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  (Figura IV.2-7 y Tabla IV.2-4). El ANOVA realizado para estas variables mostró que la interacción entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" resultó significativa ( $F_{3,9} = 9,2$ ;  $p < 0,001$  para  $L^*$ ;  $F_{3,9} = 14,31$ ;  $p < 0,0001$  para  $a^*$ ;  $F_{3,9} = 120,11$ ;  $p < 0,0001$  para  $b^*$ ;  $F_{3,9} = 61,03$ ;  $p < 0,0001$  para  $C^*_{ab}$ ;  $F_{3,9} = 1404,6$ ;  $p < 0,05$  para  $h_{ab}$ ).



**Figura IV.2-6.** Cambio global de color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las frambuesas sometidas a las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

En general se pudo observar un desplazamiento a mayores valores de  $a^*$  y de  $b^*$  de las frambuesas osmotizadas con respecto al control (**Figura IV.2-7**). Es importante mencionar que es esperable que los colores se intensifiquen luego de la deshidratación debido a la concentración de los pigmentos dada por la pérdida de agua. Además, el desarrollo de pardeamiento y la polimerización de pigmentos que pueden ocurrir a causa de la deshidratación también pueden contribuir a los cambios de color observados. Estos aspectos se analizarán en profundidad en la **sección IV.2.3.2**.

La adición de bisulfito de sodio a las infusiones, ya sea sólo o en combinación con ácido cítrico, causó los mayores incrementos en ambas coordenadas de color, a excepción de las muestras IH-B, que mostraron un gran aumento de  $b^*$  y una disminución en  $a^*$ , virando la muestra a un color amarillento (**Figura IV.2-5**). Se observó también un ligero aumento de  $L^*$  en la mayoría de los frutos tratados con respecto a la muestra control (**Tabla IV.2-4**).



**Figura IV.2-7.** Representación de  $b^*$  versus  $a^*$  de frambuesas sometidas a procesos de infusión (Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

Las muestras IH-B presentaron los mayores incrementos en el parámetro  $L^*$ . Las variaciones observadas en  $a^*$  y  $b^*$  luego de todos los tratamientos condujeron a un aumento en el ángulo de tono, sobre todo en las muestras IH-B. Aunque algunas muestras presentaron una mayor variación en las coordenadas de color, se observaron valores similares de ángulo de tono al comparar las diferentes condiciones experimentales. El valor promedio de  $h_{ab}$  para las frambuesas control fue de  $15^\circ$  y luego de las infusiones se incrementó a  $20-25^\circ$  en la mayoría de los casos, indicando que el color superficial de la fruta varió ligeramente hacia tonos más anaranjados. Sólo las muestras IH-B mostraron claramente un tono más amarillento ( $54^\circ$ ). Los valores de chroma también se vieron afectados, mostrando las muestras IH-BAC e IS-BAC una mayor saturación de color en comparación con las frutas tratadas sólo con bisulfito de sodio (IH-B e IS-B) o sólo con ácido (IH-AC y IS-AC) (Tabla IV.2-4).

**Tabla IV.2-4.** Parámetros  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  de frambuesas sometidas a procesos infusión húmeda (IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC) e infusión seca (IS, IS-B, IS-AC e IS-BAC).

Muestra	$L^* \pm DS$	$C^*_{ab} \pm DS$	$h_{ab} \pm DS$
IH	$29,03 \pm 1,26^b$	$24 \pm 3^{bc}$	$22 \pm 2^c$
IH-AC	$30,9 \pm 1,6^b$	$26,5 \pm 2,2^d$	$24,4 \pm 1,2^d$
IH-B	$40,4 \pm 1,8^c$	$23 \pm 3^b$	$54 \pm 5^f$
IH-BAC	$32,12 \pm 1,53^b$	$32 \pm 3^f$	$29,6 \pm 1,2^e$
IS	$29,18 \pm 1,61^b$	$24 \pm 2^{bc}$	$20 \pm 2^b$
IS-AC	$28,96 \pm 1,66^b$	$24 \pm 2^c$	$21,28 \pm 1,08^c$
IS-B	$32,2 \pm 1,6^b$	$28 \pm 2^e$	$25,3 \pm 1,3^d$
IS-BAC	$32,12 \pm 1,59^b$	$32 \pm 2^f$	$24,9 \pm 1,3^d$

Medias dentro de las columnas con una letra minúscula diferente son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

El mayor aumento en los parámetros  $a^*$  y  $C^*_{ab}$  observado en las infusiones que contienen ácido y bisulfito de sodio, estaría indicando que, a pesar de la pérdida de antocianinas monoméricas (**Figura IV.2-3b**), estos tratamientos de infusión dieron lugar a un aumento en la saturación o intensidad del color, sin afectar en gran medida la tonalidad final de las muestras, lo que también puede apreciarse por observación visual de las frutas.

Las imágenes que se presentan en la **Figura IV.2-5** muestran que, a excepción de la fruta control y las frutas IH-B e IH-BAC, los cambios de color detectados por medida de los parámetros triestímulo en las frutas pretratadas resultaron sutiles para el ojo humano, sin cambios importantes en la apariencia.

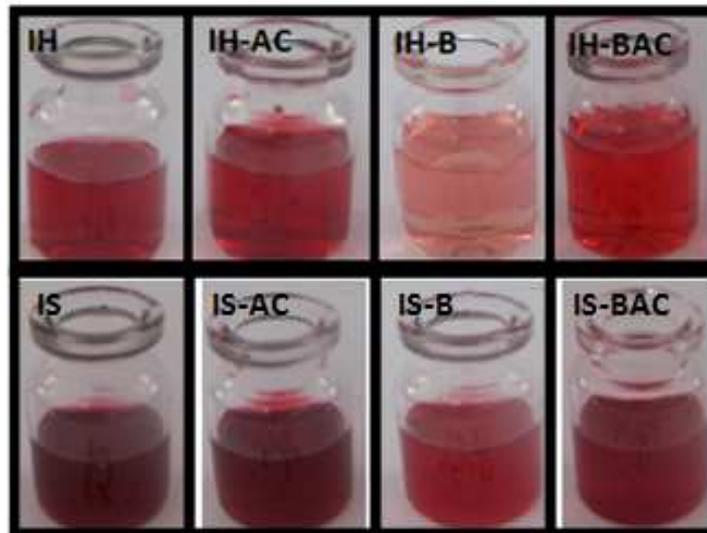
El comportamiento particular observado en las muestras IH-B podría deberse a la combinación de los pigmentos antociánicos con el bisulfito de sodio para formar compuestos incoloros (aductos sulfónicos) (Wrolstad y col., 2005). Este efecto no fue observado en el color superficial de muestras IS-B debido probablemente a que estas frutas tienen el doble de antocianinas que las frutas con infusión húmeda (**Figura IV.2-3b**), debido a que el efecto de dilución al medio fue menos relevante y por consiguiente el bisulfito añadido posiblemente no fue suficiente para reaccionar con todas antocianinas presentes. Esta reacción se puede revertir en un medio ácido (Wrolstad y col., 2005), y este hecho podría explicar los mayores valores de  $a^*$  observados en las muestras tratadas con bisulfito y

ácido (IH-BAC) en comparación con aquellas que sólo tienen bisulfito (IH-B). Por esta razón, a pesar de que las muestras de IH-B presentan un color diferente y menos intenso, tienen el mismo contenido de ACY que las muestras IH (**Figura IV.2-3b**). De acuerdo a estos resultados se puede concluir que el deterioro del color en frambuesas no puede ser caracterizado solamente a través de los cambios ocurridos en el contenido de ACY, lo cual fue también indicado por otros autores para algunos productos de berries (Abers y Wrolstad, 1979; Ochoa y col., 1999). El método de pH diferencial es sólo una medida de las antocianinas monoméricas, que en algunos casos, no constituye información suficiente como para explicar convenientemente los cambios observados en el color superficial. Además de la formación de aductos incoloros, también ocurren otras reacciones que pueden modificar el color sin afectar la medición de ACY. Por ejemplo, las antocianinas poliméricas formadas por condensación de antocianinas monoméricas con otros compuestos fenólicos forman compuestos poliméricos coloreados. Tanto estos pigmentos antociánicos polimerizados como los pigmentos marrones originados en reacciones de pardeamiento enzimático, reacciones de Maillard o de degradación de antocianinas, no presentan un comportamiento reversible con el pH. Por consiguiente, este tipo de compuestos, si bien están excluidos del cálculo de la absorbancia, contribuyen a la intensidad del color (Wrolstad y col., 2005).

La **Figura IV.2-8** muestra imágenes de los diferentes jarabes obtenidos. Se puede apreciar que todos presentan color en la gama del rojo debido a la presencia de antocianinas que migraron hacia la solución osmótica durante los procesos de infusión (**Tabla IV.2-2**). Los parámetros  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  obtenidos para los jarabes se presentan en la **Tabla IV.2-5**. El ANOVA realizado para las variables  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  mostró interacción significativa entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" ( $F_{3,9}=35$ ;  $p<0,000001$  para  $L^*$ ;  $F_{3,9}=139$ ;  $p<0,000001$  para  $C^*_{ab}$ ;  $F_{3,9}= 54$ ;  $p<0,000001$  para  $h_{ab}$ ).

Se observó que los jarabes generados a partir de infusiones húmedas presentaron un ángulo de tono mayor que los jarabes provenientes de infusiones secas, es decir presentaron tonalidades menos rojizas, coherentemente con una menor concentración de pigmentos antociánicos (**Tabla IV.2-2**). Sin embargo, esos jarabes presentaron una mayor saturación del color. De acuerdo a Wrolstad y col. (2005) el análisis del parámetro  $C^*_{ab}$  en relación a la concentración de pigmentos puede ser algo confuso en algunas situaciones. En un experimento realizado con una solución de colorante rojo estos autores demostraron que el aumento de la concentración de colorante en la muestra variaba de rosa a rojo manteniendo

constante el valor del ángulo de tono y aumentando el croma. Sin embargo el valor de croma aumentaba con la concentración hasta un máximo y luego disminuía a medida que el color se oscurecía. Por consiguiente una muestra rosa y otra color rojo oscuro pueden presentar idénticos valores de croma o incluso menores como parece ocurrir en los jarabes con infusión seca, que contienen una mayor concentración de pigmentos y sin embargo presentaron una menor saturación del color, debido a que son menos luminosos tal como puede apreciarse en la **Figura IV-2.8**.



**Figura IV.2-8.** Imágenes de los jarabes obtenidos luego de los procesos de infusión con azúcar.

**Tabla IV.2-5.** Parámetros  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  de los jarabes obtenidos luego de los procesos infusión húmeda (IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC) e infusión seca (IS, IS-B, IS-AC e IS-BAC).

Jarabe	$L^* \pm DS$	$C^*_{ab} \pm DS$	$h_{ab} \pm DS$
IH	$17,2 \pm 0,9^{bc}$	$16,96 \pm 1,05^c$	$24,2 \pm 1,3^c$
IH-AC	$18,6 \pm 1,2^c$	$19 \pm 2^d$	$32,8 \pm 1,3^d$
IH-B	$27,2 \pm 0,9^e$	$9,1 \pm 0,9^a$	$40 \pm 2^e$
IH-BAC	$20 \pm 2^d$	$20,9 \pm 0,9^d$	$33,3 \pm 0,8^d$
IS	$14,2 \pm 1,4^a$	$8,2 \pm 1,4^a$	$16,4 \pm 1,4^a$
IS-AC	$13,9 \pm 0,8^a$	$9,4 \pm 0,9^a$	$16,8 \pm 1,4^a$
IS-B	$16,7 \pm 1,2^b$	$13,2 \pm 1,4^b$	$22,4 \pm 1,2^c$
IS-BAC	$15,5 \pm 1,2^{ab}$	$13,3 \pm 1,2^b$	$19,2 \pm 1,5^b$

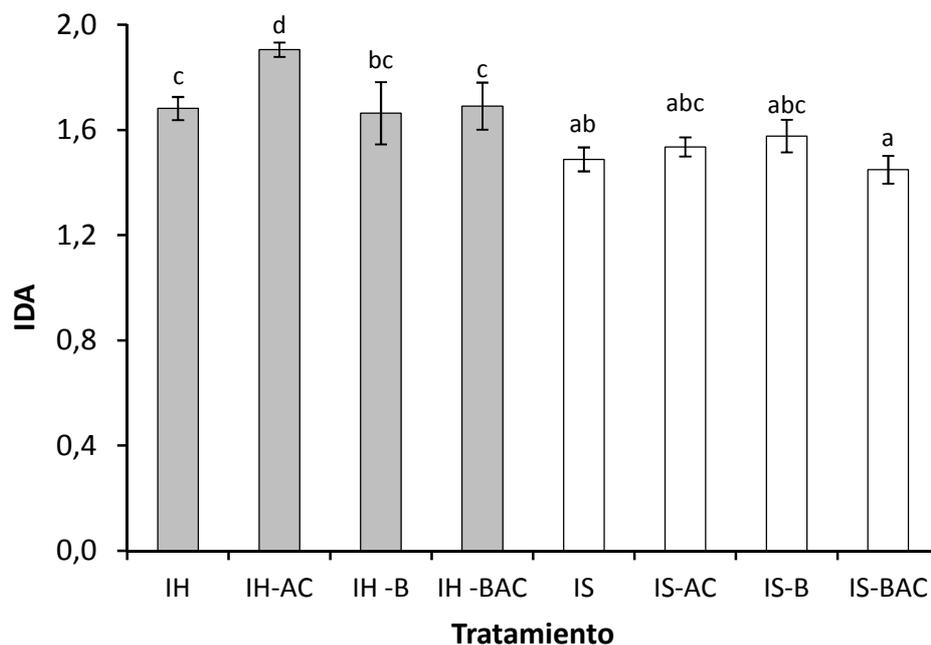
Medias dentro de las columnas con una letra minúscula diferente son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Los jarabes con bisulfito de sodio, fundamentalmente cuando se utilizó como único aditivo (IH-B, IS-B) presentaron una mayor luminosidad pero al mismo tiempo un color mucho menos rojizo y menos intenso que el resto de los jarabes, coherentemente con los observado en las frambuesas osmotizadas.

#### IV. 2.3.2. Degradación de pigmentos

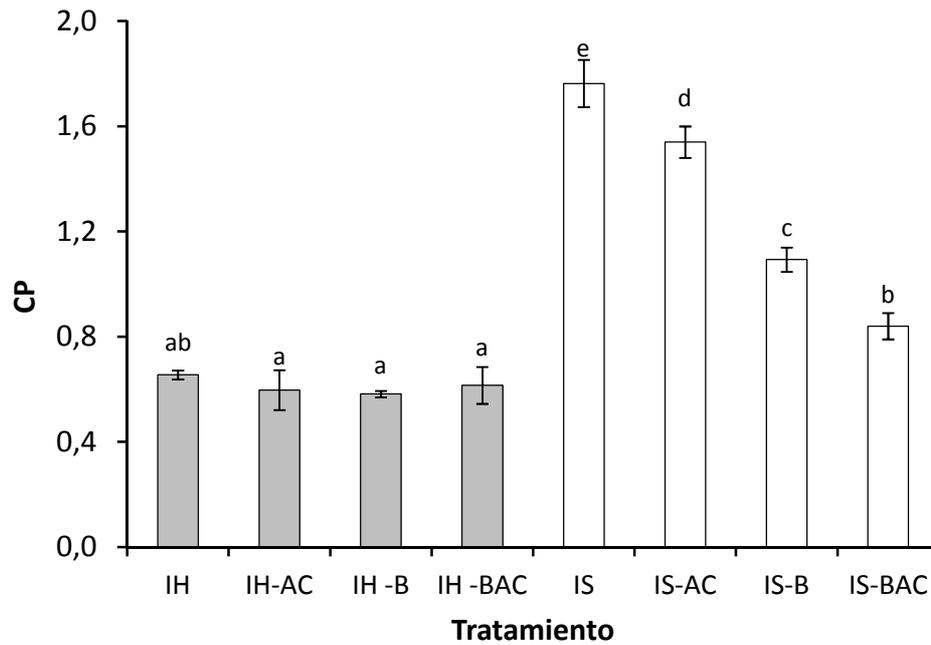
En la mayoría de los trabajos sobre procesamiento de frutas finas se evalúan los cambios de color solamente a través de la determinación de parámetros triestímulo y de contenido de antocianinas monoméricas. Sin embargo, para poder analizar más en profundidad los cambios de color, los estudios deben completarse con la determinación de otros parámetros que permitan explicar mejor el desarrollo de pigmentos pardos y la degradación de pigmentos rojos, ambos aspectos de gran impacto sobre la calidad del color final de los productos. Se determinó entonces el índice de degradación de antocianinas (IDA) y el color polimérico (CP). El índice de degradación de antocianinas (IDA) es indicativo de la proporción de antocianinas degradadas en la muestra. Las muestras que contienen pigmentos degradados u otros compuestos de color pardo, dan valores de IDA mayores que 1. De acuerdo al ANOVA realizado sobre esta variable se observó interacción entre los factores: “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18} = 4,8$ ;  $p < 0,01$ ). La **Figura IV.2-9** muestra los valores de IDA obtenidos para los diferentes tratamientos. Los valores de todas las muestras resultaron mayores que uno, incluida la fruta de referencia ( $IDA = 1,21 \pm 0,02$ ) en la que la presencia de compuestos poliméricos pardos debiera ser insignificante. Esto podría deberse a que algunos pigmentos se hayan degradado durante la etapa de extracción. La presencia de oxígeno durante la molienda de la fruta puede acelerar la degradación de antocianinas, ya sea por un mecanismo oxidativo directo y/o a través de la acción de enzimas oxidativas, tales como la polifenoloxidasa (Patras y col., 2010). Por otro lado, las antocianinas presentan una absorción baja a pH 4,5, lo que se refleja en el hecho de que los coeficientes de extinción son más pequeños que el valor correspondiente a un medio de pH 1,0 (Fuleki & Francis, 1968). Otros autores también informaron valores de IDA mayores que 1 en diversas frutas frescas, como cerezas (Pirone y col., 2014; Franceschinis y col., 2015) frutillas, frambuesas y arándanos (Michalczyk y col., 2009).

Comparando el comportamiento de las diferentes muestras, todas las muestras osmotizadas mostraron valores de IDA mayores a la muestra de referencia, lo cual indicaría un cierto grado de degradación de las antocianinas durante el proceso de ósmosis. Por otro lado, no se observaron diferencias muy importantes entre los tratamientos. Las muestras tratadas con infusiones húmedas presentaron valores levemente mayores de IDA que aquellas tratadas con infusiones secas, en particular la muestra IH-AC, coincidentemente con el menor contenido de ACY en estas muestras (**Figura IV.2-3b**).



**Figura IV.2-9.** Índice de degradación de antocianinas (IDA) de las frambuesas sometidas a las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

La otra variable estudiada fue el desarrollo de color polimérico (CP) (**Figura IV.2-10**). Esta variable analiza la presencia de pigmentos pardos polimerizados derivados de las reacciones de pardeamiento, y de antocianinas que durante el proceso de infusión pueden cambiar a una forma polimerizada. Las antocianinas pueden condensarse con otros compuestos fenólicos para formar pigmentos poliméricos coloreados (Wrolstad y col., 2005). El ANOVA realizado para la variable CP mostró interacción significativa entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" ( $F_{3,9}=69,1$ ;  $p < 0,00001$ ).



**Figura IV.2-10.** Color Polimérico (CP) de las frambuesas sometidas a las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Los tratamientos de infusión seca provocaron un incremento en el contenido de compuestos con estructura polimérica en comparación con los tratamientos con infusión húmeda y con la muestra de referencia ( $CP = 0,59 \pm 0,08$ ). Este comportamiento podría deberse al desarrollo de pardeamiento enzimático en las muestras tratadas por IS. Cuando se prepara la infusión seca, las frutas se colocan inicialmente en contacto con una mezcla seca de solutos, por lo que algunas zonas de la superficie de la fruta quedan expuestas al oxígeno del aire, al menos durante las primeras etapas del proceso, cuando aún no hay jarabe generado. Como resultado de ello, es probable que una descompartimentación parcial de las células durante la descongelación de las frambuesas en los primeros minutos de la ósmosis haya causado, un cierto grado de pardeamiento. La presencia de ácido y bisulfito causaron una reducción en los valores de CP de las muestras pretratadas con infusión seca, dadas las propiedades de estos compuestos como inhibidores del pardeamiento. Por otro lado, las frambuesas sometidas a infusiones húmedas quedan rodeadas de jarabe a lo largo de todo el proceso, permitiendo que los aditivos inhibidores del pardeamiento enzimático actúen más rápidamente.

También se analizaron las variables IDA y CP en los jarabes (ver **Figuras VIII.1-1 y 2 - ANEXO 1**) que mostraron algunas diferencias en cuanto a los parámetros de degradación analizados y que se deben fundamentalmente al hecho de que los jarabes con infusión seca son más concentrados que los jarabes con infusión húmeda.

#### IV.2.4 COMPORTAMIENTO MECÁNICO

##### *Curvas fuerza-distancia*

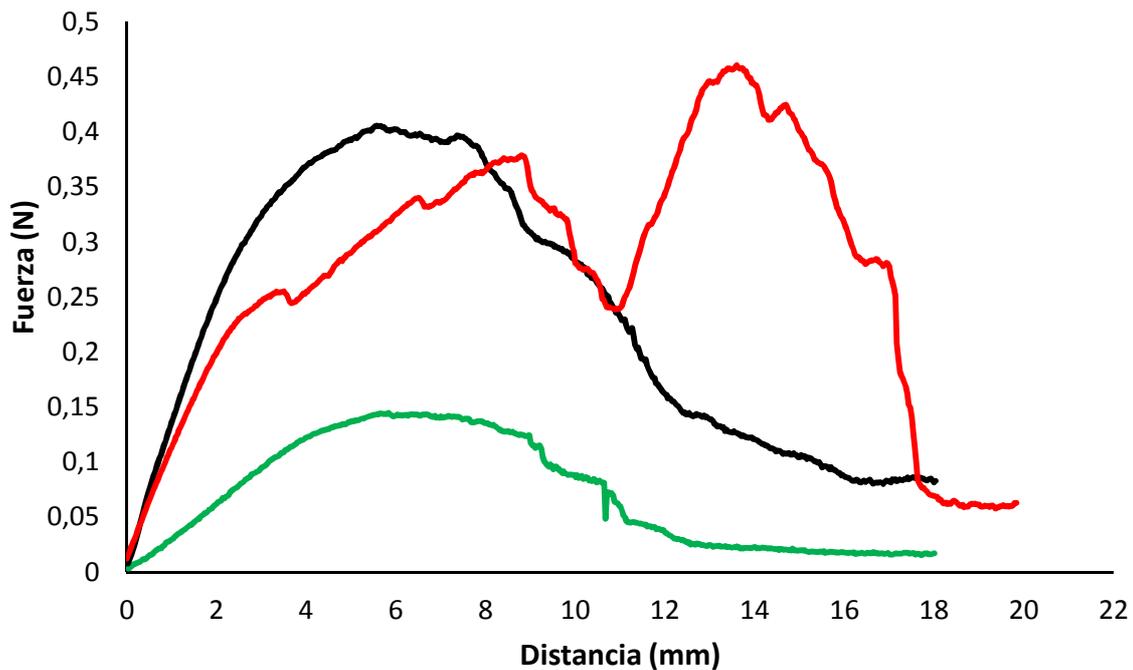
Se analizó en forma instrumental el efecto de los distintos tratamientos de infusión aplicados sobre las características texturales de los frutos. Para ello se seleccionaron aquellos tratamientos que resultaron óptimos en cuanto a otros parámetros de calidad analizados previamente como color superficial, contenido de compuestos bioactivos y capacidad antioxidante. Las muestras sometidas a análisis fueron infusiones secas y húmedas con ácido cítrico y bisulfito de sodio como aditivos (IS-BAC y IH-BAC).

Aunque existen muchos factores que influyen sobre la textura de los tejidos vegetales, se acepta que la presión de turgor inicial de las células, la integridad de la pared celular y de la laminilla media y la permeabilidad de la membrana plasmática son determinantes de las características mecánicas de los tejidos (Alzamora y col., 2000; Waldron y col., 2003; Nieto y col., 2013). Por consiguiente, las modificaciones que debido al procesamiento tengan lugar en esos elementos estructurales, afectarán las propiedades mecánicas de los productos. En general, los métodos de procesamiento conducen a la muerte celular, ya que destruyen la integridad del plasmalema y la capacidad de la célula para mantener su turgencia, dando lugar en mayor o menor grado a un colapso de la estructura.

El parámetro de firmeza o dureza se utiliza por lo general para evaluar las propiedades mecánicas y se define como la resistencia de un material a la deformación o penetración (Szczesniak, 1973; Watada, 1995). Para analizar los efectos del tipo de tratamiento (IH o IS) sobre la firmeza de las frambuesas osmotizadas se utilizó el ensayo de punción, que simula el impacto de los incisivos al morder (Harker y col., 1996; Roudaut y col., 2002). Los ensayos se realizaron sobre frutas enteras con y sin pretratamiento.

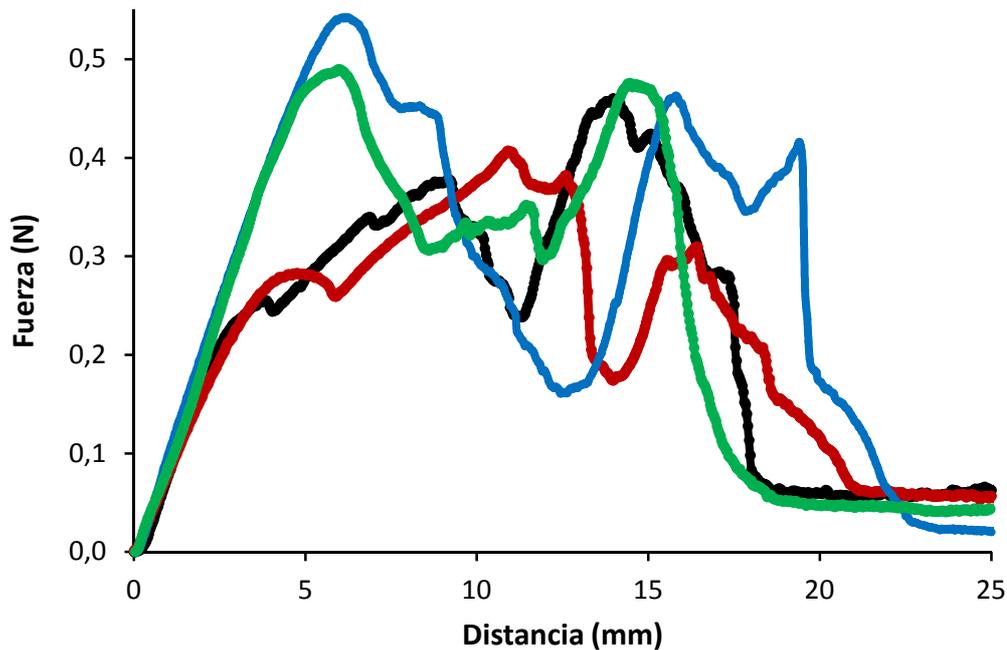
La **Figura IV.2-11** muestra a modo de ejemplo, las curvas típicas de fuerza-distancia obtenidas tanto para las frambuesas frescas como para aquellas osmotizadas. Se observa un aumento progresivo de la fuerza mientras el punzón se introduce en la fruta hasta alcanzar el valor máximo o fuerza de ruptura ( $F_{max}$ ) que está relacionado con la firmeza del material, luego de la cual se produce una reducción en la fuerza requerida para conducir la sonda a través de la muestra. Se puede observar que los perfiles de penetración del tejido no presentaron un pico de ruptura abrupto típico de alimentos duros como suele suceder en frutas frescas y turgentes. Por el contrario las curvas presentaron un comportamiento suave con picos redondeados, sobre todo en frambuesas tratadas con infusión húmeda.

Estudios de microscopía realizados por otros autores en manzana osmotizada (Salvatori y Alzamora, 2000; Nieto y col., 2004) han revelado que durante la deshidratación osmótica la estructura celular es afectada por plasmólisis de membranas, con plegamiento de paredes celulares y reducción de espacios celulares. Al mismo tiempo, estos autores observaron una disminución significativa en la resistencia a la deformación de estos productos evaluados mediante ensayos de compresión. Resultados similares fueron observados en tejido osmotizado de melón (Mastrángelo y col., 2000), aunque en este caso, además del colapso general de la estructura, se observó una severa desorganización estructural de las paredes celulares y disrupción de membranas en algunas zonas, disminuyendo la resistencia del tejido a frente a ensayos de punción. Por otro lado, dado que las pectinas y las hemicelulosas de las paredes celulares sufren, como ya se ha mencionado anteriormente, solubilización y depolimerización cuando el tejido es inmerso en soluciones acuosas, sobre todo luego de tiempos largos de proceso (Prinzivalli y col., 2006), el deterioro puede ser aun mayor, tal como observó Martínez (2005) en tejido de melón luego de 5 días de equilibración en soluciones hipertónicas de glucosa. En otras frutas como frutilla o kiwi (Chiralt y Talens, 2005), se ha observado una disminución de la firmeza, lo que ha sido relacionado con la pérdida de turgor celular, el establecimiento de perfiles de concentración de solutos y los cambios en la forma y en el tamaño de la fruta. Nieto y col. (2013) observaron en manzanas deshidratadas osmóticamente una disminución en la fuerza de ruptura y una mayor resistencia a la deformación dando lugar a un tejido más débil y blando. Sin embargo Abraão y col. (2013) al estudiar el efecto de la deshidratación osmótica sobre calabaza detectaron un aumento de la dureza al aumentar la concentración de azúcar.



**Figura IV.2-11.** Comparación de curvas características de fuerza-distancia de frambuesas frescas (■) y procesadas mediante la aplicación de infusiones IS-BAC (■), IH-BAC (■).

En frutos de frambuesa es evidente que estas diferencias de comportamiento entre frutas frescas y turgentes y frutas osmotizadas menos resistentes a la penetración no es tan marcado, debido a la estructura blanda y delicada de esta fruta (Reeve, 1970), ya que las curvas correspondientes a la frambuesa fresca presentaron pendientes similares antes de la ruptura y valores de fuerza máxima levemente mayores a los registrados para las frutas osmotizadas. Puede observarse además en la **Figura IV.2-12**, en la que se han graficado ejemplos de curvas obtenidas en distintas frambuesas frescas, la gran variedad biológica que normalmente presenta el tejido fresco de frutas, lo que se corresponde con el comportamiento mecánico típico de muestras biológicas (**Figura VIII.1-3 - ANEXO 1**). Puede observarse además que las curvas no son totalmente continuas, sino que presentan numerosos picos correspondientes a las sucesivas rupturas de los drupeólos que conforman la estructura del fruto, denominado “polidrupa”. Este comportamiento indica que la fruta fresca se rompe de una manera quebradiza a pesar de que su dureza es muy baja. La disminución importante que tiene lugar en la fuerza registrada a una distancia de alrededor de 11 mm se corresponde con el hueco interno que presenta el fruto, luego del cual, la fuerza vuelve a aumentar al atravesar el punzón la porción inferior del fruto que encuentra en su camino durante el ensayo.



**Figura IV.2-12.** Comparación de curvas características de fuerza-distancia de distintas frambuesas frescas obtenidas mediante ensayos de punción.

#### *Parámetros analizados a partir de las curvas fuerza-distancia*

En la **Figura IV.2-11** se observó que las frutas con infusión seca presentaron una mayor fuerza de ruptura en comparación con las sometidas a infusión húmeda, lo que estaría relacionado por un lado con el mayor encogimiento que presentaron estas frutas (**Figura IV.2-2**). Por otro lado, el mayor ablandamiento de las muestras IH podría estar asociado a una mayor solubilización de las pectinas de las paredes y membranas y a la separación de las células durante la ósmosis, debido a la menor relación fruta/jarabe generada durante el proceso IH en comparación con IS.

El ANOVA realizado arrojó diferencias significativas en el valor de la  $F_{\text{máx}}$  entre muestras con infusión húmeda y muestras con infusión seca, presentando éstas una resistencia a la punción similar a la obtenida en la fruta fresca (muestra de referencia).

Además de la firmeza se determinaron otros parámetros a partir de las curvas fuerza-deformación como  $\Delta F_{\text{máx}}$  y  $W$ .  $\Delta F_{\text{máx}}$  es la distancia correspondiente a  $F_{\text{máx}}$  y se relaciona con la deformación que experimenta la muestra antes de ser atravesada por la punta.  $W$  o trabajo de fractura corresponde a la energía de deformación suficiente para

propagar el desarrollo de superficies nuevas generadas durante la fractura del material (deducida del área bajo la curva fuerza-distancia hasta el pico máximo). El trabajo de fractura o energía de deformación liberada por unidad de área de fractura del material, está relacionada con la dureza del material. Puede observarse en la **Tabla IV.2-6** que las frambuesas IS resultaron ser frutas más firmes ( $>F_{max}$ ) y más duras o resistentes a la ruptura ( $> W$ ) que las IH. El parámetro distancia a la cual ocurre la  $F_{max}$  ( $\Delta_{Fmax}$ ) no resultó afectado por el tipo de infusión utilizado, pero los valores fueron menores en comparación con la frambuesa fresca, es decir presentaron un tejido menos deformable. Coherentemente con estos parámetros, el trabajo de fractura resultó mayor en muestras con infusión seca.

**Tabla IV.2-6.** Fuerza máxima ( $F_{max}$ ), distancia correspondiente a la  $F_{max}$  ( $\Delta_{Fmax}$ ) y trabajo de fractura ( $W$ ) de frambuesas obtenidas mediante tratamientos de infusión IH-BAC e IS-BAC.

Muestra	$F_{max}$ (N)	$\Delta_{Fmax}$ (mm)	$W$ (J)
Fresca	$0,46 \pm 0,06^c$	$15,7 \pm 0,9^b$	$0,0031 \pm 0,0006^c$
IH-BAC	$0,125 \pm 0,009^a$	$7,0 \pm 0,5^a$	$0,0005 \pm 0,00006^a$
IS-BAC	$0,37 \pm 0,03^b$	$6,4 \pm 0,3^a$	$0,001 \pm 0,0002b^b$

Medias en cada columna con una letra minúscula en superíndice diferente son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

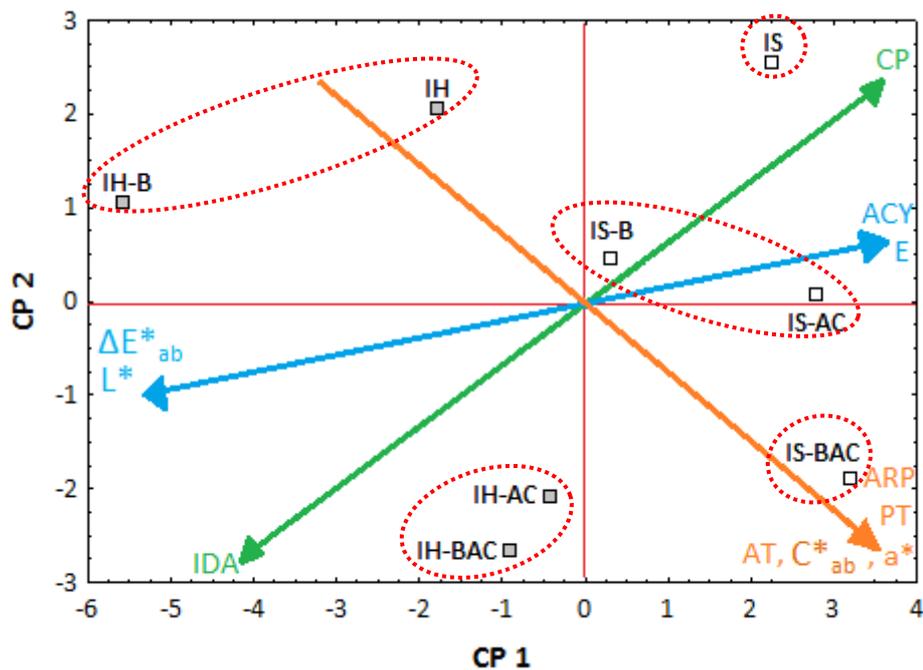
#### IV.2.5 INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Dada la gran cantidad de muestras y de variables analizadas para este trabajo, se utilizó el análisis estadístico de Componentes Principales (ACP) con el fin de detectar patrones de comportamiento entre variables y muestras y poder concluir adecuadamente sobre la calidad de los productos obtenidos.

Lo analizado sobre los compuestos bioactivos y el color de frambuesas osmotizadas permitió visualizar la complejidad de este estudio en frutos rojos. Por un lado es necesario recordar que distintos factores pueden afectar la medida de capacidad antioxidante según el método aplicado y el tipo de muestra, en particular la presencia de otros compuestos que sin ser antioxidantes pueden influir sobre los valores determinados. Por esta razón resultó de gran relevancia poder realizar las determinaciones mediante la aplicación de distintos métodos con el objeto de disponer de una mayor información que, analizada conjuntamente

con la determinación de ACY y PT permitió concluir adecuadamente sobre el comportamiento de las distintas muestras desde el punto de vista nutricional. Por otro lado la complejidad de la evaluación del color en frutos rojos radica en que las diferencias de color superficial observada en los productos se debe no sólo al contenido final de pigmentos rojos, sino también al desarrollo de pigmentos pardos y a la interacción entre las antocianinas con otros compuestos, pudiendo ocurrir decoloración de las mismas o la intensificación del color rojo, según el medio al que son expuestas.

El estudio de ACP realizado sobre parámetros de color y compuestos bioactivos incluyó la información de las 12 variables medidas en las 8 infusiones diferentes sobre el plano de dos nuevas variables no correlacionadas, denominadas "componentes principales" (PC1 y PC2). PC1 explicó el 42,4% de la varianza total del conjunto de datos, mientras que el componente PC2 explicó 24,6%. A partir de la matriz de correlaciones obtenidas (**Tabla VIII.1-1 - ANEXO 1**) y del gráfico PC1 vs PC2 (**Figura IV.2-13**) se pueden realizar distintas observaciones.



**Figura IV.2-13.** ACP - Gráfico en dos dimensiones basado en los primeros dos componentes (PC1 y PC2) generado a partir de las infusiones estudiadas y las variables analizadas. Infusiones Húmedas: IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC. Infusiones Secas: IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC.

Se puede visualizar que, por un lado, todas las muestras sometidas a infusiones secas (IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) están situadas en el lado derecho del gráfico, mientras que las

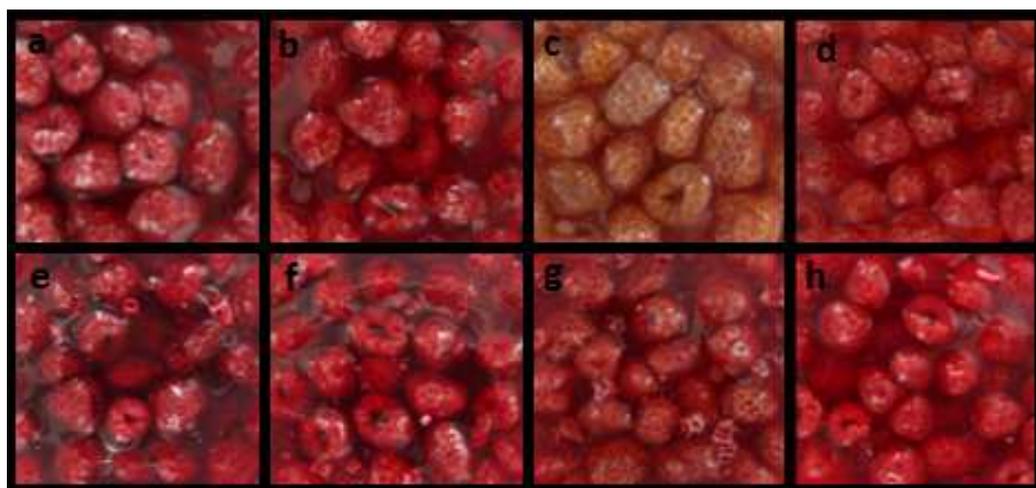
infusiones húmedas se ubican en el lado izquierdo. En relación con el comportamiento de las muestras de acuerdo al aditivo utilizado, las muestras sin aditivos (IH e IS) o sólo con bisulfito (IH-B e IS-B) se encuentran en la mitad superior del gráfico, y las muestras con adición de ambos tipos de aditivo (IH-BAC e IS-BAC) se agruparon en la mitad inferior del gráfico. La figura también muestra que el encogimiento y el contenido de antocianinas están situados en dirección opuesta a las variables  $L^*$  y  $\Delta E^*_{ab}$ , lo que sugiere que las muestras con menor concentración de pigmentos, a pesar de que presentan menor encogimiento, también presentan un mayor cambio en el color global debido fundamentalmente a cambios en la luminosidad. No resulta sorprendente que las variables colorimétricas  $C^*_{ab}$  y  $a^*$  estén agrupadas juntas en el cuadrante de la derecha junto con la variable acidez (AT), como resultado de la correlación entre la conservación de la rojez ( $C^*_{ab}$  y  $a^*$ ) en las muestras con mayor acidez, especialmente en los tratamientos de infusión seca (IS-AC e IS-BAC). En relación con el contenido de antocianinas, polifenoles y el parámetro CP, las muestras sometidas a infusiones secas presentan valores más altos de estos parámetros. En comparación con las infusiones húmedas, las frutas sometidas a infusión seca son más rojas ( $>a^*$ ,  $>C^*_{ab}$  y  $<h_{ab}$ ) y retuvieron un mayor contenido de compuestos bioactivos (antocianinas y polifenoles).

Teniendo en cuenta el comportamiento de las diferentes variables sobre el plano de los componentes principales, se puede ser trazar de manera global sobre el gráfico una nueva variable llamada "calidad" que tendría la misma dirección que las variables ARP, PT y  $a^*$ . De acuerdo al comportamiento de esta variable, es posible sugerir que, en general, las frambuesas tratadas con infusiones secas presentan mejores atributos que las tratadas con infusión húmeda. Por otro lado, del estudio de propiedades mecánicas estas frutas resultaron además ser más firmes ( $>F_{max}$ ) y más duras o resistentes a la ruptura ( $>W$ ) que las frutas con infusión húmeda. Por otro lado las muestras IS-BAC tendrían mayor calidad y las muestras IH-B (situadas a una distancia considerable con respecto a las otras) podrían considerarse la de menor calidad. Además, la adición de bisulfito de sodio y ácido cítrico por separado disminuye la calidad final de la fruta en ambas infusiones, mientras que la combinación de ambos aditivos mejora el color y la retención de compuestos bioactivos.

La preservación del color rojo en muestras acidificadas se debe fundamentalmente a que la acidez alcanzada aumentó por encima del 100% con la correspondiente disminución de 0,63 unidades de pH, lo que fue beneficioso para la estabilización del color. Por un lado el

medio ácido permitió que las estructuras de resonancia de las antocianinas tiendan a la formación del catión flavilio, una estructura molecular con mayor estabilidad que las otras formas de resonancia. Además, no sólo la absorción de este catión en un sustrato adecuado (copigmento) pudo estabilizar las antocianinas por copigmentación intermolecular, sino también las antocianinas probablemente podrían estar formando enlaces fuertes con los ácidos orgánicos (en este caso el ácido cítrico) favoreciendo la copigmentación intramolecular (Rein, 2005; Sari y col., 2012; Pirone y col., 2014). Por otro lado, la mayor acidez alcanzada pudo inhibir el pardeamiento enzimático de las frutas, ya sea actuando sobre la polifenoloxidasa (PPO) directamente o mediante la reducción de las o-quinonas producidas por catálisis de la PPO a los difenoles menos reactivos, previniendo el desarrollo de una condensación posterior de complejos marrones de melaninas (Delgado-Vargas, 2000).

En cuanto a los jarabes obtenidos, aquellos generados a partir de infusiones secas presentaron también una mayor concentración de compuestos bioactivos, una mayor capacidad antioxidante y un color de tonalidad más rojiza que los obtenidos a partir de infusiones húmedas, estando el jarabe IS-BAC entre los de mayor calidad nutricional. Puede verificarse visualmente en la **Figura IV.2-14**, que muestra las distintas combinaciones de frutas y jarabes, la mejor apariencia de la combinación fruta IS-BAC-jarabe IS-BAC.



**Figura IV.2-14.** Imágenes de frambuesas junto con los jarabes sometidos a procesos de infusión con azúcar. Infusiones húmedas: IH (a), IH-AC (b), IH-B (c) e IH-BAC (d). Infusiones Secas: IS (e), IS-AC (f), IS-B (g) e IS-BAC (h).

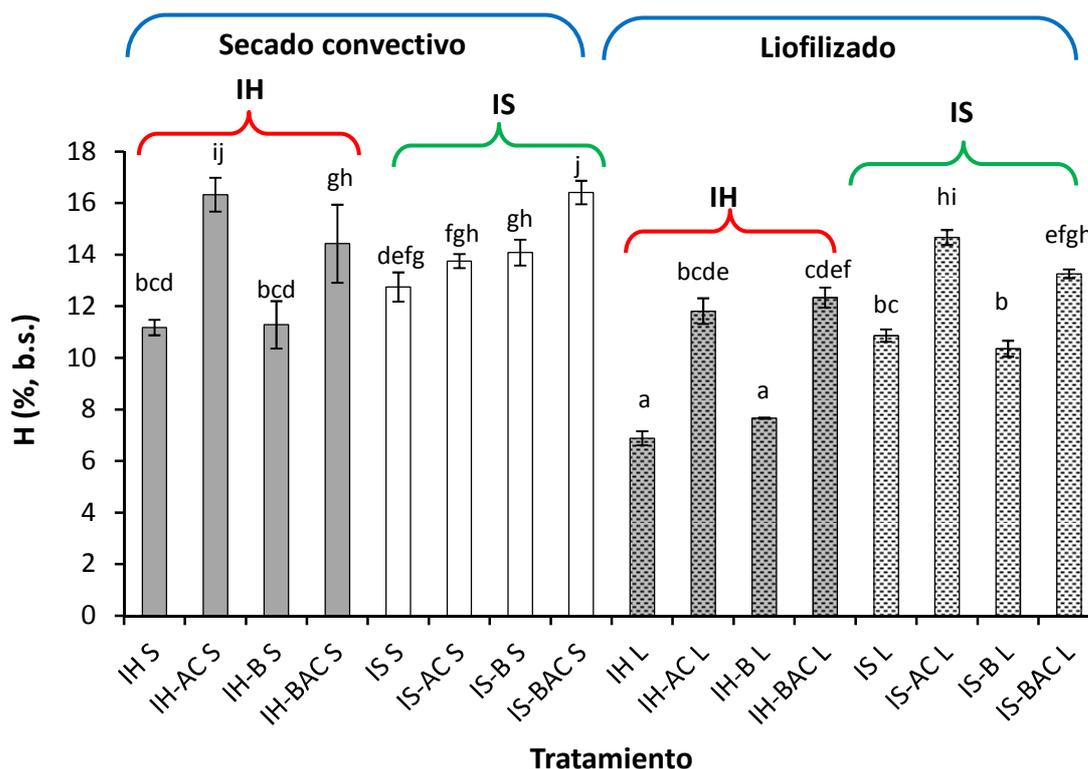
### IV.3. FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE SECADO Y LIOFILIZACIÓN

#### IV.3.1. CAMBIOS COMPOSICIONALES Y ESTRUCTURALES

La distribución del agua en la fruta entre la fase líquida (agua y solutos) que se encuentra en el interior de las células y de los espacios intercelulares, y la matriz celular insoluble, sufre modificaciones durante el secado, así como también sufren cambios los componentes de la matriz celular soluble. Estas alteraciones, muy dependientes de las variables del proceso, van a afectar las interacciones moleculares en cada fase, y por lo tanto las propiedades fisicoquímicas y la estructura del producto deshidratado.

La **Figura IV.3-1** muestra el contenido final de agua (H) de los productos obtenidos luego de los distintos procesos de deshidratación realizados. La humedad de las muestras control (sin pretratamientos) fue de  $15,9 \pm 0,5\%$  (b.s) en el caso de las secadas por corriente de aire (S) mientras que en las liofilizadas (L) la humedad fue de  $17,7 \pm 0,3\%$  (b.s.). De acuerdo al ANOVA realizado sobre esta variable, se observó interacción entre los tres factores “tipo de secado” - “tipo de infusión”- “aditivo” ( $F_{3,18} = 19,3$ ;  $p < 0,000001$ ). Las muestras control sufrieron una pérdida de agua de 97%. En cuanto a las muestras pretratadas, se observó en general una pérdida de agua levemente mayor en muestras L ( $\approx 90\%$ ) que en muestras S ( $\approx 86\%$ ).

Al analizar los efectos de la deshidratación osmótica (etapa de pretratamiento) se observó en la **sección IV.2** que la mayor pérdida de agua ocurrió en las frambuesas sometidas a infusión seca, lo cual se atribuyó a la mayor fuerza impulsora que tuvo lugar en los primeros estadios del proceso de ósmosis. A pesar de ello, y a que conjuntamente con la pérdida de agua, se produjo también una ganancia de solutos, al final de la etapa de ósmosis no se observaron grandes diferencias en la humedad de las muestras (**Tabla IV.2-1**), debido a las condiciones de equilibrio fijadas en la metodología que supone alcanzar una misma actividad de agua final de 0,85. Sin embargo, luego de la segunda etapa de deshidratación (secado convectivo o liofilización), a pesar de que los procesos se realizaron de forma de alcanzar una misma  $a_w = 0,33$ , se observaron algunas diferencias en el contenido final de agua de las muestras según el método de procesamiento utilizado (**Figura IV.3-1**).



**Figura IV.3-1.** Contenido de agua (H) de las frambuesas luego del secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) y pretratadas (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Se utilizaron letras en minúsculas para indicar el efecto de la interacción: “tipo de secado”- “tipo de infusión”- “aditivo” ( $p < 0,05$ ).

Las diferencias de humedad observadas se deben a los distintos mecanismos de transferencia de materia involucrados en cada proceso, muy dependientes de los cambios estructurales producidos en la matriz celular. Durante la liofilización, el estado sólido del agua y las bajas temperaturas requeridas para el proceso protegen la estructura primaria y la forma de los productos con mínima reducción de volumen (Ratti, 2001). En la etapa previa de congelado rápido, como el empleado en este trabajo, se generan un gran número de cristales de hielo pequeños en los espacios extra e intracelulares (Delgado y Rubiolo, 2005). Durante el secado primario de la liofilización ocurre la sublimación de esos cristales y los espacios quedan vacíos. La rigidez estructural del producto congelado previene el colapso de la matriz sólida dando lugar a un producto liofilizado que tiende a tener una estructura no colapsada y más porosa, con distintas características, de acuerdo a la velocidad y a la temperatura de congelación empleadas. En cambio, durante la deshidratación por secado convectivo, la pérdida de agua y el calentamiento provocan tensiones en la estructura

celular, dando lugar a cambios de forma y disminución de volumen por colapso de células y espacios intercelulares (Krokida y col., 2001; Prothon y col., 2003; Mayor y Sereno, 2004; Kurozawa y col., 2012). Diversos estudios realizados sobre deshidratación de frutas han demostrado que el secado por corriente de aire causa una contracción importante del tejido, siendo los productos deshidratados mediante este método los que presentan una estructura más compacta (Mazza y Le Maguer, 1980; Fenema y col., 2000; Maharaj y Sankat, 2000; Rastogi y col., 2000; Krokida y Marinos-Kouris, 2003). La estructura final del producto será más o menos densa o porosa según la velocidad de secado generada (Aguilera y col., 2003). Durante el secado convectivo el calor aplicado evapora la humedad superficial de la muestra, mientras que la humedad interna debe difundir hacia la superficie y luego evaporarse. Este movimiento del agua desde el interior del material hacia la superficie provoca normalmente migración de solutos, aumentando su concentración en las capas más externas del tejido, de forma que este se vuelve más rígido, aumentando considerablemente la resistencia del material. Este fenómeno de formación de costra también llamado “case hardening” es típico de alimentos que contienen azúcares disueltos y otros solutos en elevada concentración como es el caso de las frutas (Rault-Wack, 1994; Ratti, 1994; Potter y Hotchkiss, 1995; Rahman y Pereira, 2007; Sosa y col., 2012). La formación de dicha costra dificulta normalmente la evaporación del agua que difunde desde el interior de la muestra hacia la superficie de la fruta, lo que puede explicar, al menos parcialmente, las curvas de secado obtenidas en los estudios preliminares de cinética de secado realizados (**Figura VIII.2-1 - ANEXO 2**). En esta figura puede apreciarse que las frambuesas pretratadas mostraron una velocidad de secado mucho más baja que las muestras control, debido no solamente a la presencia de una menor fuerza impulsora inicial, sino también debido a la paulatina concentración de solutos en las capas más externas del tejido.

Por otro lado, el resto de los aditivos utilizados pueden también afectar el curso del proceso de deshidratación. Puede observarse en la **Figura IV.3-1** que, si bien tanto en secado como en liofilización, se alcanzó una menor humedad residual en muestras con bisulfito de sodio incorporado como único aditivo (IH-B, IS-B), no se observaron diferencias significativas con respecto a muestras sin bisulfito (IH, IS), lo que indicaría la ausencia de efecto de este aditivo. Por otro lado, la mayor retención de agua se observó en todas las muestras con ácido incorporado. Según Moraga y col. (2004), los compuestos solubles y el agua

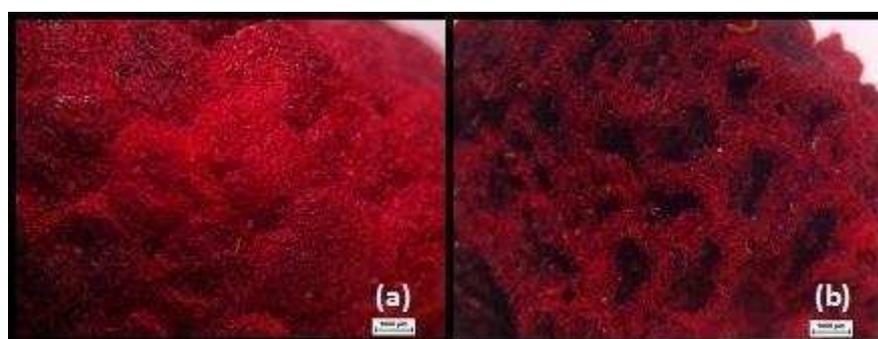
constituyen la fase líquida y se espera obtener mayor contenido de agua en productos que contengan mayor contenido de compuestos solubles, lo que parece estar ocurriendo en muestras acidificadas. El efecto de los aditivos fue más marcado en muestras liofilizadas, fundamentalmente con IH, probablemente debido a que la estructura más porosa generada haya permitido una mayor interacción entre los aditivos y la matriz celular. En muestras secadas con IS no se registraron diferencias significativas entre muestras al comparar el efecto de los distintos aditivos.

En cuanto al grado de encogimiento de los distintos productos, el presente estudio muestra que los distintos métodos de deshidratación utilizados, tanto de ósmosis como de secado y liofilización, afectaron de diferente manera la respuesta del tejido de frambuesa, dando lugar a frutas de diferentes características geométricas y de volumen. Si bien los cambios de volumen se asocian principalmente a la pérdida de agua durante la deshidratación, se ha demostrado que los cambios de forma y dimensiones de los productos dependerán de la respuesta específica de cada material a las fuerzas inducidas durante la deshidratación, lo que a su vez es función del tipo de deshidratación y de las variables operativas utilizadas. En aquellos casos en los que el balance entre las fuerzas de encogimiento (habilidad del material para deformarse) y la resistencia a la deformación se alcanza rápido, el encogimiento no se corresponde con el volumen de agua evaporada. Los materiales que se encogen excesivamente revelan una reducción significativa del número de poros y del tamaño de los mismos. Por otro lado, los materiales que forman una capa externa rígida se deforman más difícilmente durante el secado (Bilbao, 2002).

Las frambuesas control presentaron luego del secado por convección un encogimiento volumétrico importante ( $81 \pm 3\%$ ), mientras que las muestras control liofilizadas presentaron un encogimiento mucho menor ( $11 \pm 2\%$ ). Coherentemente con el grado de compactación observado en muestras control, la densidad aparente ( $\rho_a$ ) resultante en frutas liofilizadas fue menor que en muestras secadas ( $0,23 \pm 0,03$  g/mL y  $0,92 \pm 0,09$  g/mL, respectivamente). Estos resultados coinciden con los reportados por Ratti (2001) en un estudio comparativo de los efectos del secado por corriente de aire y del liofilizado en diversas berries (frutilla, frambuesa y arándano), destacando que el encogimiento durante el proceso de liofilización es mínimo (entre 5 - 15%), mientras que durante el secado por corriente de aire es muy significativo ( $\approx 80\%$ ). El mismo comportamiento se verifica en

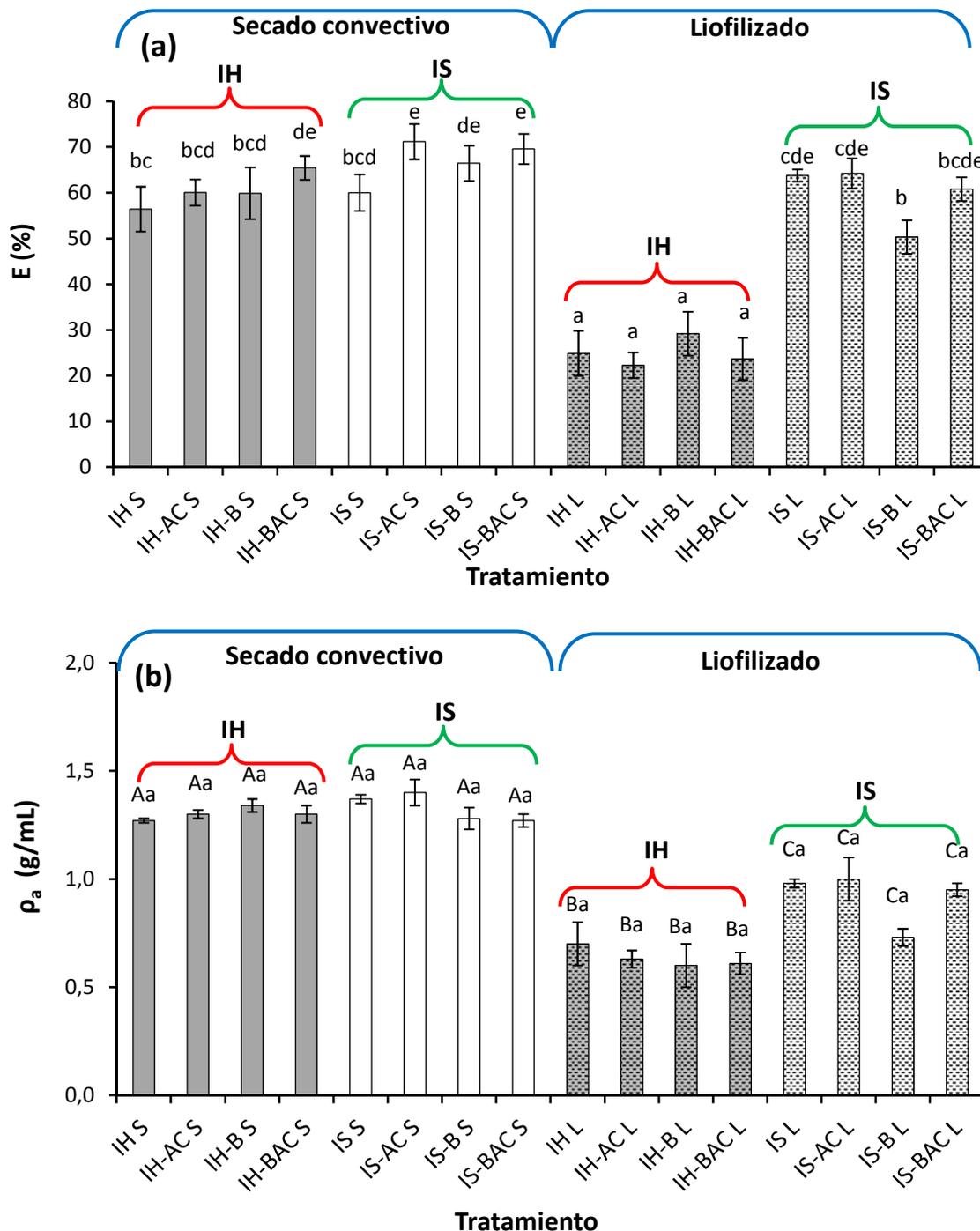
trabajos realizados con una gran variedad de matrices vegetales como manzana, papa, banana, zanahoria y distintas variedades de calabaza (Donsi y col., 1996; Krokida y col., 1998; Nawirska y col., 2009). Krokida y col. (1998) observaron que el proceso de liofilización permite obtener productos con bajo grado de encogimiento y baja densidad aparente, siempre y cuando la temperatura del proceso se mantenga por debajo de la temperatura de transición vítrea del material.

Algunos autores realizaron estudios comparativos de la estructura resultante en tejidos de fruta deshidratados por secado convectivo y liofilización. Sosa y col. (2012) observaron mediante SEM una estructura mucho más colapsada con plegamiento de paredes celulares en manzanas secadas en comparación con manzanas liofilizadas. Lewicki y Pawlak (2003) observaron la formación de huecos grandes en manzanas liofilizadas sin detectar encogimiento; también observaron que durante el secado convectivo las tensiones de contracción causaban numerosas rupturas en las paredes celulares formando cavidades pequeñas. Resulta evidente que el encogimiento ocurre como consecuencia de que el tejido no es capaz de retener su malla estructural cuando los espacios que contienen agua son continuamente vaciados y luego rellenos por aire y la estructura externa colapsa, lo que parece haber ocurrido en mayor grado en las frambuesas secadas por corriente de aire sin pretratamiento del presente trabajo. Al observar bajo lupa estereoscópica la superficie de los distintos tejidos deshidratados de frambuesa (**Figura IV.3-2**) puede apreciarse que en muestras secadas tiene lugar el colapso de los drupéolos característicos de esta fruta, mientras que en muestras liofilizadas se mantiene intacta la estructura, sin cambios aparentes en la forma y el tamaño de los mismos (**Figura IV.3-2a y b**).



**Figura IV.3-2.** Imágenes superficiales de las frambuesas control deshidratadas: CL (a), CS (b)

En frutas sometidas a procesos con ósmosis previa, el comportamiento fue diferente según la combinación de tratamientos utilizada. La **Figura IV.3-3** muestra el grado de encogimiento sufrido por las muestras pretratadas, así como la densidad final obtenida.



**Figura IV.3-3.** Porcentaje de encogimiento,  $E$  (a) y densidad aparente,  $\rho_a$  (b) observado en las frambuesas después de ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Barras con diferente letra son significativamente distintas ( $p < 0,05$ ).

De acuerdo al ANOVA realizado sobre la variable encogimiento (E), se observó interacción entre los factores “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” E ( $F_{3,18}=6$ ;  $p<0,001$ ) (**Figura IV.3-3a**). Con respecto a la densidad aparente ( $\rho_a$ ) (**Figura IV.3-3b**), se observó interacción entre los factores “tipo de secado” - “tipo de infusión” ( $F_{3,18}= 21,7$ ;  $p<0,005$ ) y entre los factores “tipo de infusión” - “aditivo” ( $F_{3,18}= 3,7$ ;  $p<0,002$ ). Puede verificarse en la **Figura IV.3-3a** que los cambios de volumen fueron significativamente menores en muestras liofilizadas y pretratadas con IH, sin diferencias apreciables entre muestras con distintos aditivos, observándose un encogimiento promedio de  $\approx 25\%$ , mientras que las frutas liofilizadas con IS presentaron valores de E  $\approx 60\%$ . Como se observa en la **Figura IV.3-3b**, las muestras con IH y liofilización presentaron a su vez una menor densidad aparente ( $\rho_a$ ) que el resto de las muestras, coherentemente con la menor humedad y el menor encogimiento de las mismas.

En muestras secadas por corriente de aire, la aplicación de pretratamientos osmóticos permitió disminuir significativamente el encogimiento debido al efecto protector de los azúcares que se incorporaron a la matriz durante la ósmosis, posiblemente en los espacios intercelulares, evitando el colapso. Sin embargo, en muestras liofilizadas, el comportamiento del tejido fue diferente según el tipo de infusión utilizado, presentando en todos los casos un encogimiento mayor que las muestras control (CL). Si se analizan los cambios de volumen que experimentaron las muestras en cada etapa de procesamiento (**Tabla IV.3-1**), se evidencia que en muestras sometidas a infusiones húmedas liofilizadas prácticamente todo el encogimiento se produjo en la etapa de ósmosis previa, observándose incluso en algunos casos un leve aumento de volumen en la etapa final de liofilización, lo que podría deberse a un incremento del espacio ocupado por el agua en estado congelado (etapa inicial del proceso de liofilización) dentro de la estructura del tejido. En muestras con IS el tratamiento de infusión no resultó efectivo para prevenir el cambio de volumen durante la liofilización ya que el encogimiento de estas frambuesas fue mucho mayor que su respectivo control (CL) y se produjo en ambas etapas de procesamiento (DO+L). Para las distintas condiciones de infusión previa, el encogimiento en la etapa de liofilizado fue siempre menor que en la de secado convectivo.

**Tabla IV.3-1.** Encogimiento volumétrico de frambuesas (E, %) producido en cada etapa de procesamiento: infusión (DO) y secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L). Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC.

Muestras	E (%)		
	DO	S	L
<b>C</b>	---	81 ± 3 <sup>e</sup>	11 ± 2 <sup>b</sup>
<b>IH</b>	27 ± 3 <sup>Aa</sup>	30 ± 4 <sup>abc</sup>	-2,4 ± 0,6 <sup>a</sup>
<b>IH-AC</b>	31 ± 4 <sup>Aa</sup>	34 ± 2 <sup>bc</sup>	-2,5 ± 0,9 <sup>a</sup>
<b>IH-B</b>	23 ± 3 <sup>Ab</sup>	36,9 ± 0,5 <sup>c</sup>	-2,1 ± 1,5 <sup>a</sup>
<b>IH-BAC</b>	27 ± 3 <sup>Aa.b</sup>	43 ± 2 <sup>d</sup>	-3,2 ± 0,8 <sup>a</sup>
<b>IS</b>	51 ± 2 <sup>Ba</sup>	21 ± 2 <sup>a</sup>	16 ± 3 <sup>c</sup>
<b>IS-AC</b>	47 ± 4 <sup>Ba</sup>	29 ± 4 <sup>ab</sup>	18 ± 3 <sup>c</sup>
<b>IS-B</b>	40 ± 2 <sup>Bb</sup>	26 ± 3 <sup>a</sup>	9,7 ± 1,2 <sup>b</sup>
<b>IS-BAC</b>	47 ± 7 <sup>Bab</sup>	25 ± 3 <sup>a</sup>	14 ± 3 <sup>bc</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). En el caso de la etapa DO se utilizaron superíndices en mayúsculas y minúsculas para indicar el efecto principal del “tipo de infusión” y “aditivo”, respectivamente.

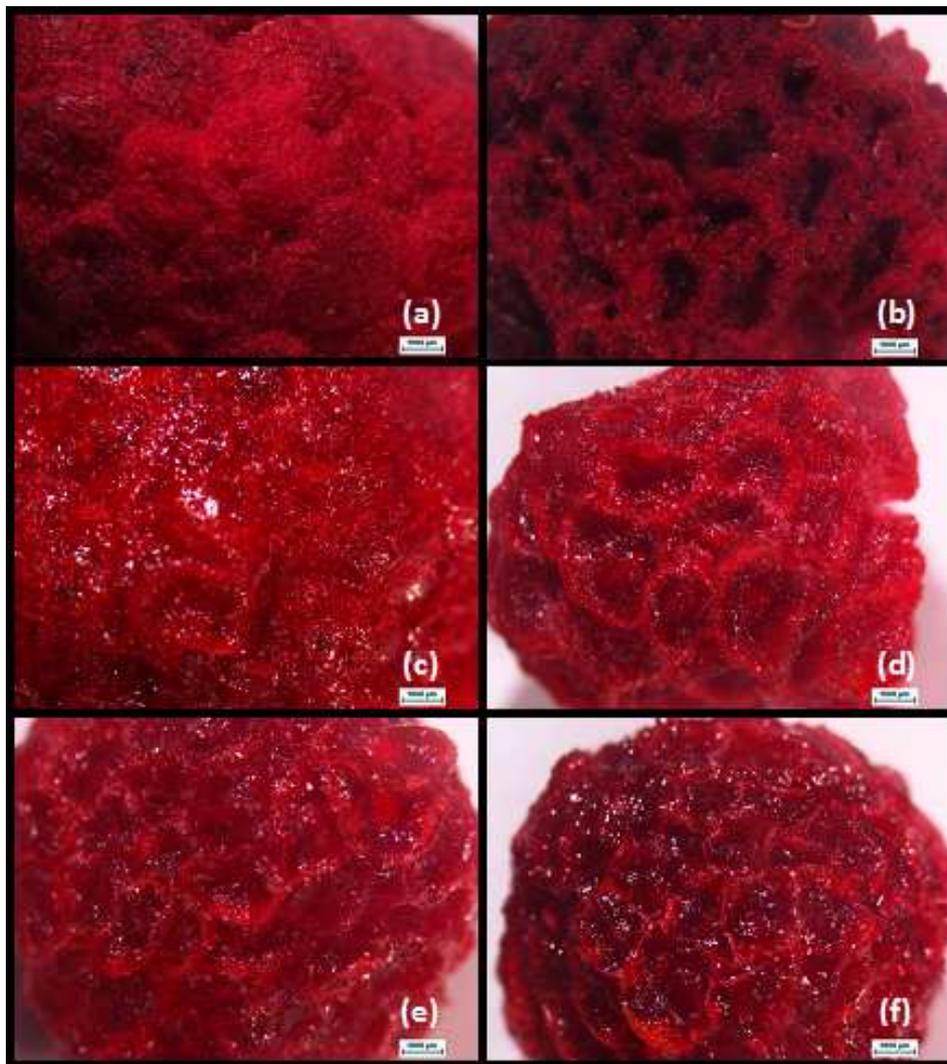
La disminución del encogimiento en procesos de secado convectivo debido a pretratamientos de ósmosis ha sido reportada por muchos autores en diversas matrices vegetales (Mazza, 1983; Sitkiewicz y col. 1996; Nieto y col., 1998; Koc y col., 2008; Giovanelli y col., 2013). Cabe aclarar que en estos trabajos se utilizaron procesos de deshidratación osmótica utilizando distintos agentes osmóticos (sacarosa, glucosa, mezclas de glucosa y fructosa, etc.) en solución a distintas concentraciones (22 - 50%), distintas temperaturas de trabajo (25 – 40°C) y tiempos más cortos de proceso (3 – 24 h). Sin embargo casi no existen trabajos en los que se estudien procesos combinados de ósmosis y liofilización. En estudios realizados sobre fruta liofilizada, Ciurzynska y Lenart (2010) observaron mediante SEM que la deshidratación osmótica de frutillas ( $T = 30\text{ °C}$ ,  $t = 3\text{ h}$ ) con soluciones concentradas de azúcares (sacarosa y glucosa), causaba un fortalecimiento de la estructura luego de la liofilización en comparación con frutas no osmotizadas previamente. Al usar sacarosa como humectante, las paredes celulares se volvían voluminosas pero las células más cercanas a la superficie sufrían un daño importante, mientras que con glucosa las frutas eran impregnadas más uniformemente y las células superficiales sufrían un menor grado de deformación.

La observación bajo lupa de la superficie de frambuesas secadas con IS (**Figura IV.3.4**) permite visualizar una estructura colapsada tanto en secado como en liofilización, con

drupéolos que a pesar de estar encogidos y deformados, mantienen mejor la forma en comparación con las muestras secadas control debido a la presencia de azúcares reforzando paredes celulares. En muestras IH se observa un tejido más homogéneo que aparenta una mayor impregnación de la estructura con azúcares, sobre todo en muestras liofilizadas. En este caso, el mayor debilitamiento de paredes celulares por solubilización y depolimerización de pectinas y hemicelulosas durante la ósmosis, pueden también haber provocado la penetración de azúcares no sólo en los espacios intercelulares como en el interior de las células, minimizando el encogimiento durante la etapa de liofilización. En la etapa de secado convectivo, por otro lado, los cambios de volumen observados en muestras con IH, similares a muestras con IS, pueden haber ocurrido por degradación térmica de componentes estructurales. Según Prinzivalli y col. (2006) la solubilización de polímeros de la pared celular puede ser también una consecuencia de las altas temperaturas a las que es sometido el tejido durante el secado convectivo, lo que estaría contribuyendo de esta manera a la desintegración de las paredes celulares, dando lugar a una disminución considerable del volumen en esta etapa, tanto en muestras con IH como con IS. Otros autores (Femenia y col., 2007), al estudiar el efecto de la deshidratación a temperaturas entre 40 y 80°C sobre las paredes celulares de ananá, observaron que las frutas secadas a mayor temperatura exhibían una mayor solubilización/degradación de sustancias pécticas, lo que podría tener un gran impacto sobre el estado físico de los componentes y sobre la textura de las muestras deshidratadas.

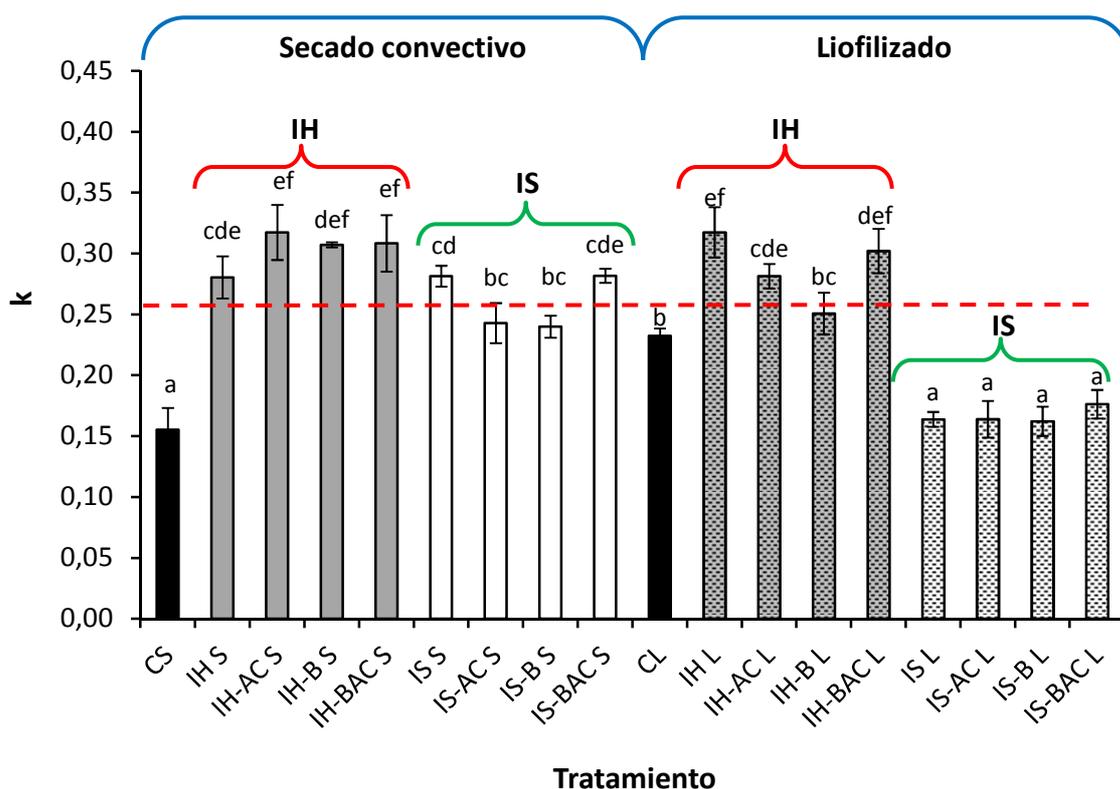
Evidentemente, el estudio del encogimiento en los tejidos biológicos es difícil de abordar desde el conocimiento de los fenómenos físicos y químicos que ocurren durante la deshidratación, y la complejidad es aún mayor cuando tiene lugar en más de una etapa de procesamiento, en condiciones de variables operativas diferentes. Algunos autores sostienen que no es suficiente evaluar el encogimiento de las partículas solamente en términos de los cambios adimensionales del volumen y/o del área superficial, ya que estos no tienen en cuenta los cambios de forma de las partículas, e introducen un tratamiento de los datos experimentales mediante el denominado factor de forma de Heywood (Panyawong y Devahastin, 2007; De Michelis y col., 2008; De Michelis y col., 2013), el cual, a través de la relación del volumen real de la partícula y el diámetro equivalente de la misma, calculado en términos del área proyectada de la partícula en su posición de reposo más estable, da una

idea más concreta del cambio de forma que sufre el alimentos. Cuanto más se reduce el factor de forma de Heywood, más deformada aparecerá la partícula. Este tratamiento se considera necesario, ya que, por las mismas razones indicadas antes, el encogimiento no es simétrico y uniforme en la mayoría de los distintos tipos de alimentos. Para la evaluación de la calidad del producto final es necesario entonces evaluar tanto los cambios de forma como de volumen, de forma de poder encontrar condiciones de deshidratación que minimicen estos cambios.



**Figura IV.3-4.** Imágenes superficiales de las siguientes frambuesas deshidratadas: CL (a), CS (b), IH-BAC L (c), IS-BAC L (d), IH-BAC S (e), IS-BAC S (f).

En la **Figura IV.3-5** se muestra el factor de forma de Heywood ( $k$ ) para frambuesas deshidratadas y con línea punteada horizontal el valor promedio del factor de forma correspondiente al fruto de referencia o control. El ANOVA realizado sobre este parámetro mostró interacción entre los factores “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” ( $F_{3,20}=25$ ;  $p<0,00001$ ). Puede apreciarse que todos los valores, incluido el de referencia, están alejados del factor de forma correspondiente a una esfera (0,523).



**Figura IV.3-5.** Factor de Forma de Heywood ( $k$ ) de frambuesas control (CL y CS), y frambuesas pretratadas con infusión (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). (----) Factor de forma de Heywood de la frambuesa de referencia. Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Barras con diferente letra son significativamente distintas ( $p<0,05$ ).

Como era de esperar, el factor de forma correspondiente a frutos sólo liofilizados (CL) se mantuvo en valores cercanos a la fruta de referencia, dada la conservación general de la estructura ya observada en estas muestras, en concordancia con el encogimiento mínimo que sufrieron las mismas. En cambio en frutas sólo secadas (CS) y en frutas liofilizadas con infusión seca el factor disminuyó en  $\approx 23\%$ . En el resto de las condiciones experimentales los

valores resultaron más próximos al valor de referencia y en algunos casos fueron superiores, como las muestras con infusión húmeda, tanto liofilizadas como secadas. Esto indica que cuando las frambuesas se deshidratan con este tipo de infusión, se obtienen productos con una forma más cercana a la de una esfera, lo que podría ser deseable en determinadas aplicaciones industriales. Por otro lado, esta situación habilitaría la consideración de partícula esférica para la obtención de dimensiones características necesarias para estudios de modelado de cinéticas de secado (De Michelis y col., 2008).

La **Tabla IV.3-2** resume la composición final (b.h.) de los distintos productos obtenidos en términos de contenido de agua, contenido de azúcares totales y acidez.

**Tabla IV.3-2.** Humedad (g agua/ 100 g b.h.), contenido de azúcares totales, (AZT) (g Glu/100 g b.h.), y acidez (AT) (g ác. cítrico/100 g b.h.) de las frambuesas luego del secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) con pretratamientos (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

Muestra	H (% b.h.)	AZT (% b.h.)	AT (% b.h.)
CS	13,7 ± 0,8 <sup>hi</sup>	57,4 ± 1,7 <sup>A</sup>	7,09 ± 0,17 <sup>g</sup>
IH S	9,9 ± 0,3 <sup>bc</sup>	87,2 ± 1,6 <sup>CD</sup>	0,53 ± 0,06 <sup>a</sup>
IH-AC S	13,7 ± 0,5 <sup>hi</sup>	85,3 ± 1,3 <sup>BC</sup>	3,43 ± 0,07 <sup>cd</sup>
IH-B S	10,0 ± 0,8 <sup>bcd</sup>	85,7 ± 1,1 <sup>BC</sup>	0,52 ± 0,02 <sup>a</sup>
IH-BAC S	12,3 ± 1,3 <sup>fgh</sup>	88,0 ± 1,9 <sup>CD</sup>	3,35 ± 0,12 <sup>c</sup>
IS S	11,1 ± 0,5 <sup>cdefg</sup>	86,3 ± 1,6 <sup>BC</sup>	1,27 ± 0,04 <sup>b</sup>
IS-AC S	11,8 ± 0,2 <sup>efg</sup>	88,2 ± 0,5 <sup>BC</sup>	4,13 ± 0,04 <sup>f</sup>
IS-B S	12,09 ± 0,43 <sup>fg</sup>	83 ± 4 <sup>B</sup>	1,22 ± 0,02 <sup>b</sup>
IS-BAC S	13,7 ± 0,4 <sup>hi</sup>	89,5 ± 0,6 <sup>D</sup>	3,69 ± 0,03 <sup>e</sup>
CL	14,4 ± 0,4 <sup>i</sup>	56 ± 2 <sup>A</sup>	6,92 ± 0,13 <sup>g</sup>
IH L	6,4 ± 0,2 <sup>a</sup>	92,6 ± 1,4 <sup>CD</sup>	0,56 ± 0,07 <sup>a</sup>
IH-AC L	10,4 ± 0,4 <sup>bcde</sup>	89,9 ± 1,5 <sup>BC</sup>	3,62 ± 0,05 <sup>de</sup>
IH-B L	7,08 ± 0,2 <sup>a</sup>	89,9 ± 0,3 <sup>BC</sup>	0,53 ± 0,02 <sup>a</sup>
IH-BAC L	10,8 ± 0,3 <sup>bcdef</sup>	90,2 ± 0,4 <sup>CD</sup>	3,44 ± 0,15 <sup>cd</sup>
IS L	9,7 ± 0,2 <sup>bc</sup>	88,4 ± 1,2 <sup>BC</sup>	1,29 ± 0,04 <sup>b</sup>
IS-AC L	12,5 ± 0,2 <sup>gh</sup>	87,22 ± 0,05 <sup>BC</sup>	4,09 ± 0,02 <sup>f</sup>
IS-B L	9,3 ± 0,3 <sup>b</sup>	87 ± 4 <sup>B</sup>	1,27 ± 0,02 <sup>b</sup>
IS-BAC L	11,52 ± 0,15 <sup>defg</sup>	92,9 ± 0,7 <sup>D</sup>	3,84 ± 0,04 <sup>e</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). Para H, AZR y AT se utilizaron superíndices en minúsculas para indicar la interacción "tipo de secado"- "tipo de infusión"- "aditivo". Para AZT se utilizaron superíndices en mayúsculas para indicar la interacción "tipo de infusión"- "aditivo".

De acuerdo al ANOVA (**Tabla IV.3-2**) realizado para las variables H y AT se encontró interacción entre los tres factores “tipo de secado”-“tipo de infusión”-“aditivo” ( $F_{3,18}= 12,9$ ;  $p<0,00001$  para H y  $F_{3,18}= 3,4$ ;  $p<0,03$  para AT). En AZT, se encontró interacción entre “tipo de infusión” - “aditivo” ( $F_{3,18} = 5,7$ ;  $p<0,003$ ).

El contenido de AZT de las muestras control varió de  $14 \pm 0,4\%$  (b.h.) en la muestra de referencia a  $\approx 57\%$  (b.h.) en muestras control y a valores entre 83-93% en muestras pretratadas, coherentemente con la pérdida de humedad sufrida por las muestras. Por otro lado la acidez de las muestras no sólo aumentó en muestras acidificadas, sino también en muestras control. En este caso la acidez resultante se debe no sólo a la concentración por deshidratación de los ácidos presentes en el tejido, sino también al hecho de que estas muestras no sufrieron pérdida de ácidos por difusión al medio de ósmosis, lo que se verifica en muestras sin acidificar, fundamentalmente en muestras con infusión húmeda (IH, IH-B).

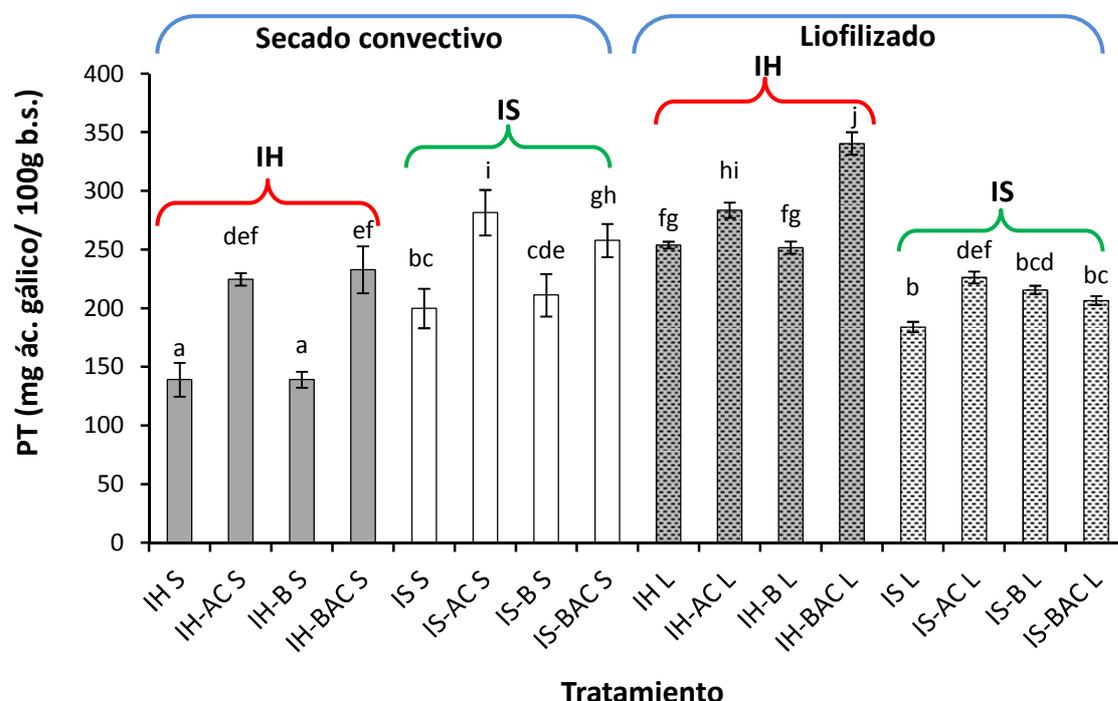
#### IV.3.2. COMPUESTOS BIOACTIVOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

##### *Compuestos bioactivos*

Se analizó el efecto de una segunda etapa de deshidratación (secado y liofilización) sobre la retención de compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante, partiendo de frambuesa con y sin pretratamiento de infusión.

El contenido de polifenoles totales (PT) en las frambuesas luego de la aplicación de los diferentes pretratamientos y métodos de secado se presenta en la **Figura IV.3-6**. De acuerdo al resultado del ANOVA realizado se observó interacción significativa entre los tres factores “tipo de secado”, “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18} = 5,9$ ;  $p<0,0009$ ). Con respecto al contenido de PT en las muestras control, tanto en CS como en CL se registraron valores superiores a todas las frambuesas pretratadas, siendo  $1288 \pm 21$  y  $582 \pm 8$  mg/100 g b.s. el contenido de PT para CL y CS, respectivamente. Además se observó que la liofilización produjo un 18% de pérdida en el contenido de PT al comparar con la muestra de referencia ( $1573 \pm 13$  mg/100 g b.s.), mientras que el secado en corriente de aire redujo sustancialmente la cantidad de polifenoles presentes (63% de pérdida).

En cuanto a las muestras pretratadas (**Figura IV.3-6**), en general se observó que para las frambuesas liofilizadas el contenido de PT fue mayor para las infusiones húmedas que para las infusiones secas, mientras que se presentó un comportamiento inverso para las muestras secadas en corriente de aire. En la **Tabla IV.3-3** se observa el porcentaje de pérdida de PT que registraron las frambuesas en cada proceso de deshidratación (respecto de la muestra de referencia): deshidratación osmótica (DO), deshidratación osmótica y secado convectivo (DO+S), deshidratación osmótica y liofilización (DO+L). En primer lugar se observó que las frambuesas sometidas a infusiones húmedas liofilizadas registraron una pérdida de PT similar a la registrada en la deshidratación osmótica, lo cual indica, que en estas muestras casi la totalidad de la pérdida de PT ocurrió durante el pretratamiento. Este comportamiento, aunque en menor grado, también se observó en el resto de las muestras pretratadas secadas (DO+S) y liofilizadas (DO+L). Para el caso de las infusiones secas, en general se observó una pérdida similar de PT en las frambuesas liofilizadas y secadas por corriente de aire, siendo  $\approx 7 - 10\%$  la pérdida de PT que ocurrió en estos procesos, mientras que durante la deshidratación osmótica se perdió un  $\approx 80\%$  de los PT.



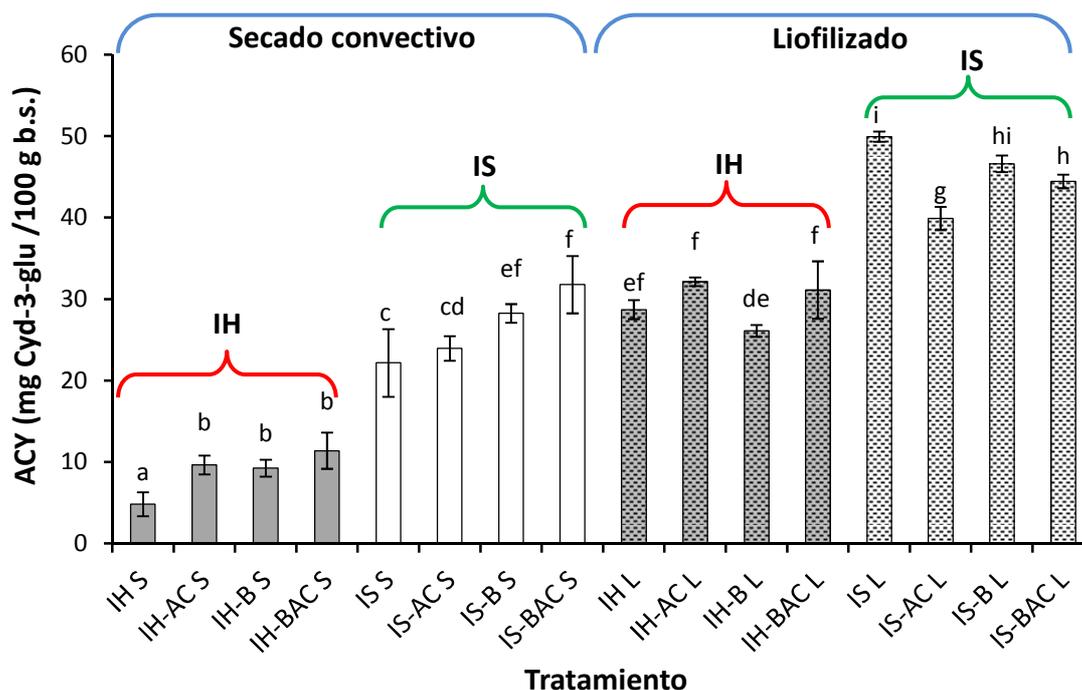
**Figura IV.3-6.** Contenido de polifenoles totales (PT) de las frambuesas luego del secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) y pretratadas (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Las medias con una letra minúscula diferentes son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

**Tabla IV.3-3.** Porcentaje de pérdida de polifenoles totales (PT) en las frambuesas luego de la aplicación de: deshidratación osmótica (DO), deshidratación osmótica y secado por corriente de aire (DO+S), y deshidratación osmótica y liofilizado (DO+L). Infusiones húmedas: prefijo IH; infusiones secas: prefijo IS.

Muestras	% Pérdida de PT		
	DO	DO + S	DO + L
IH	82,3 ± 0,4 <sup>c</sup>	91,2 ± 0,9 <sup>f</sup>	84,6 ± 0,9 <sup>b</sup>
IH-AC	82,49 ± 0,12 <sup>c</sup>	85,7 ± 0,3 <sup>cd</sup>	82,6 ± 0,9 <sup>a</sup>
IH-B	85,13 ± 0,36 <sup>d</sup>	91,2 ± 0,4 <sup>e</sup>	84,2 ± 0,5 <sup>b</sup>
IH-BAC	82,09 ± 0,42 <sup>c</sup>	85,2 ± 1,3 <sup>bc</sup>	82,09 ± 0,9 <sup>a</sup>
IS	78,3 ± 0,5 <sup>b</sup>	87,29 ± 1,06 <sup>d</sup>	88,3 ± 0,3 <sup>d</sup>
IS-AC	75,5 ± 0,6 <sup>a</sup>	82,09 ± 1,24 <sup>a</sup>	85,4 ± 0,5 <sup>b</sup>
IS-B	81,9 ± 0,3 <sup>c</sup>	86,57 ± 1,14 <sup>cd</sup>	86,8 ± 0,7 <sup>c</sup>
IS-BAC	75,7 ± 0,9 <sup>a</sup>	83,6 ± 0,9 <sup>ab</sup>	87,2 ± 0,5 <sup>c</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

En la **Figura IV.3-7** se presenta el contenido de antocianinas monoméricas (ACY) en las frambuesas deshidratadas por los diferentes métodos de secado. De acuerdo al resultado del ANOVA realizado sobre los datos se observó interacción significativa entre los tres factores “tipo de secado”, “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18} = 11,6$ ;  $p < 0,000002$ ). Con respecto al contenido de antocianinas (ACY) en las muestras control, se repitió el comportamiento registrado en los PT, ya que en las frambuesas control los valores obtenidos de ACY fueron mayores que los de todas las muestras pretratadas, siendo  $485 \pm 19$  y  $241 \pm 11$  mg/100 g b.s. el contenido de ACY para CL y CS, respectivamente. Al comparar los valores de la fruta de referencia (ACY=  $542 \pm 34$  mg Cyd-3-glu /100 g b.s.) con los de las muestras CS y CL, se observó que el secado por corriente de aire condujo a una mayor degradación de antocianinas monoméricas (55% de pérdida), que la liofilización (11% de pérdida). Las mayores diferencias obtenidas en comparación con la fruta de referencia se debieron más al tipo de infusión realizada, obteniéndose en general una mayor retención de los pigmentos en las muestras tratadas con IS, tanto en muestras secadas como en liofilizadas. Las muestras con infusión húmeda y secado resultaron las de menor contenido de ACY.



**Figura IV.3-7.** Contenido de antocianinas (ACY) de las frambuesas luego del secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) y pretratadas (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Las medias con una letra minúscula diferentes son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

En la **Tabla IV.3-4** se observa el porcentaje de pérdida de ACY que registraron las frambuesas en cada proceso de deshidratación (DO, DO+S, DO+L). En general se observó que las pérdidas de ACY ocurrieron mayoritariamente durante la DO, siendo mayores en el caso de las infusiones húmedas. Las pérdidas registradas en el proceso de secado convectivo fueron entre 0 y 10% mayores que las observadas luego de la deshidratación osmótica y fueron levemente menores las pérdidas luego de la liofilización con respecto al secado convectivo. Lohachoompol y col. (2004) reportaron la pérdida de 49% de antocianinas en arándanos pretratados y deshidratados en un secador con disminución gradual de la temperatura (desde 90 a 50°C). En cuanto a la pérdida de polifenoles (PT), Stojanovic y Silva (2007) observaron que el secado por corriente de aire sobre los arándanos no produjo una disminución de PT en la misma proporción que en el contenido de ACY. Registraron una pérdida del  $\approx 28\%$  de PT y  $\approx 69\%$  de ACY en las muestras sin pretratamiento, mientras que los frutos deshidratados osmóticamente y luego secados por corriente de aire perdieron un  $\approx 43\%$  de PT. Es decir, que la pérdida de PT fue mucho menor con respecto a la pérdida de ACY durante el secado por corriente de aire. En su estudio atribuyeron este fenómeno a que

la disminución de polifenoles totales durante el secado por corriente de aire se debe principalmente a la lixiviación de estos compuestos a través del fruto y sólo en menor grado al efecto de las altas temperaturas y a la presencia de oxígeno.

**Tabla IV.3-4.** Porcentaje de pérdida de antocianinas monoméricas (ACY) en las frambuesas luego la aplicación de: deshidratación osmótica (DO), deshidratación osmótica y secado por corriente de aire (DO+S), y deshidratación osmótica y liofilización (DO+L). Infusiones húmedas: prefijo IH; infusiones secas: prefijo IS.

Muestras	% Pérdida de ACY		
	DO	DO + S	DO + L
IH	95,04 ± 0,43 <sup>de</sup>	99,12 ± 0,27 <sup>d</sup>	94,7 ± 0,2 <sup>ef</sup>
IH-AC	96,19 ± 0,13 <sup>e</sup>	98,2 ± 0,2 <sup>cd</sup>	94,07 ± 0,9 <sup>d</sup>
IH-B	94,9 ± 0,9 <sup>de</sup>	98,3 ± 0,2 <sup>cd</sup>	95,18 ± 0,13 <sup>f</sup>
IH-BAC	94,3 ± 0,6 <sup>d</sup>	97,9 ± 0,4 <sup>c</sup>	94,2 ± 0,6 <sup>de</sup>
IS	87,2 ± 0,8 <sup>a</sup>	95,9 ± 0,8 <sup>b</sup>	90,79 ± 0,12 <sup>a</sup>
IS-AC	88,8 ± 0,5 <sup>c</sup>	95,6 ± 0,3 <sup>b</sup>	92,6 ± 0,3 <sup>c</sup>
IS-B	88,42 ± 0,12 <sup>bc</sup>	94,8 ± 0,2 <sup>ab</sup>	91,4 ± 0,2 <sup>ab</sup>
IS-BAC	87,08 ± 0,52 <sup>a</sup>	94,13 ± 0,65 <sup>a</sup>	91,8 ± 0,2 <sup>b</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

En cuanto al comportamiento de las frambuesas control (CL y CS), tanto en PT como en ACY, se registró la menor pérdida de compuestos bioactivos en la muestra control liofilizada (CL). Diversos estudios han obtenido resultados similares al estudiar la retención de compuestos bioactivos luego del secado en corriente de aire y la liofilización. La combinación de largos tiempos de secado, altas temperaturas y el contacto con el oxígeno durante el secado por corriente de aire, contribuye a la mayor pérdida de antocianinas durante este proceso (Kalt y col., 2000; Stojanovic y Silva, 2007). Michalczyk y col. (2009) estudiaron el efecto del secado sobre el contenido de polifenoles, antocianinas y el potencial antioxidante en frambuesas, frutillas y arándanos. Las frutas liofilizadas conservaron mejor las propiedades nutricionales que las frutas secadas por corriente de aire. Además, en su estudio, Michalczyk y col. (2009) también observaron que la liofilización produjo sólo una leve disminución del contenido de polifenoles y antocianinas con respecto a la fruta fresca. Stojanovic y Silva (2007) estudiaron los efectos de la deshidratación en arándanos, y observaron una pérdida del 69% del contenido de antocianinas luego del secado por corriente de aire. Forni y col. (1993) observaron una pérdida del 50% de antocianinas

durante el secado convectivo de cerezas. Kwok y col. (2004) reportaron una pérdida de aproximadamente 85% de antocianinas durante la deshidratación por corriente de aire de berries Saskatoon. Kalt y col. (2000) también informaron que las antocianinas tienen una mayor susceptibilidad a las elevadas temperaturas y al oxígeno que los polifenoles. Estos resultados coinciden con lo registrado en las frambuesas deshidratadas.

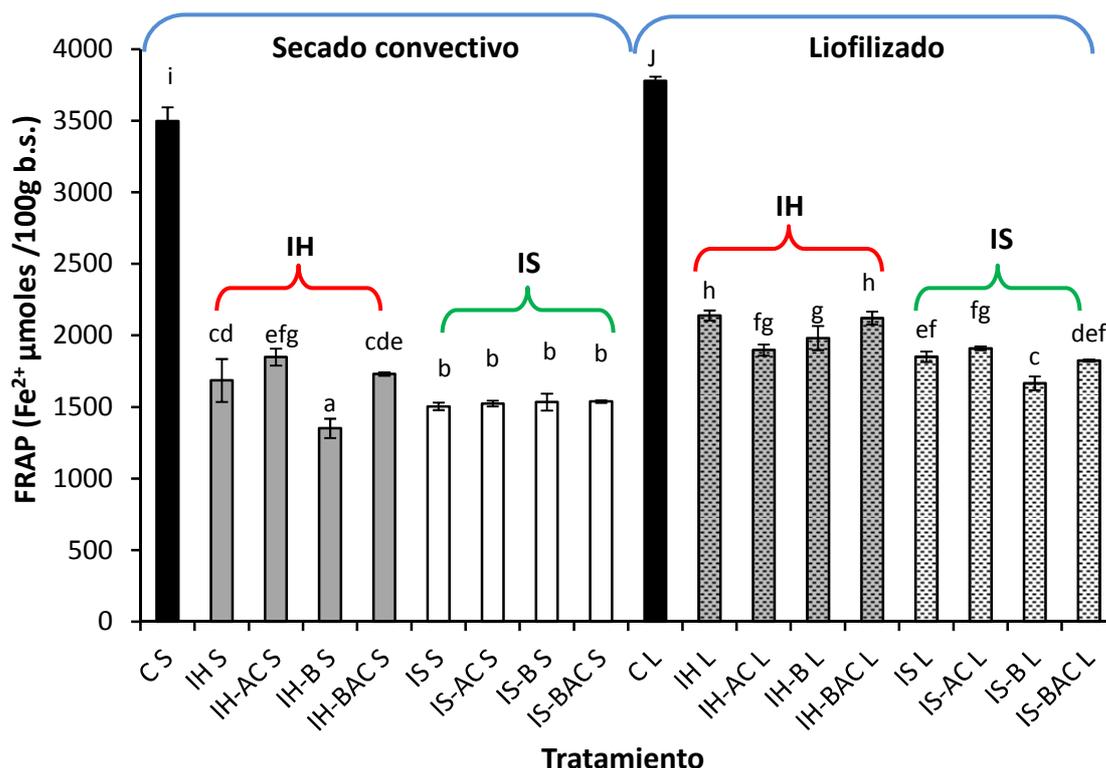
### *Capacidad Antioxidante*

La actividad antioxidante de las frambuesas obtenidas luego de los diferentes tratamientos de secado se analizó mediante dos ensayos: poder antioxidante (FRAP) (**Figura IV.3-8**) y actividad antirradicalaria (ARP) (**Figura IV.3-9**). En ambos ensayos, la interacción entre los factores “tipo de secado”, “tipo de infusión” y “aditivo” resultó significativa ( $F_{3,18}=45,11$  para FRAP y  $F_{3,18}=24,14$  para el ARP,  $p<0,000001$ ).

En concordancia con la pérdida observada de polifenoles y antocianinas, también se observó una gran reducción de la actividad antioxidante de las frambuesas luego del liofilizado y del secado por corriente de aire. Con respecto a las muestras control, mediante el método FRAP se detectó una pérdida levemente superior para CS, siendo de 85% y 80% el porcentaje de pérdida para CS y CL respectivamente, y mediante el método ARP las pérdidas fueron de 80% y 75 % para CS y CL respectivamente, siendo los valores para la muestra de referencia  $20611 \pm 478 \mu\text{mol Fe}^{2+}/100\text{g b.s.}$  (FRAP) y  $422 \pm 22 1/\text{EC}_{50}, 100\text{g}^{-1}$  b.s. (ARP). Además, se observó que las muestras control registraron una mayor actividad antioxidante que las frambuesas pretratadas.

En cuanto a las muestras pretratadas (**Figura IV.3-8**), las frambuesas liofilizadas presentaron en general una mayor actividad antioxidante por FRAP que las secadas por corriente de aire. En estas últimas la mayor pérdida se observó en muestras IS, y en IH-B S.

En la **Tabla IV.3-5** se observa el porcentaje de pérdida de poder antioxidante (FRAP) que registraron las frambuesas en cada proceso de deshidratación. Al igual que se observó en ACY y PT (**Tabla IV.3-3 y 4**), la mayor pérdida de la capacidad antioxidante ( $\approx 80\%$ ) ocurrió durante la deshidratación osmótica (DO). En las etapas de secado en corriente de aire y liofilización se registró un aumento en el % de pérdida entre 6 y 15%.



**Figura IV.3-8.** Poder antioxidante (FRAP) de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

**Tabla IV.3-5.** Porcentaje de retención del poder antioxidante (FRAP) en las frambuesas luego del pretratamiento de infusión (DO), del secado por corriente de aire (S) y del liofilizado (L). Infusiones húmedas: prefijo IH; infusiones secas: prefijo IS.

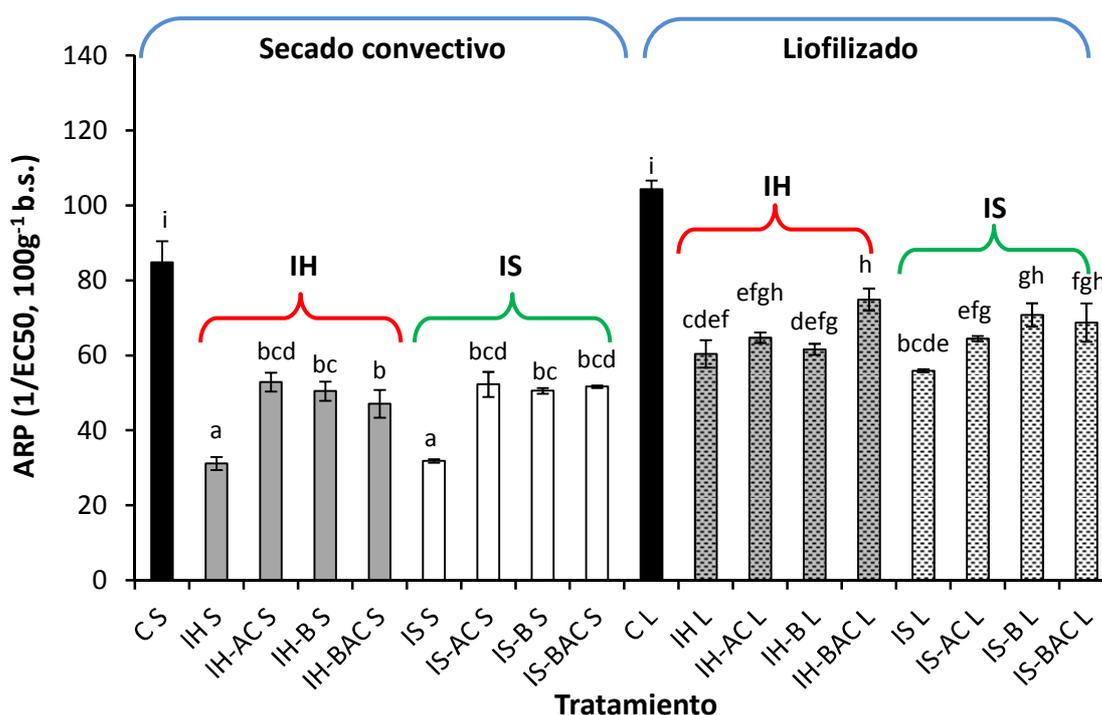
Muestras	% Pérdida de FRAP		
	DO	DO + S	DO + L
IH	83,3 ± 0,6 <sup>d</sup>	91,59 ± 0,02 <sup>b</sup>	89,85 ± 0,16 <sup>b</sup>
IH-AC	79,3 ± 0,3 <sup>ab</sup>	91,2 ± 0,3 <sup>b</sup>	90,9 ± 0,2 <sup>c</sup>
IH-B	80,9 ± 0,2 <sup>c</sup>	93,6 ± 0,3 <sup>d</sup>	90,6 ± 0,4 <sup>bc</sup>
IH-BAC	79,5 ± 0,2 <sup>ab</sup>	91,79 ± 0,06 <sup>b</sup>	89,9 ± 0,2 <sup>b</sup>
IS	79,5 ± 0,3 <sup>ab</sup>	92,86 ± 0,12 <sup>c</sup>	91,2 ± 0,2 <sup>cd</sup>
IS-AC	80,35 ± 0,07 <sup>bc</sup>	92,77 ± 0,09 <sup>c</sup>	90,94 ± 0,06 <sup>bcd</sup>
IS-B	78,7 ± 0,9 <sup>a</sup>	92,72 ± 0,28 <sup>c</sup>	92,09 ± 0,23 <sup>d</sup>
IS-BAC	80,73 ± 0,12 <sup>c</sup>	92,72 ± 0,04 <sup>c</sup>	91,34 ± 0,04 <sup>cd</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Al analizar el efecto del proceso de secado sobre la capacidad antioxidante de las frutas pero utilizando como método la capacidad de captación de radicales DPPH• (**Figura IV-3.9**), el resultado del análisis estadístico arrojó correlación significativa (aunque no muy alta) con PT ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,54$ ) y con ACY ( $p < 0,05$ ;  $r = 0,59$ ) (**Tabla VIII.2-1 – ANEXO 2**). Otros autores también observaron que el contenido de polifenoles totales se correlacionaba con la reducción de la capacidad antirradicalaria determinada mediante el método de DPPH•: Kwok y col. (2004) en un estudio sobre berries deshidratados; y Amakura y col. (2000) en un trabajo sobre arándanos frescos.

En la **Figura IV-3.9** se observa que las frambuesas pretratadas liofilizadas presentaron una mayor capacidad de captación de radicales DPPH• que las secadas por corriente de aire, tal como ocurrió por el método FRAP (**Figura IV.3-8**). Sin embargo, y sólo en caso de frutas secadas, con la utilización de este método, fue significativo el efecto de los aditivos agregados, registrándose una menor capacidad de captar radicales libres en aquellas muestras sin aditivos incorporados en ambos tipo de infusión. Este comportamiento podría deberse por un lado a la presencia de una mayor proporción de antocianinas polimerizadas. El hecho de que los polifenoles poliméricos sean más potentes como antioxidantes que los monoméricos (Moure y col., 2001), podría explicar la mayor actividad antirradicalaria de las frutas en estas condiciones. Por otro lado en el caso de las frutas sulfitadas, el complejo incoloro formado con la molécula de antocianina compromete el C-4 de la misma, dejando oxidrilos fenólicos libres (donantes de protones) que podrían estar actuando como estabilizantes de radicales libres, aumentando las propiedades antioxidantes.

En la **Tabla IV.3-6** se presenta el porcentaje de pérdida de ARP que registraron las frambuesas deshidratadas por los diferentes métodos. La mayor pérdida en la capacidad antioxidante ocurrió durante la deshidratación osmótica (DO) y la menor pérdida se registró en las muestras liofilizadas. En general, en las frambuesas secadas por corriente de aire y en las liofilizadas no se registraron diferencias significativas en el porcentaje de pérdida de capacidad antirradicalaria (ARP) entre ambos tipos de infusión.



**Figura IV.3-9.** Actividad antirradicalaria (ARP) de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

**Tabla IV.3-6.** Porcentaje de pérdida de actividad antirradicalaria (ARP) en las frambuesas luego de la deshidratación osmótica (DO), la deshidratación osmótica y el secado por corriente de aire (DO+S), la deshidratación osmótica y el liofilizado (DO+L). Infusiones húmedas: prefijo IH; infusiones secas: prefijo IS.

Muestras	% Pérdida de ARP		
	DO	DO + S	DO + L
IH	82,2 ± 0,7 <sup>c</sup>	92,6 ± 0,4 <sup>c</sup>	85,6 ± 0,9 <sup>cd</sup>
IH-AC	80,4 ± 1,4 <sup>bc</sup>	87,4 ± 0,6 <sup>b</sup>	84,6 ± 0,3 <sup>bcd</sup>
IH-B	88,98 ± 1,14 <sup>d</sup>	88,03 ± 0,62 <sup>b</sup>	85,4 ± 0,3 <sup>bcd</sup>
IH-BAC	81,39 ± 1,02 <sup>c</sup>	88,8 ± 0,9 <sup>b</sup>	81,9 ± 0,2 <sup>b</sup>
IS	81,7 ± 0,2 <sup>c</sup>	92,45 ± 0,12 <sup>c</sup>	86,74 ± 0,09 <sup>d</sup>
IS-AC	78,3 ± 0,5 <sup>ab</sup>	87,6 ± 0,8 <sup>b</sup>	84,7 ± 0,2 <sup>bcd</sup>
IS-B	80,4 ± 0,6 <sup>bc</sup>	88,02 ± 0,17 <sup>b</sup>	83,2 ± 0,7 <sup>bc</sup>
IS-BAC	77,2 ± 0,2 <sup>a</sup>	87,65 ± 0,05 <sup>b</sup>	83,7 ± 1,2 <sup>bcd</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

Para poder concluir desde el punto de vista nutricional, se evaluó la concentración de compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante en base húmeda (b.h.) de las frambuesas procesadas por los diferentes métodos de deshidratación (**Tabla IV.3-7**). Si se vuelve a tomar como referencia la ingesta de compuestos bioactivos a través de un vaso de vino tinto (115 mg de polifenoles), una porción de 100 g de las frambuesas deshidratadas con pretratamiento podría suministrar, en algunos casos (IS-AC S, IH L, IH-AC L, IH-B L, IH-BAC L) el doble de polifenoles, lo que estaría indicando la conveniencia del consumo de frambuesas liofilizadas con pretratamiento de infusión húmeda. Sin embargo, considerando la concentración de antocianinas, sería más beneficioso realizar un pretratamiento de infusión seca. El consumo de frambuesas deshidratadas sin pretratamiento (CL y CS) conduce a una ingesta mucho mayor.

**Tabla IV.3-7.** Contenido de polifenoles totales (PT), contenido de antocianinas monoméricas (ACY), actividad antirradicalaria (ARP) y capacidad antioxidante (FRAP) de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

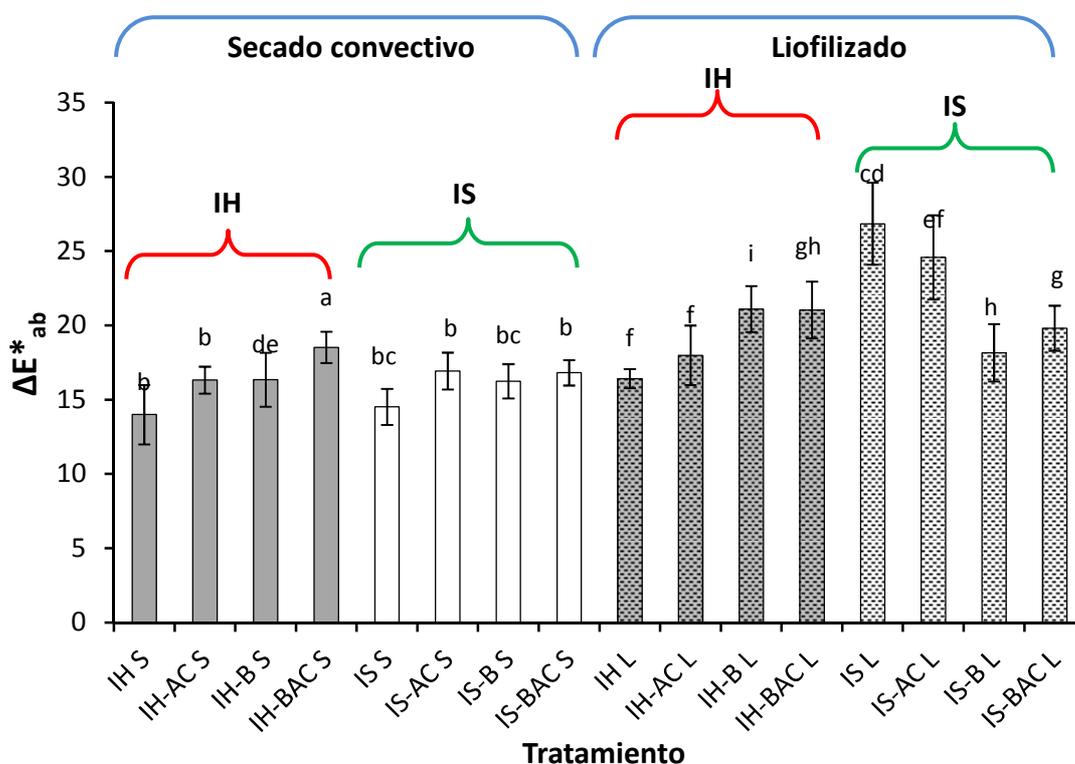
Muestra	PT (mg ácido gálico/ 100 g b.h.)	ACY (mg Cyd-3-glu /100 g b.h.)	ARP (1/EC50, 100g <sup>-1</sup> b.h.)	FRAP (μmol Fe <sup>2+</sup> /100g b.h.)
CS	502 ± 6 <sup>k</sup>	207 ± 3 <sup>i</sup>	70,9 ± 5 <sup>f</sup>	2973 ± 7 <sup>k</sup>
IH S	115 ± 4 <sup>a</sup>	3,8 ± 0,3 <sup>a</sup>	27,7 ± 1,5 <sup>a</sup>	1574 ± 2 <sup>ef</sup>
IH-AC S	188 ± 4 <sup>d</sup>	8,07 ± 0,33 <sup>b</sup>	44 ± 2 <sup>b</sup>	1575 ± 14 <sup>ef</sup>
IH-B S	125 ± 5 <sup>a</sup>	8,2 ± 0,9 <sup>b</sup>	45 ± 2 <sup>b</sup>	1150 ± 11 <sup>a</sup>
IH-BAC S	210 ± 5 <sup>ef</sup>	11,02 ± ,043 <sup>b</sup>	40 ± 3 <sup>b</sup>	1482 ± 10 <sup>d</sup>
IS S	169 ± 8 <sup>bc</sup>	17,3 ± 1,4 <sup>c</sup>	27,8 ± 0,4 <sup>a</sup>	1323 ± 9 <sup>bc</sup>
IS-AC S	246 ± 7 <sup>hi</sup>	19,9 ± 0,9 <sup>c</sup>	45 ± 3 <sup>b</sup>	1306 ± 2 <sup>bc</sup>
IS-B S	170 ± 9 <sup>bc</sup>	24,3 ± 0,9 <sup>d</sup>	26,3 ± 0,6 <sup>a</sup>	1358 ± 3 <sup>c</sup>
IS-BAC S	221 ± 8 <sup>fg</sup>	28 ± 2 <sup>de</sup>	43,2 ± 0,3 <sup>b</sup>	1286 ± 7 <sup>b</sup>
CL	1064 ± 17 <sup>l</sup>	390 ± 5 <sup>j</sup>	86 ± 2 <sup>g</sup>	3082 ± 68 <sup>l</sup>
IH L	236 ± 3 <sup>ghi</sup>	26,73 ± 1,09 <sup>de</sup>	56 ± 3 <sup>cde</sup>	1984 ± 27 <sup>j</sup>
IH-AC L	250 ± 6 <sup>i</sup>	28,3 ± 0,5 <sup>e</sup>	57,12 ± 1,22 <sup>cde</sup>	1677 ± 12 <sup>g</sup>
IH-B L	233 ± 5 <sup>gh</sup>	24,2 ± 0,7 <sup>d</sup>	56,9 ± 1,3 <sup>cde</sup>	1764 ± 3 <sup>h</sup>
IH-BAC L	299 ± 8 <sup>j</sup>	25,3 ± 0,9 <sup>d</sup>	66 ± 3 <sup>ef</sup>	1848 ± 30 <sup>i</sup>
IS L	164 ± 4 <sup>b</sup>	44,5 ± 0,5 <sup>h</sup>	49,9 ± 0,4 <sup>bc</sup>	1678 ± 4 <sup>g</sup>
IS-AC L	193 ± 4 <sup>de</sup>	34,05 ± 1,22 <sup>f</sup>	55,05 ± 0,62 <sup>cd</sup>	1630 ± 11 <sup>fg</sup>
IS-B L	193 ± 3 <sup>de</sup>	41,7 ± 0,9 <sup>h</sup>	63,5 ± 2,8 <sup>def</sup>	1532 ± 11 <sup>de</sup>
IS-BAC L	179 ± 3 <sup>cd</sup>	38,5 ± 0,7 <sup>g</sup>	60 ± 4 <sup>de</sup>	1582 ± 7 <sup>ef</sup>

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ).

## IV.3.3. EVALUACIÓN DEL COLOR

## IV.3.3.1. Color superficial

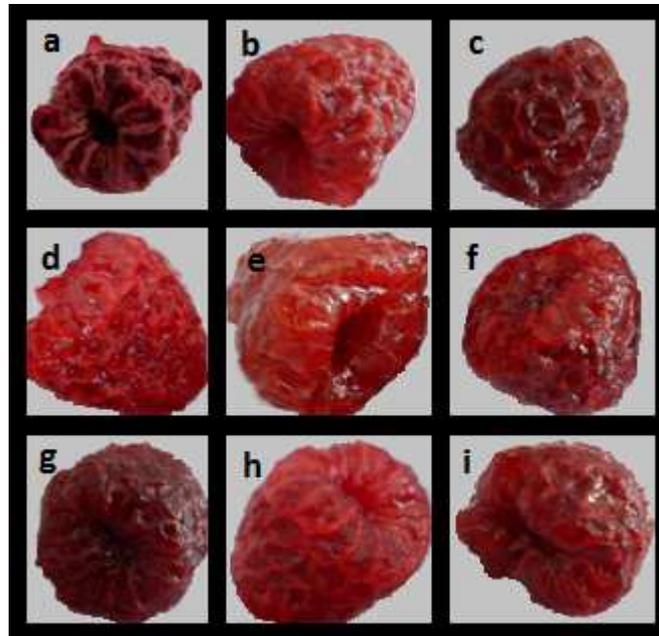
La **Figura IV.3-10** muestra los cambios de color global ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las diferentes frutas tratadas en comparación con la muestra de referencia y en las **Figuras IV.3-11** y **12** se observa el aspecto visual de las frambuesas deshidratadas. El ANOVA realizado sobre los datos de  $\Delta E^*_{ab}$  mostró interacción significativa entre los factores "tipo de secado", "tipo de infusión" y "aditivo" ( $F_{3,18} = 6,11$ ;  $p < 0,0004$ ).



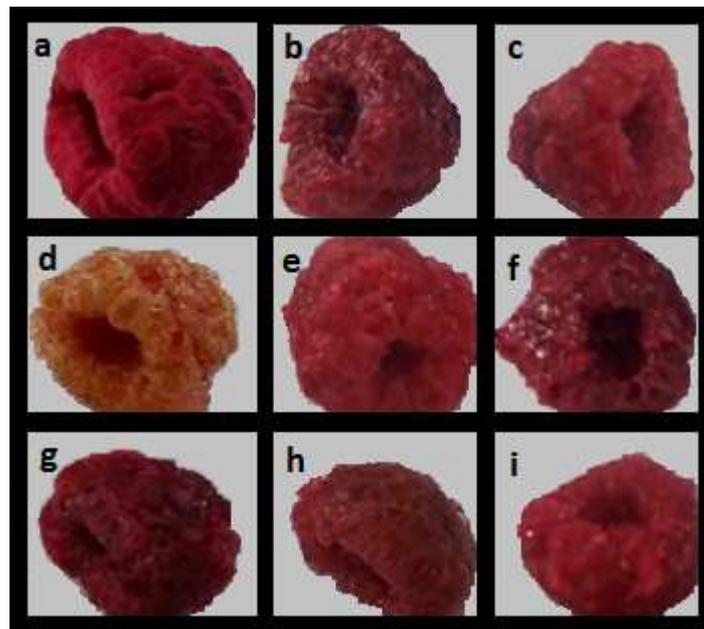
**Figura IV.3-10.** Cambio global de color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Las muestras control fueron las que registraron los menores valores de  $\Delta E^*_{ab}$  en cada proceso de deshidratación, siendo  $14 \pm 2$  y  $18 \pm 2$  los valores de cambio de color global de CS y CL respectivamente. En general, se diferenciaron las muestras pretratadas liofilizadas por presentar los mayores valores de  $\Delta E^*_{ab}$ . Al igual que se observó en las muestras deshidratadas osmóticamente (**Figura IV.2-6**), en general, los mayores valores de  $\Delta E^*_{ab}$  se registraron para las muestras que contenían bisulfito de sodio. La muestra IH-B L fue la que

registró el mayor cambio global de color y además presentó tonalidades amarillas como se observa en la **Figura IV.3-12d**, mientras que la IH-B S mantuvo las tonalidades rojas (**Figura IV.3-11d**).



**Figura IV.3-11.** Imágenes de frambuesas sometidas a procesos de infusión con azúcar y secadas por corriente de aire. Control (a). Infusiones húmedas: IH (b), IH-AC (c), IH-B (d) e IH-BAC (e). Infusiones Secas: IS (f), IS-AC (g), IS-B (h) e IS-BAC (i).



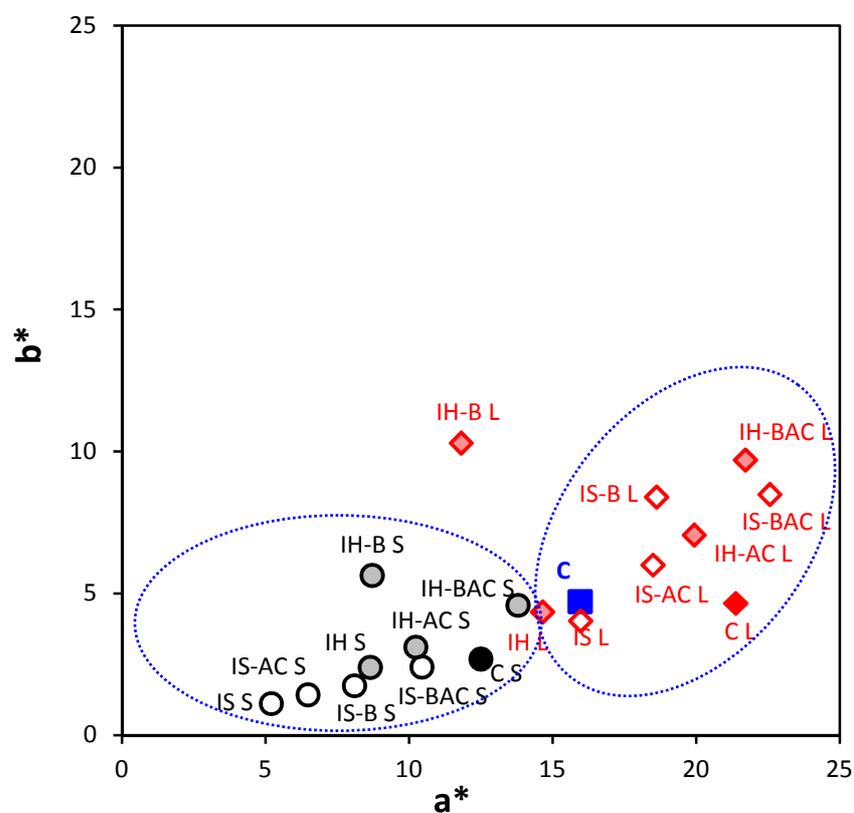
**Figura IV.3-12.** Imágenes de frambuesas sometidas a procesos de infusión con azúcar y liofilizadas. Control (a). Infusiones húmedas: IH (b), IH-AC (c), IH-B (d) e IH-BAC (e). Infusiones Secas: IS (f), IS-AC (g), IS-B (h) e IS-BAC (i).

Para el caso de las muestras secadas por corriente de aire, sólo la muestra IH-B S se diferenció del resto por poseer valores de  $\Delta E^*_{ab}$  significativamente mayores. En cambio, en las frambuesas liofilizadas, todas las muestras con bisulfito agregado (IH-B, IH-BAC, IS-B, IS-BAC) presentaron valores  $\Delta E^*_{ab}$  significativamente mayores que el resto, comportamiento que también se observó en el cambio de color global de las frambuesas deshidratadas osmóticamente (**Figura IV.2-6**).

Para una mayor comprensión de las causas de los cambios de color global se analizaron los parámetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  (**Figura IV.3-13 y Tabla IV.3-8**). El ANOVA realizado para estas variables mostró que la interacción entre los factores "tipo de secado", "tipo de infusión" y "aditivo" resultó significativa para  $L^*$ ,  $a^*$  y  $C^*_{ab}$  ( $F_{3,18}= 8,2$ ;  $p<0,000025$  para  $L^*$ ;  $F_{3,18}= 9,84$ ;  $p<0,000003$  para  $a^*$ ;  $F_{3,18}= 6,17$ ;  $p <0,0004$  para  $C^*_{ab}$ ). Es decir, que las diferencias detectadas entre las muestras para dichas variables, se debió al efecto de la combinación de los tres factores. Sin embargo, no se encontró interacción entre los tres factores para las variables  $b^*$  y  $h_{ab}$ . Para dichas variables se obtuvo efecto principal de la interacción entre "tipo de secado" – "tipo de infusión" ( $F_{3,18}=38,63$ ;  $p<0,000001$  para  $b^*$ ;  $F_{3,18}=48,5$ ;  $p<0,000001$  para  $h_{ab}$ ), "tipo de secado"- "aditivo" ( $F_{3,18}=55,5$ ;  $p<0,000001$  para  $b^*$ ;  $F_{3,18}=60,3$ ;  $p<0,000001$  para  $h_{ab}$ ) y "tipo de infusión"- "aditivo" ( $F_{3,18}=23,4$ ;  $p<0,000001$  para  $b^*$ ;  $F_{3,18}=321,7$ ;  $p<0,000001$  para  $h_{ab}$ ). Esto significa, que las diferencias registradas entre las muestras para los parámetros colorimétricos  $b^*$  y  $h_{ab}$  no se deben a la combinación entre los tres factores estudiados, sino que al efecto de la interacción de los factores pero de a dos.

En la **Figura IV.3-13** se observa que las frambuesas liofilizadas se pueden agrupar dado que poseen los valores más elevados de  $a^*$ , a excepción de IH-B L. Además, dentro de este grupo se encuentra la muestra de referencia. Por otro lado, en las muestras pretratadas liofilizadas se observa que, al igual que se registró en las frambuesas osmotizadas (**Figura IV.2-7**), la adición de bisulfito de sodio a las infusiones, ya sea sólo o en combinación con ácido cítrico, causó los mayores incrementos en ambas coordenadas de color ( $a^*$  y  $b^*$ ). Las muestras IH-B L mostraron un comportamiento diferente, presentando un aumento de  $b^*$  y una disminución en  $a^*$ , virando la muestra a un color amarillento (**Figura IV.3-12**). Para el caso de las frambuesas secadas por corriente de aire (S), aquellas con pretratamientos de infusión seca presentaron, en general, los menores valores de  $a^*$  y de  $b^*$ , acompañado de

una leve disminución en los valores de  $h_{ab}$  ( $p < 0,05$ ) en comparación con las muestras con infusiones húmedas y todas las muestras liofilizadas (**Tabla IV.3-8**). En cambio, las muestras secadas por corriente de aire con pretratamientos IH presentaron valores de  $h_{ab}$  superiores a su respectivo control (CS), cuyo valor de  $h_{ab}$  fue  $11,9^\circ \pm 1,3$ . Para el caso de las muestras liofilizadas, tanto las infusiones húmedas como las secas registraron valores de  $h_{ab}$  superiores al control, siendo  $h_{ab} = 12 \pm 1$  para CL. Al igual que se mencionó en el cambio de color global, las muestras IH-B S e IH-B L se destacan por presentar los mayores valores de  $h_{ab}$ .



**Figura IV.3-13.** Representación de  $b^*$  versus  $a^*$  de frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones. Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC.

El mayor aumento en los parámetros  $a^*$  y  $C^*_{ab}$  observado en las frambuesas pretratadas, que contienen ácido y bisulfito de sodio, y luego liofilizadas, con respecto a la muestra de referencia ( $a^* = 16 \pm 3$  y  $C^*_{ab} = 16 \pm 3$ ) estaría indicando que, a pesar de la pérdida de antocianinas monoméricas, estos tratamientos de infusión dieron lugar a un aumento en la saturación o intensidad del color, sin afectar en gran medida la tonalidad final

de estas muestras, lo que también puede apreciarse por observación visual de las frutas. En las imágenes que se presentan en la **Figura IV.3-11 y 12** se observó que, a pesar de los cambios de color detectados por medida de los parámetros triestímulo, las diferentes muestras conservaron las tonalidades rojas y una apariencia agradable, excepto en el caso de las frutas IH-B L. En este caso, la presencia de tonalidades amarillas podría deberse a la interacción entre las antocianinas y el bisulfito de sodio que forman compuestos denominados aductos sulfónicos, en los cuales las antocianinas se encuentran en forma incolora (Wrolstad y col., 2005). El mismo comportamiento se observó en las frambuesas osmotizadas IH-B (**sección IV.2.3.1**).

**Tabla IV.3-8.** Parámetros  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$  de frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

Muestras	$L^* \pm DS$	$C^*_{ab} \pm DS$	$h_{ab} \pm DS$
IH S	$39 \pm 1^{ab}$	$9 \pm 2^{cd}$	$15 \pm 2^{BCa\zeta}$
IH-AC S	$39 \pm 2^b$	$10,7 \pm 1,7^e$	$16,7 \pm 1,4^{Eabc}$
IH-B S	$41,3 \pm 1,2^c$	$10,4 \pm 1,7^{de}$	$33 \pm 3^{Ge\zeta}$
IH-BAC S	$38,7 \pm 1,2^b$	$14,5 \pm 1,4^f$	$18,3 \pm 1,2^{Fbcc}$
IS S	$37 \pm 1^a$	$5,33 \pm 1,15^a$	$12 \pm 2^{Aaa}$
IS-AC S	$37,15 \pm 0,82^a$	$7 \pm 2^{ab}$	$12 \pm 3^{ABaba}$
IS-B S	$38,9 \pm 0,7^b$	$8,3 \pm 1,5^{bc}$	$11,9 \pm 1,3^{DEea}$
IS-BAC S	$39,5 \pm 0,9^b$	$10,7 \pm 2,4^e$	$12,6 \pm 1,8^{CDbca}$
IH L	$45 \pm 2^{de}$	$15 \pm 2^{f\beta}$	$16,4 \pm 1,5^{BCcd}$
IH-AC L	$44,5 \pm 1,9^d$	$21 \pm 2^h$	$19,4 \pm 1,2^{Ed\delta}$
IH-B L	$50,09 \pm 2,54^h$	$16 \pm 4^{f\beta}$	$40,9 \pm 6,7^{Gfd}$
IH-BAC L	$47 \pm 2^{f\beta}$	$24 \pm 3^i$	$24 \pm 2^{Fed}$
IS L	$42 \pm 2^c$	$17 \pm 2^g$	$15,12 \pm 1,06^{Ac\delta}$
IS-AC L	$44 \pm 2^d$	$19,4 \pm 2,5^h$	$17,9 \pm 1,4^{ABd\delta}$
IS-B L	$48 \pm 2^g$	$20,4 \pm 1,3^h$	$24 \pm 2^{DEf\delta}$
IS-BAC L	$46 \pm 2^{ef}$	$24 \pm 2^i$	$20,5 \pm 0,8^{CDe\delta}$

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente en el superíndice indica que son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ). Para la variable  $h_{ab}$  se utilizaron superíndices en mayúsculas, minúsculas y minúsculas subrayadas para indicar el efecto principal de las interacciones: “tipo de secado - tipo de infusión”, “tipo de secado - aditivo” y “tipo de infusión - aditivo” respectivamente.

Si bien hubo una pérdida de pigmentos durante las infusiones y durante el secado, también ocurre una concentración de los mismos, lo cual permite su mejor expresión en

términos de color superficial, sin diferencias significativas entre muestras con infusión seca y su control.

En cuanto a la luminosidad ( $L^*$ ), es interesante notar que el proceso de liofilizado y secado por corriente de aire promovió un aumento en los valores de luminosidad. Las frambuesas deshidratadas control ( $L^*= 37 \pm 2$  y  $L^*= 40 \pm 2$  para CS y CL respectivamente) mostraron una apariencia más luminosa con respecto a la muestra de referencia ( $L^*= 24 \pm 2$ ). Debido a que las antocianinas están altamente concentradas en el material seco, podría esperarse que las frambuesas deshidratadas presentaran una apariencia más oscura que las muestras de referencia. Sin embargo, se debe tener en cuenta la pérdida de pigmentos que ocurrió en cada caso. En el caso de la liofilización, la pérdida de ACY en la muestra CL fue baja (13%). Sin embargo, como se discutió previamente (**sección IV.3.1**), durante este proceso el agua presente en los espacios intra e intercelulares del material fresco es reemplazada por el aire. Por lo tanto la apariencia opaca y pálida en matrices liofilizadas podría deberse a la difusión de la luz en un material con interfases de diferentes índices de refracción (Saarela y col., 2008), y se manifiesta aún más en frutas que presentan un tono cromático definido, como la frambuesa. Este efecto ha sido observado en trabajos previos para otras frutas como frutilla, tomate y kiwi los cuales mostraron una apariencia opaca y pálida luego del liofilizado (Talens y col., 2002; Lana y col., 2006; Agudelo-Laverde, 2012).

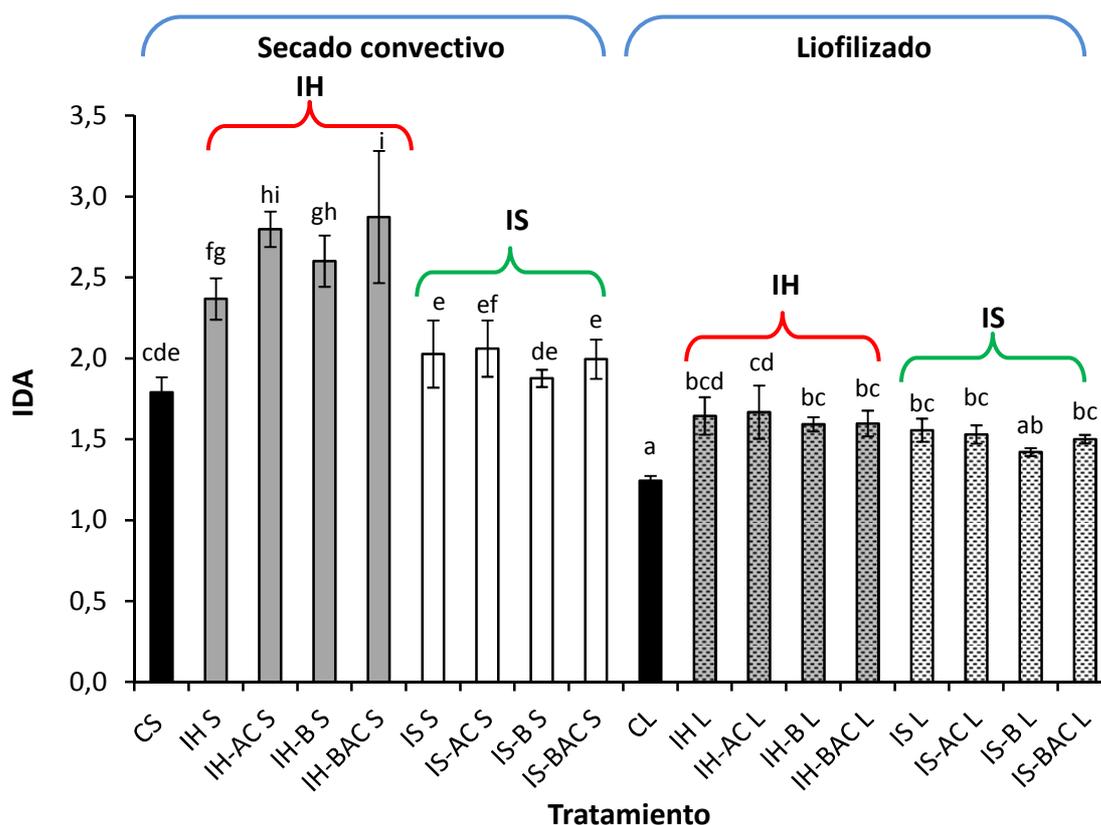
En el caso de las muestras secadas por corriente de aire, el aumento de la luminosidad de CS respecto de la referencia fue un poco menor al observado luego de la liofilización. En este caso, no se generó un material poroso sino más denso, sugiriendo una mayor concentración de pigmentos por volumen de tejido (Lin y col., 1998). La mayor luminosidad de las muestras CS podría estar relacionada a la elevada pérdida de pigmentos (55%), que evidentemente no se compensó con la mayor densidad del producto ni con la concentración de los pigmentos debida a la pérdida de agua.

En el caso de las muestras que sufrieron deshidratación osmótica previa a la deshidratación, se observó un ligero aumento de  $L^*$  en la mayoría de los frutos pretratados con respecto a sus respectivos controles. La pérdida de pigmentos y la incorporación de azúcares que ocurrió durante el pretratamiento pueden impartir mayor claridad y brillantez a la fruta. Diversos estudios han demostrado que el proceso de impregnación con azúcares previo al secado, previene el pardeamiento y proporciona una apariencia más blanca,

aumentando los valores de  $L^*$  de las muestras (Krokida y col., 2001; Mandala y col., 2005; Sosa y col., 2012). Los mayores valores de  $L^*$  se registraron para las muestras IH-B L e IH-B S.

#### IV.3.3.2. Degradación de pigmentos

Con el objetivo de investigar en profundidad los cambios de color producidos en las frambuesas deshidratadas se analizaron distintos parámetros de color, fundamentalmente aquellos que permiten evaluar la presencia de antocianinas conformando otras estructuras distintas que las monoméricas (ej. poliméricas) así como el nivel de degradación que sufren las antocianinas en las distintas muestras al ser expuestas a nuevas condiciones del medio como una mayor deshidratación, un mayor contenido de azúcares y de ácidos y el calor al que es sometida la fruta durante el secado convectivo. Es sabido que estos factores pueden afectar en mayor o menor grado la estabilidad de los pigmentos y conducir por lo tanto a variaciones en la intensidad del color rojo, tal como se ha explicado en la **sección I.3.1.1.1** de la Introducción. Para ello, se realizó el mismo análisis que en el caso de las frambuesas osmotizadas (**sección IV.2.3.2**), estudiando el índice de degradación de antocianinas (IDA) y el color polimérico (CP). De acuerdo al ANOVA realizado sobre la variable IDA, se observó interacción entre los tres factores: “tipo de secado”, “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18}=3,65$ ;  $p<0,01$ ). La **Figura IV.3-14** muestra los valores de IDA obtenidos para los diferentes tratamientos. En todos los casos se observaron valores mayores que uno. Comparando los valores obtenidos en frambuesas deshidratadas, se observó que en general las muestras liofilizadas registraron un menor índice de degradación de antocianinas que las muestras secadas por corriente de aire, tanto en las frambuesas pretratadas como en el control. En muestras (CS) la degradación de antocianinas aumentó un 48% con respecto a la fruta de referencia ( $IDA = 1,21 \pm 0,02$ ), mientras que en CL sólo se observó un 2,8% de degradación, coherentemente con la mayor concentración de antocianinas monoméricas registradas en estas muestras (**sección IV.3.2**). Michalczyk y col. (2009) deshidrataron distintas berries (frutilla, frambuesa y arándano) mediante secado convectivo a 40°C y liofilización, obteniendo también un menor IDA en frutas liofilizadas. Los valores obtenidos en este trabajo se encuadran dentro del rango de las berries obtenidas por Michalczyk y col. (2009), quienes afirmaron que el índice de degradación de antocianinas es mejor indicador del color de la muestra que el contenido de ACY.



**Figura IV.3-14.** Índice de degradación de antocianinas (IDA) de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

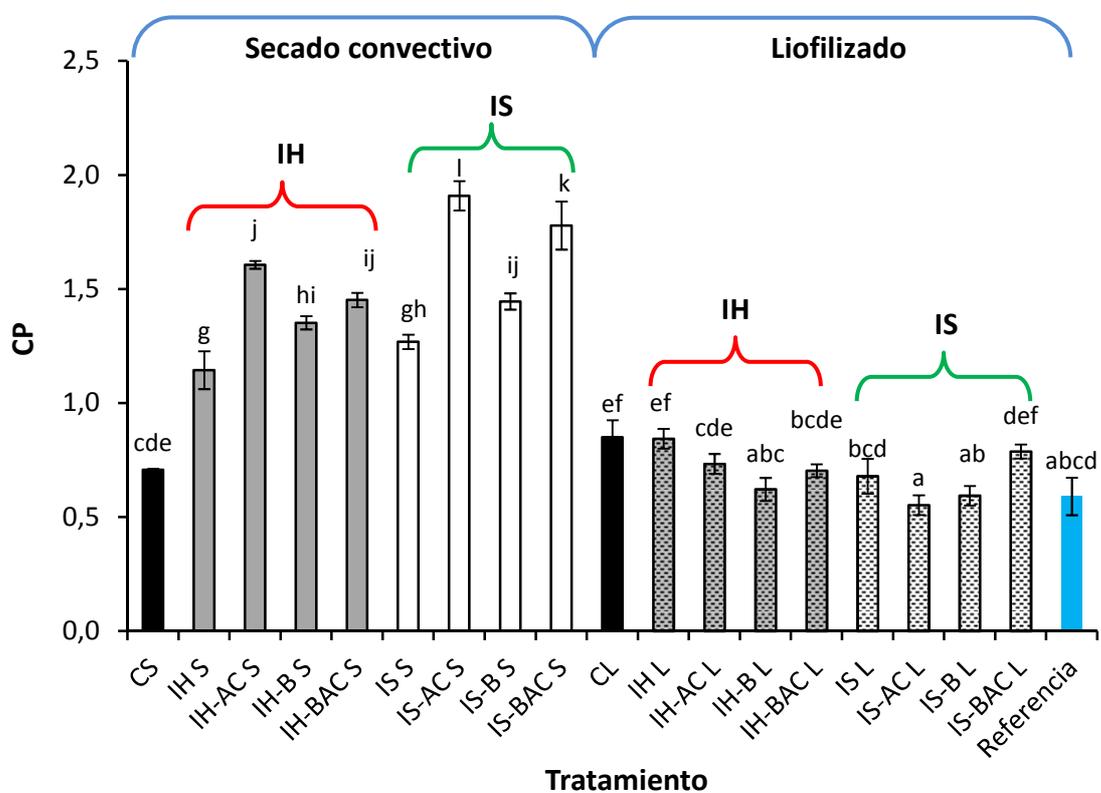
Las diferencias observadas entre los distintos métodos de deshidratación se deben fundamentalmente a las altas temperaturas a las que se someten las frutas durante el secado por corriente de aire que ejercen una gran influencia en la degradación de los pigmentos (Bakker y col., 1992; Garcia-Viguera y col., 1997; Krokida y col., 1999). Esta degradación implica un menor contenido de antocianinas monoméricas y una mayor presencia de compuestos poliméricos. Por otra parte, debe tenerse en cuenta el desarrollo de pigmentos pardos producto de reacciones de pardeamiento enzimáticas y no enzimáticas que ocurren durante el secado y que contribuyen al valor de absorbancia a  $\text{pH} = 1$  y por lo tanto al valor de IDA. El desarrollo de la reacción de Maillard en condiciones de calor y acidez puede conducir a la formación de productos intermedios como furfural y HMF (5-hidroximetil furfural) (Pérez-Locas y Yaylayan, 2010). Teniendo en cuenta el bajo  $\text{pH}$  de las frambuesas (rango de valores de  $\text{pH}$  entre 2,7 y 3,4), podrían haberse formado estos compuestos en las condiciones utilizadas acelerando y/o induciendo la polimerización de

flavanoles y antocianinas (Es-Safi y col., 2000). Debido a que la liofilización no implica la aplicación de altas temperaturas ni cambios graduales de  $a_w$ , las reacciones de pardeamiento y de degradación de antocianinas son mínimas. El menor IDA en las muestras liofilizadas se condice con las tonalidades más rojas ( $>a^*$ ,  $>C^*_{ab}$ ) registradas en dichas muestras (**Figura IV.3-13** y **Tabla IV.3-8**). Con respecto a las frambuesas con pretratamiento, en todos los casos se observaron valores mayores de IDA que sus respectivos controles (**Figura IV.3-14**). Si se analiza el efecto del tipo de infusión, se puede apreciar que tuvo lugar una mayor degradación de antocianinas en los tratamientos de infusión húmeda, en concordancia con el menor contenido de antocianinas monoméricas registrado en estas muestras (**Figura IV.3-7**).

Por otro lado se analizó el desarrollo de color polimérico (CP) (**Figura IV.3-15**). El ANOVA realizado este parámetro mostró interacción significativa entre los factores "tipo de secado", "tipo de infusión" y "aditivo" ( $F_{3,18} = 95,1$ ;  $p < 0,001$ ). El comportamiento de las muestras respecto del CP fue similar al observado en el IDA. Las muestras liofilizadas mostraron valores similares de CP que las muestras secadas control y que la muestra de referencia. Por otro lado, las muestras pretratadas secadas en corriente de aire mostraron valores de CP mucho mayores. En el caso de las muestras liofilizadas, es esperable que no se desarrollen pigmentos pardos debido a la polimerización de antocianinas ni a la reacción de Maillard, dadas las condiciones de bajas temperaturas de procesamiento, tal como fue discutido previamente.

Con respecto a las frambuesas con pretratamiento, coherentemente con los valores de IDA, las muestras pretratadas y secadas también presentaron un mayor contenido de compuestos poliméricos (CP), sobre todo en aquellos pretratamientos que incluían ácido como aditivo, con y sin bisulfito incorporado, lo que permite corroborar la mayor capacidad antioxidante observada en muestras con aditivos. Es importante resaltar que las frutas durante el proceso de ósmosis generaron un cierto grado de polimerización (**Figura IV.2-10**), siendo las muestras con infusión seca las que tenían un mayor contenido de compuestos poliméricos que las sometidas a infusiones húmedas. Estas diferencias iniciales podrían explicar las diferencias observadas entre muestras IS e IH luego de los procesos, tanto de secado como de liofilización. Stojanovic y Silva (2007) obtuvieron valores similares a los del presente trabajo y el mismo comportamiento en cuanto a CP en arándanos osmotizados y

secados por corriente de aire. Justificaron los mayores valores obtenidos en muestras osmotizadas con la mayor degradación de antocianinas debida a un aumento en la producción de compuestos furfúricos como consecuencia de los largos tiempos de proceso a altas temperaturas, la disponibilidad de oxígeno y el elevado contenido de azúcares. Por lo tanto, los bajos valores de CP observados en la muestra CS podrían estar relacionados con niveles inferiores de polimerización de las antocianinas dado el menor contenido de azúcares de estas muestras, lo cual se condice con valores inferiores de la variable IDA (Figura IV.3-14).



**Figura IV.3-15.** Color polimérico de las frambuesas después ser sometidas a secado por corriente de aire (S) o liofilizado (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Si bien se observan diferencias entre tratamientos en cuanto a la degradación de antocianinas y el contenido de ACY, esto no se ha podido detectar visualmente en las imágenes de las Figuras IV.3-11 y 12, tal como se ha comentado anteriormente en el análisis de color superficial. A excepción de la muestra IH-B L, el resto de las frutas presentaron en

general un color no muy diferente al que puede percibirse en las muestras control, a pesar de la gran pérdida de antocianinas que sufrieron estas muestras, lo que estaría indicando una marcada estabilización del color rojo, probablemente por copigmentación. El medio ácido que se mantiene en todas las muestras podría estar favoreciendo este fenómeno que implica la asociación entre los pigmentos y otros compuestos (copigmentos), los cuales incluyen a las propias antocianinas presentes y otros compuestos fenólicos, como así también ácidos orgánicos, que se concentran luego de los distintos procesos de deshidratación. Pirone y col. (2014) en su estudio de secado de cerezas previamente acidificadas observaron también una estabilización del color durante el secado, y un aumento de la absorbancia a pH simple en comparación con las cerezas sin acidificar. Estos autores afirmaron que la concentración de los ácidos presentes, pueden haber contribuido a una mayor intensidad de color en las cerezas deshidratadas por copigmentación intramolecular. En las frambuesas deshidratadas de este trabajo la interacción entre las antocianinas remanentes y los ácidos, ya sea los naturalmente presentes como los incorporados durante los pretratamientos, probablemente haya prevalecido por sobre la destrucción térmica de los pigmentos rojos o el desarrollo de pigmentos pardos durante el secado convectivo.

#### IV.3.4. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

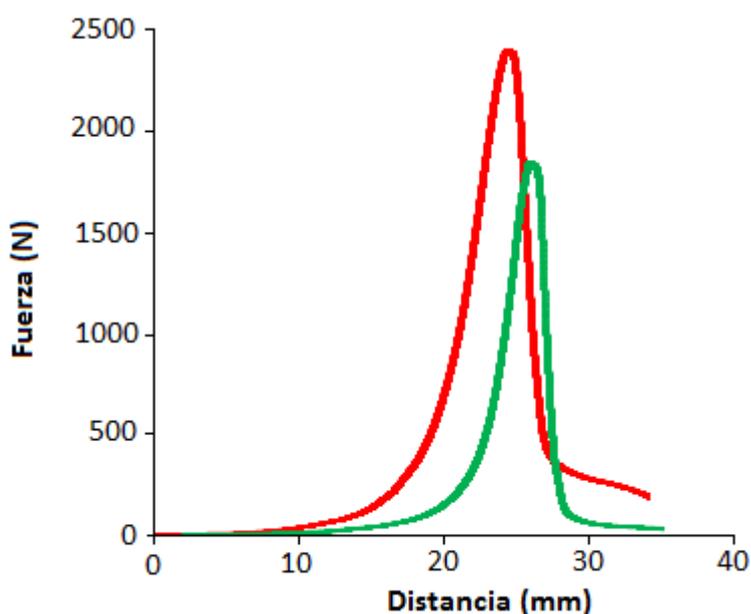
##### *Curvas fuerza-distancia*

Se analizó en forma instrumental el efecto de los distintos procesos de deshidratación aplicados (secado y liofilizado), con y sin pretratamiento, sobre las características texturales de frutos de frambuesa mediante ensayos de cizallamiento de Kramer. Las muestras se analizaron inmediatamente después de la aplicación de los distintos procesos de deshidratación. Este estudio se realizó con el objeto de analizar por un lado el efecto de los diferentes procesos sobre la textura de las frutas y, por otro lado, establecer la relación entre los distintos parámetros mecánicos y otras propiedades físicas y estructurales del tejido vegetal como encogimiento, densidad,  $T_g$ , movilidad molecular del agua y los sólidos presentes, así como con la composición final alcanzada en las distintas frutas

obtenidas. Este mismo ensayo ha sido aplicado en diversos alimentos como copos de maíz (Chaunier y col., 2007), manzana en trozos (Harker y col., 2002), hongos deshidratados (Jaworska y col., 2010), rodajas de tomate deshidratadas (Lee y col., 1999), zanahoria deshidratada (Rastogi y col., 2008), frambuesas y arándanos (Sousa y col., 2007). Harker y col. (2002) evaluaron la textura en cubos de manzanas de 5 x 10 x 12 mm, utilizando diferentes métodos instrumentales y correlacionando los resultados con el análisis sensorial de los productos, obteniendo la mejor correlación en aquellos casos en los que se había utilizado la celda de Kramer. Sousa y col. (2007) estudiaron el efecto de pretratamientos con calcio, congelación y descongelación sobre la textura y los atributos sensoriales de frambuesas y arándanos.

En la **Figura IV.3-16** se muestra un ejemplo de las curvas de fuerza-distancia obtenidas en muestras control ( $a_w = 0,33$ ), tanto liofilizadas (CL) como secadas en corriente de aire (CS). El patrón de comportamiento fue similar en ambas condiciones experimentales: una fase inicial que corresponde a un período de reordenamiento de las frutas durante los primeros momentos del ensayo, que se traduce como baja resistencia de las muestras al cizallamiento y se incrementa una vez que las partículas alcanzan un empaquetamiento máximo llegando a la fuerza máxima que corresponde al momento en donde las cuchillas atraviesan por completo la muestra. Luego decae la resistencia en forma bastante simétrica. En general se observa que la forma de las curvas resultó similar en ambos casos, mostrando un ascenso abrupto de la fuerza registrada, típico de alimentos duros, observándose un solo pico correspondiente a la fractura del material ( $F_{m\acute{a}x}$ ). Si bien en ambos casos la pendiente de la curva fue similar, en el caso de frambuesas liofilizadas la resistencia del material a la fuerza aplicada fue menor ( $<F_{m\acute{a}x}$ ) y este valor máximo tuvo lugar en general a una distancia mayor. En frambuesas CS los valores de  $F_{m\acute{a}x}$  se registraron a un valor de deformación de  $\approx 23$  mm; sin embargo en muestras liofilizadas CL los valores máximos fueron registrados a una distancia de  $\approx 27$  mm, indicando matrices más deformables. Como se explicó anteriormente (**sección IV.3.1**), durante el secado convectivo puede ocurrir la formación de costra, típica de alimentos que contienen azúcares disueltos y otros solutos en elevada concentración como es el caso de las frutas. Este fenómeno sumado al mayor encogimiento, mayor densidad aparente y la menor humedad residual que presentaron las muestras CS, explicaría las diferencias observadas en el comportamiento mecánico de estas frambuesas en

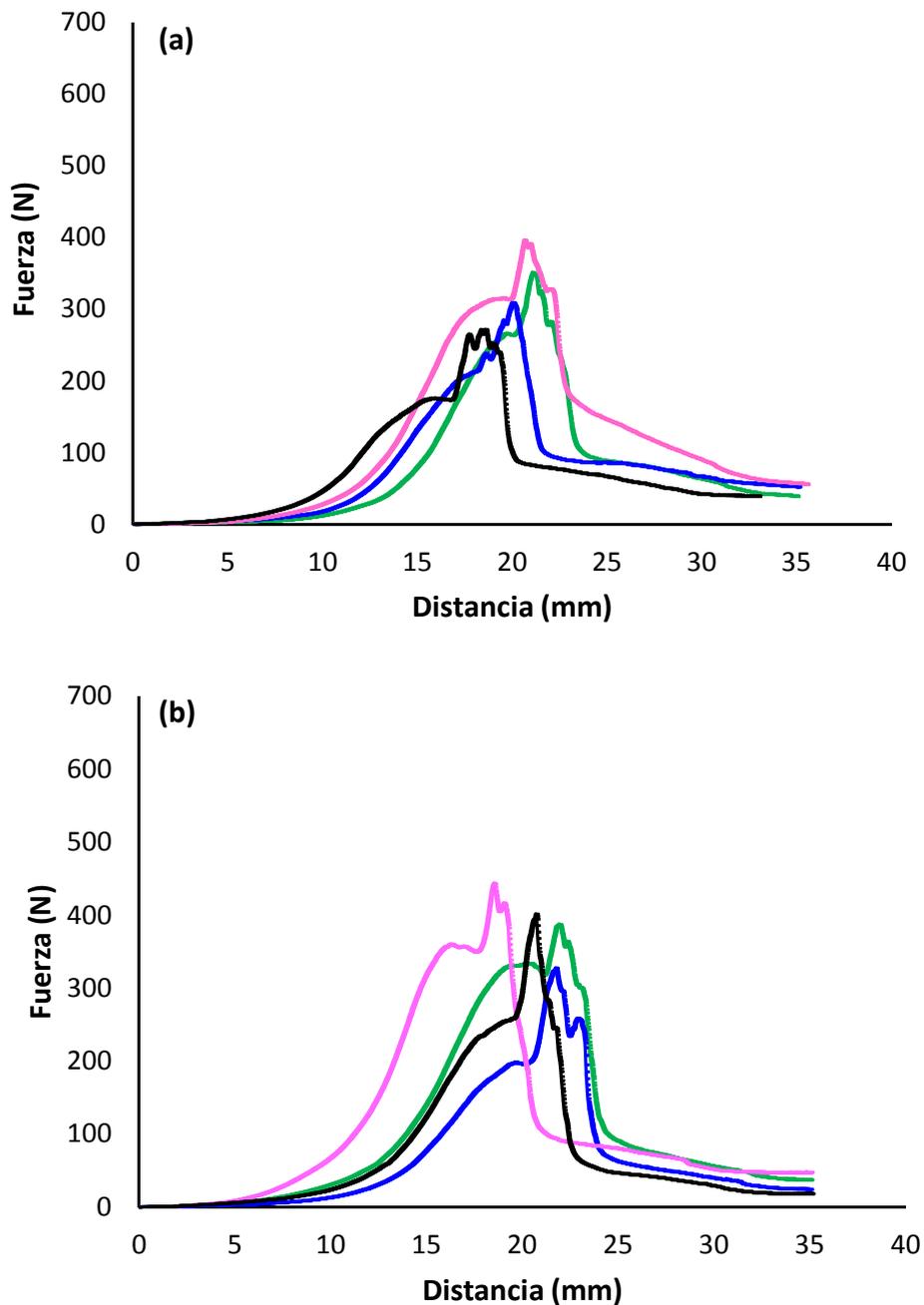
comparación con las liofilizadas. Este comportamiento también fue observado por otros autores en estudios realizados con distintas matrices vegetales deshidratadas mediante liofilización y secado conectivo como por ejemplo Sosa y col. (2012), al estudiar el comportamiento mecánico de manzanas deshidratadas y liofilizadas, y Guiné y col. (2012) que estudiaron el comportamiento de productos deshidratados de calabaza y pimiento verde.



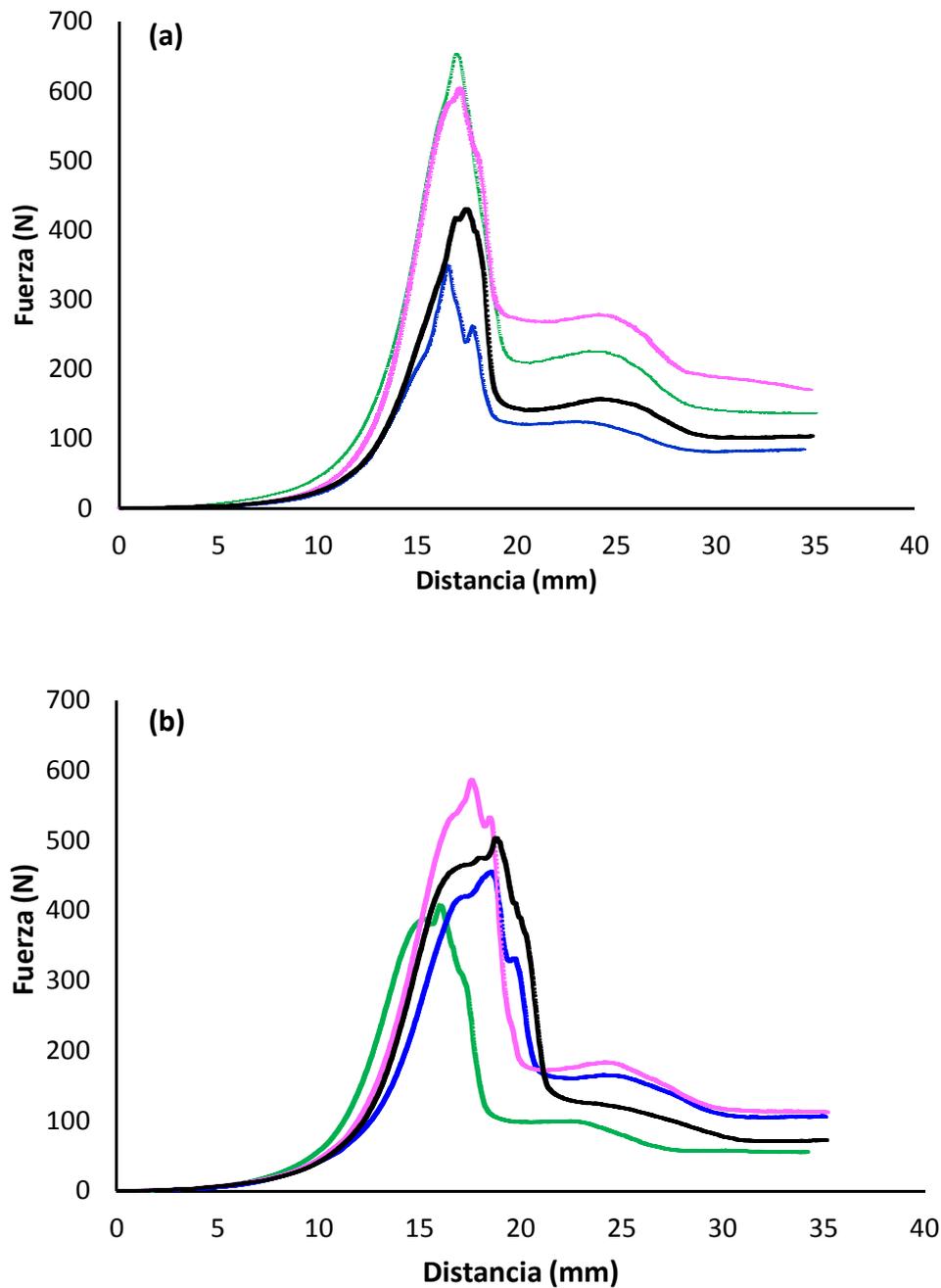
**Figura IV.3-16.** Curvas típicas de fuerza-distancia obtenidas en muestras de frambuesas control: Secadas (■), Liofilizadas (■).

En las **Figuras IV.3-17** y **18** se muestran ejemplos de las curvas fuerza-distancia obtenidas a partir de los ensayos realizados sobre las muestras pretratadas y deshidratadas hasta una  $a_w$  de 0,33. En comparación con las curvas correspondientes a las muestras control (**Figura IV.3-16**) fue evidente una disminución significativa de la firmeza o dureza ( $< F_{max}$ ) en todas las frutas pretratadas, tanto en liofilizadas como en secadas por corriente de aire. En general se observó que las muestras secadas por corriente de aire presentaron curvas más suaves con picos más redondeados y de menor pendiente, lo que estaría indicando una pérdida de rigidez en dichas muestras, necesitando una menor fuerza de cizalla para una misma distancia recorrida a lo largo del lecho de frutas. Por otro lado estas muestras presentaron menores valores de  $F_{max}$  en comparación con las muestras liofilizadas y se

observan algunos picos más bajos que se suceden luego de alcanzar el valor de fuerza máxima. Este comportamiento, asociado a la ocurrencia de más de una fractura del material a medida que las cuchillas atraviesan el lecho de frutas, tuvo lugar principalmente en las muestras secadas en corriente de aire, tanto en las IH como las IS.



**Figura IV.3-17.** Curvas típicas de fuerza-distancia obtenidas en frambuesas secadas por corriente de aire sometidas a los siguientes pretratamientos: IH/IS (■), AC (■), B (■) y BAC (■). Secado IH (a), secado IS (b).



**Figura IV.3-18.** Curvas típicas de fuerza-distancia obtenidas en frambuesas liofilizadas sometidas a los siguientes pretratamientos: IH/IS (■), AC (■), B (■) y BAC (■). Liofilizado IH (a), liofilizado IS (b).

En muestras liofilizadas este comportamiento fue observado, aunque en menor grado, principalmente en frutas que habían sido sometidas a IS. Si bien el proceso de

infusión con azúcares condujo a frutas deshidratadas de menor dureza, las fuerzas de cizalla de las capas superficiales de las frutas, endurecidas no sólo debido al proceso de secado sino a la presencia de azúcares incorporados durante la deshidratación osmótica previa, estarían contribuyendo a la textura percibida en estas frutas y determinada instrumentalmente. Las curvas fuerza-distancia de muestras liofilizadas con IH (**Figura IV.3-18a**), en general no presentaron este comportamiento sino que mostraron una reducción en la fuerza tras un único pico más abrupto. En general se observa la presencia de un hombro al final de la curva, que se corresponde con la fricción de las cuchillas al atravesar las ranuras en el fondo de la celda conjuntamente con el material de alimento adherido a las mismas.

No se observaron diferencias en la forma de las curvas entre las diferentes infusiones (secas y húmedas) para un mismo método de secado. En cuanto a los aditivos agregados, en el caso de las muestras cuyo pretratamiento incluyó el agregado de ácidos, se observó que las curvas presentan un pico máximo menor que el resto.

#### *Parámetros analizados a partir de las curvas fuerza-distancia*

A partir de las curvas fuerza-distancia obtenidas con la celda de Kramer se obtuvieron los parámetros que suelen utilizarse para comparar el comportamiento mecánico de los distintos materiales, tal como se ha explicado en la metodología (**sección III.2.8.2**). Se analizó la fuerza máxima requerida para atravesar la muestra ( $F_{m\acute{a}x}$ ), la deformación de la muestra en ese punto ( $\Delta_{F_{m\acute{a}x}}$ ), la pendiente máxima ( $SL_{m\acute{a}x}$ ) de la curva antes del punto de fractura y el área bajo la curva o trabajo de fractura ( $W$ ). El pico correspondiente a la fuerza máxima se relaciona, tal como ocurre en ensayos de punción, con la resistencia del producto a la fractura o firmeza (Prothon y col., 2001), mientras que la pendiente se relaciona con la deformabilidad o resistencia a la deformación de la muestra. El área bajo la curva es el trabajo de fractura o energía de deformación liberada por unidad de área de fractura. Los valores medios de los parámetros  $F_{m\acute{a}x}$ ,  $\Delta_{F_{m\acute{a}x}}$ ,  $SL_{m\acute{a}x}$  y  $W$  obtenidos para las diferentes muestras se muestran en las **Figuras IV.3-19 a 22**. Los análisis estadísticos realizados para comparar los distintos tratamientos arrojaron interacción entre los tres factores estudiados, “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” para la variable  $F_{m\acute{a}x}$  ( $F_{3,18}=11,3$ ;  $p<0,000001$ ).

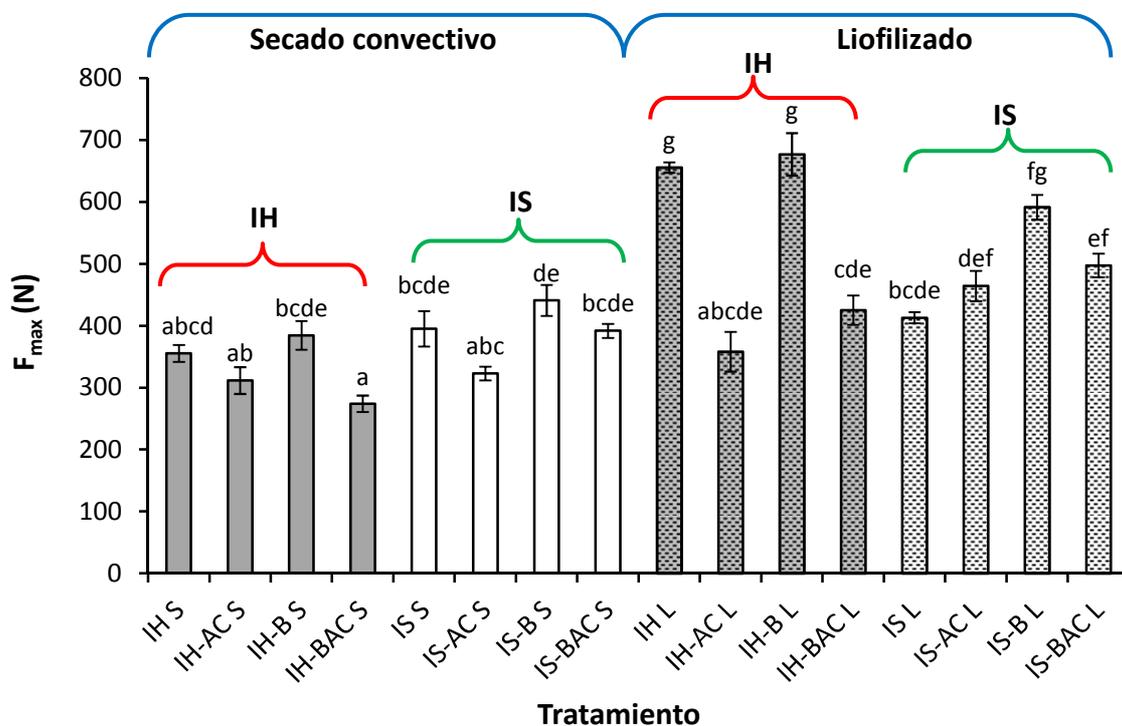
En todos los casos, la  $F_{\max}$  fue marcadamente menor que la correspondiente a las muestras control, siendo  $2271 \pm 52$  N el valor para CS y  $1959 \pm 77$  N el valor para CL.

La respuesta mecánica de las muestras deshidratadas es el resultado del comportamiento de la matriz celular y de la fase líquida interna del tejido que contiene los sólidos solubles, ambas con diferente interacción con el agua (Contreras y col., 2005). Dependiendo del contenido en agua, de los cambios en la pared celular, así como de la composición de la fracción hidrosoluble pueden observarse diferencias en el comportamiento mecánico del tejido. Por un lado, en procesos de liofilización la preservación de la estructura celular del tejido debido a la presencia de huecos en los lugares donde se encontraba el hielo, minimizó el encogimiento del mismo. En cambio, el proceso de secado se caracterizó por presentar un encogimiento importante, lo que según algunos autores conduce a una reducción significativa en el número de poros y del tamaño celular en el tejido (Deng y Zhao, 2008; Sosa y col., 2012). Estas diferencias estructurales observadas por ejemplo en manzana mediante análisis de microscopía (Sosa y col., 2012) y verificadas en las frambuesas de este trabajo mediante observaciones con lupa, conducen a una mayor firmeza de frutas secadas por secado convectivo.

Por otro lado, según Prothon y col. (2003), que un tejido presente una estructura aparentemente mejor preservada, no significa que la microestructura no esté dañada, lo que ocurre en productos liofilizados, los cuales, si bien no muestran colapso estructural exhiben una estructura mucho más frágil. Esto puede explicarse debido al daño causado por los cristales de hielo durante el paso de congelación que al sublimar genera poros llenos de aire en los espacios intercelulares naturalmente presentes, pero también genera poros nuevos, dando lugar a una estructura extremadamente porosa. El grado de daño celular dependerá, como es sabido, de la velocidad de congelación. Los autores mencionados introducen el concepto de “colapso textural” para describir este fenómeno, además del colapso estructural ya descrito previamente y estudiado a través de los estudios de encogimiento.

En la **Figura IV.3-19** se observa en general que las fuerzas máximas de las frambuesas pretratadas liofilizadas son mayores que las secadas en corriente de aire, para una misma condición experimental y que las muestras acidificadas presentaron una menor  $F_{\max}$  que las muestras no acidificadas, coherentemente con la mayor retención de humedad en estas muestras (**sección IV.3.1**), siendo este efecto más marcado en muestras liofilizadas con

infusión húmeda. En muestras secadas, estas diferencias, si bien se aprecian en el gráfico, no fueron estadísticamente significativas.



**Figura IV.3-19.**  $F_{max}$  de frambuesas pretratadas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Barras con diferente letra son significativamente distintas ( $p < 0,05$ ).

La importante reducción de  $F_{max}$  de las frutas pretratadas luego de los procesos tanto de secado como de liofilización se deben en gran medida a las modificaciones que normalmente se producen en la estructura celular de los tejidos durante la etapa previa de deshidratación osmótica. Por un lado tiene lugar una pérdida de porosidad de la estructura como consecuencia del proceso de infusión y la generación de una matriz celular más compacta durante el proceso de deshidratación posterior. La porosidad disminuye luego de la infusión como resultado de la saturación de los espacios intercelulares y paredes de las células con el azúcar que penetra durante la ósmosis. Por otro lado, como ya se ha comentado al analizar las frambuesas osmotizadas, la pérdida de agua conjuntamente con la difusión del azúcar hacia los espacios intercelulares causa la pérdida de turgor de las células y el movimiento de los iones de la pared celular, lo cual produce un ablandamiento del tejido luego de la ósmosis (Lewicki, 2004; Monsalve-Gonzalez y col., 1993). Adicionalmente, la

solubilización de las pectinas de la pared celular a lo largo del tiempo de deshidratación osmótica influiría en la desunión celular y en el incremento del peso molecular promedio de los compuestos solubles de la fruta. Esto contribuye, luego de la deshidratación posterior, a la aparición de una estructura celular más homogénea lo que justificaría que el comportamiento mecánico sea, en el caso de muestras pretratadas menos sensible al efecto del tipo de proceso de deshidratación aplicado. Torregiani y Bertolo (2001) observaron que la firmeza de las frutas pretratadas osmóticamente disminuía al aumentar el contenido de sólidos ganados, mientras que la mayor pérdida de agua conducía a un aumento de la misma. Contreras y col. (2005) observaron una mayor firmeza y una mayor resistencia a la deformación en manzanas y frutillas deshidratadas con ósmosis previa, atribuyendo esto a la generación de una matriz celular más compacta durante el secado por el incremento en el contenido de azúcares. Otros autores como Mandala y col. (2005) obtuvieron un comportamiento distinto según el soluto utilizado; con glucosa observaban un aumento de la firmeza y con sacarosa una disminución. No se han encontrado estudios de propiedades mecánicas de frutas liofilizadas con pretratamientos de ósmosis.

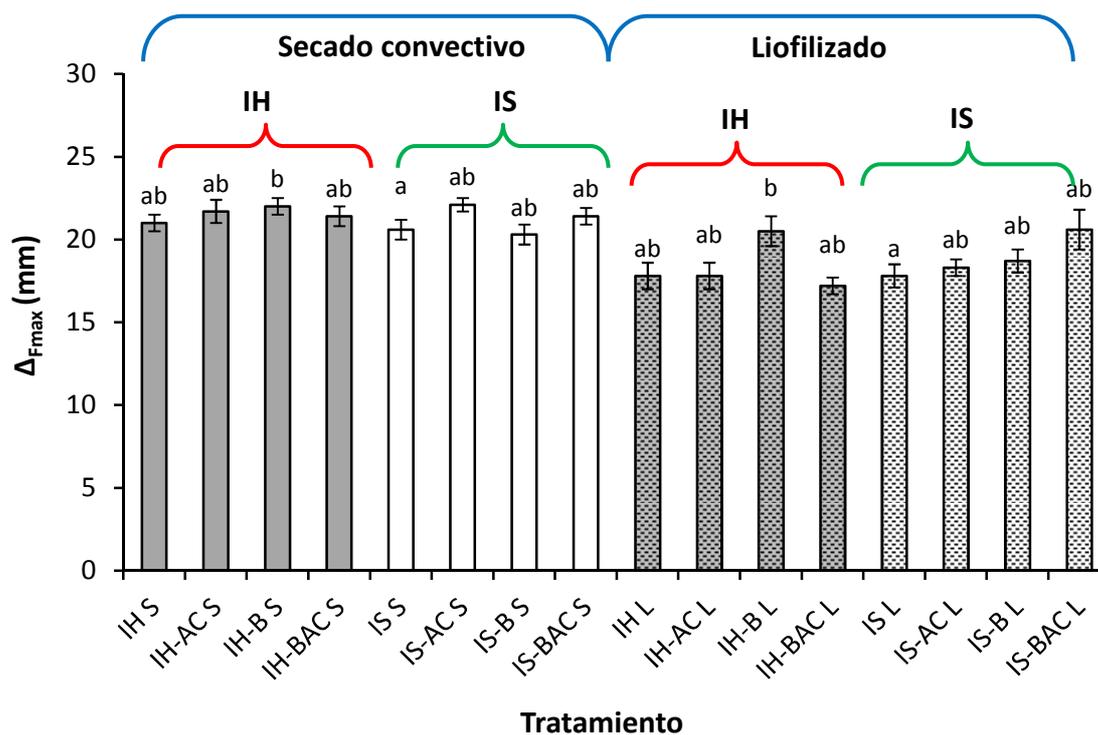
La deformación correspondiente a  $F_{\max}$  y la pendiente en ese punto también se vieron afectadas. En cuanto a la variable  $\Delta_{F_{\max}}$  (**Figura IV.3-20**), de acuerdo al ANOVA realizado, no se encontró interacción entre los tres factores “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado”. Se encontró interacción entre “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18} = 4,3$ ;  $p < 0,006$ ).

La distancia  $\Delta_{F_{\max}}$  disminuyó en muestras pretratadas en comparación con muestras control, fundamentalmente en muestras liofilizadas, sin diferencias significativas entre pretratamientos. El valor de  $\Delta_{F_{\max}}$  fue  $23,4 \pm 0,7$  mm en muestras CS y  $26,6 \pm 0,9$  mm en CL.

En cuanto a los valores de pendiente máxima obtenidos ( $SL_{\max}$ ), de acuerdo al análisis de ANOVA realizado presentado en la **Figura IV.3-21**, se encontró interacción entre los factores “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” ( $F_{3,18} = 9$ ;  $p < 0,000017$ ).

En comparación con las muestras control, todas las muestras pretratadas presentaron menores valores de  $SL_{\max}$ , tal como se observó previamente al analizar la forma de las curvas fuerza-distancia, siendo los valores obtenidos para CS y CL,  $498 \pm 9$  N/mm y  $641 \pm 20$  N/mm, respectivamente. En cuanto al comportamiento de las muestras pretratadas, las muestras liofilizadas presentaron una pendiente mucho mayor que las secadas por corriente

de aire, lo que indicaría que se está en presencia de matrices menos deformables. Para un mismo tipo de secado, no se observaron diferencias significativas entre muestras secadas por corriente de aire, mientras que en las muestras liofilizadas las muestras de mayor pendiente fueron las IH-L, IH-BL y las IS-BL coincidentemente con un mayor valor de  $F_{max}$ . Por consiguiente estas muestras serían los productos de mayor firmeza y más resistentes al cizallamiento.

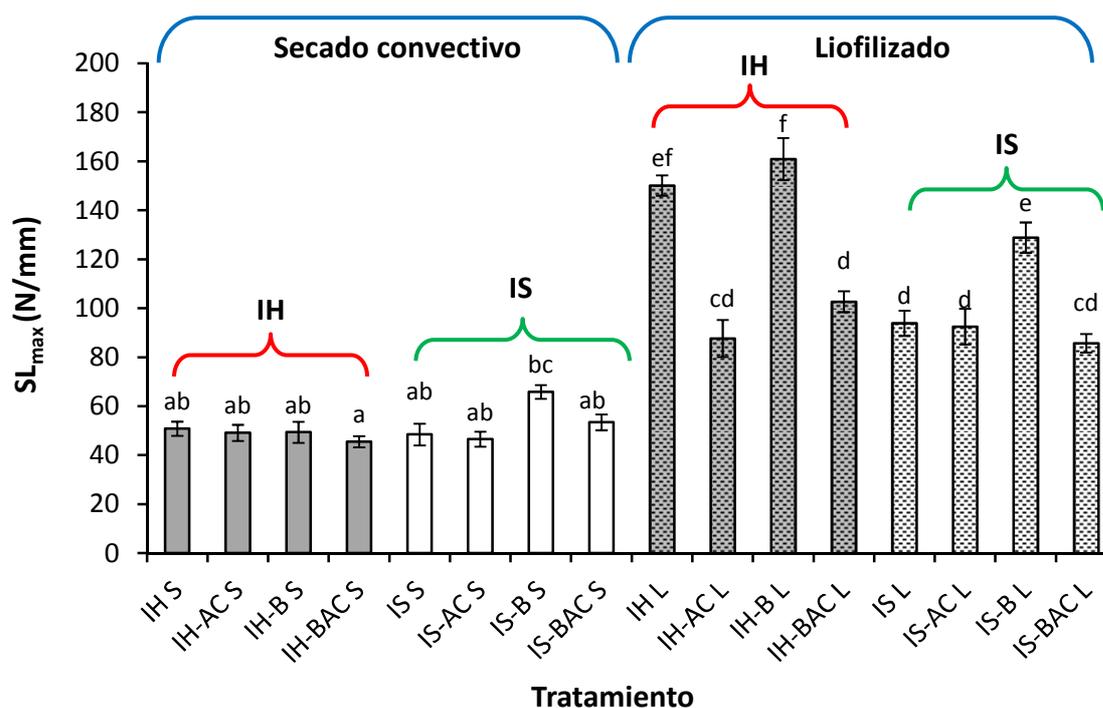


**Figura IV.3-20.** Distancia correspondiente a la  $F_{max}$  ( $\Delta F_{max}$ ) en frambuesas pretratadas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Las medias con diferentes letras son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

Analizando la energía (área bajo las curvas), el ANOVA realizado, presentado en la **Figura IV.3-22**, mostró interacción entre los factores “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” para la variable  $W$  ( $F_{3,18}=9,4$ ;  $p < 0,000011$ ).

Se observó una disminución importante en los valores obtenidos en muestras pretratadas con respecto a las muestras control ( $W = 8,4 \pm 0,3$  J y  $5,8 \pm 0,3$  J para CS y CL, respectivamente). Por otra parte, no se observaron diferencias entre las muestras secadas por corriente de aire y las liofilizadas para un mismo pretratamiento excepto en la muestras

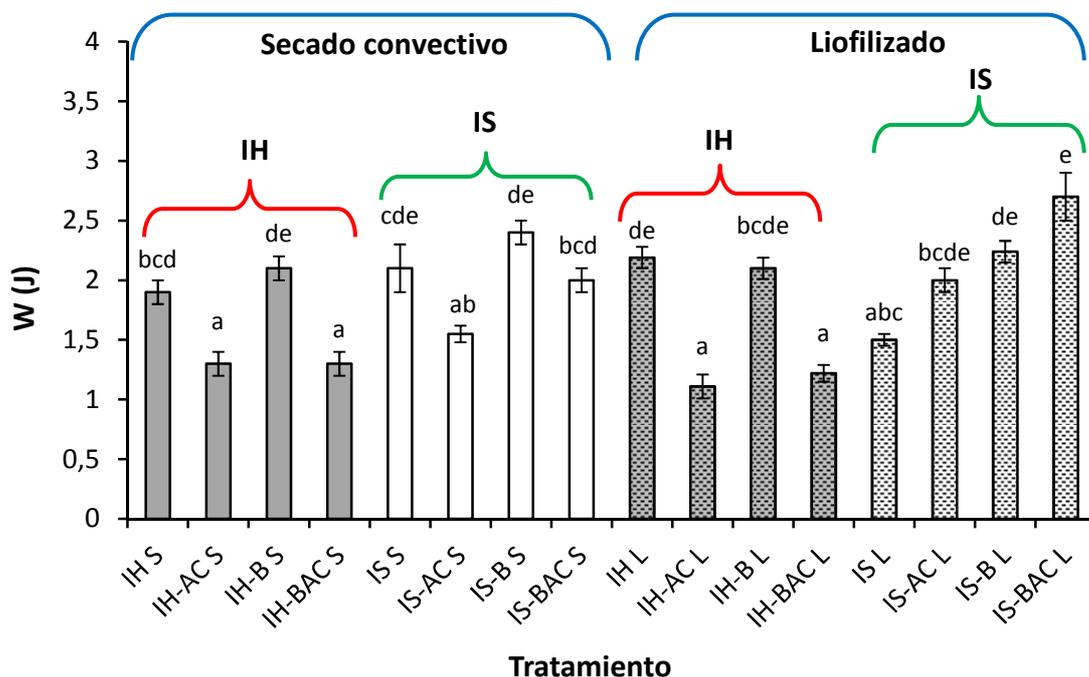
IS-BAC, siendo las IS-BAC L las que presentaron una energía de deformación significativamente mayor que las ISBAC S. En cuanto al efecto de los aditivos agregados, las muestras de menor W fueron las acidificadas, sobre todo las tratadas con infusión húmeda, lo que denota que estas condiciones darían lugar a productos más suaves y más blandos dado que se rompen a una deformación más grande.



**Figura IV.3-21.** Pendiente máxima ( $SL_{max}$ ) en frambuesas pretratadas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Barras con diferente letra son significativamente distintas ( $p < 0,05$ )

En síntesis, considerando las diferencias obtenidas entre cada una de las muestras, en general se podría caracterizar a las muestras pretratadas liofilizadas como productos que poseen mayor firmeza ( $>F_{max}$ ) y menor deformabilidad ( $>SL_{max}$  y  $<\Delta F_{max}$ ). Las muestras pretratadas secadas por corriente de aire se caracterizaron por poseer una mayor tendencia a la deformación antes de la rotura ( $<SL_{max}$ ), pero además por tener una costra superficial reflejada en los diversos picos de menor tamaño observados en las curvas fuerza-distancia. En cambio las muestras sólo deshidratadas o controles presentaron una estructura de mayor firmeza y dureza ( $>F_{max}$ ,  $>W$ ) y más quebradiza o crujiente ( $>SL_{max}$ ) con respecto a las muestras pretratadas.

El comportamiento mecánico de las frutas pretratadas indica que estas matrices han perdido sus características iniciales deformándose con flujo plástico, denominado comportamiento dúctil, comúnmente referido como “gomoso” o “blando”. Las diferencias observadas en el comportamiento mecánico entre frambuesas control y pretratadas radica en las diferencias en cuanto a la mecánica de fractura de ambos tipos de materiales, cuyo estudio debiera profundizarse en un futuro a través de la observación de la superficie de fractura mediante microscopía electrónica de barrido.

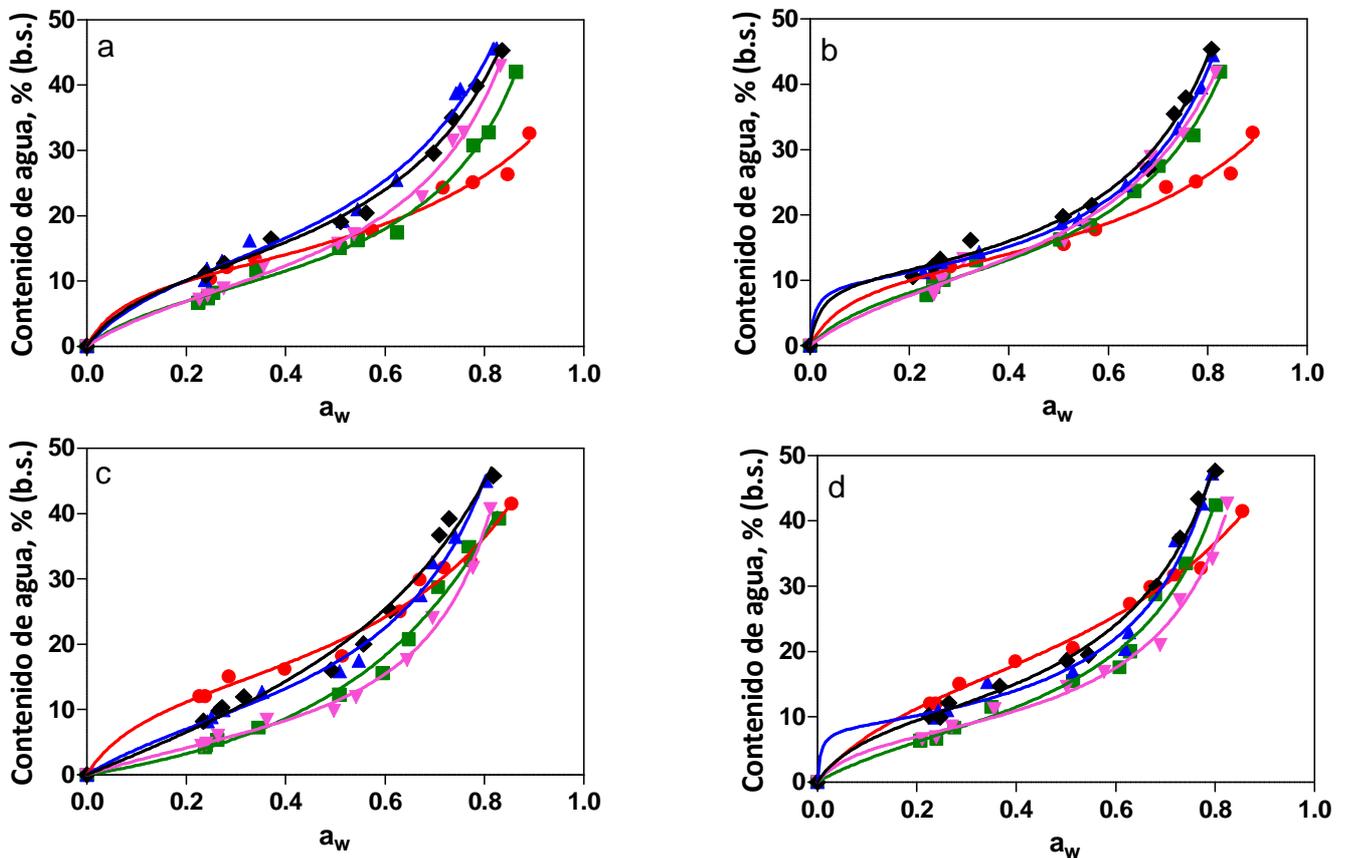


**Figura IV.3-22.** Energía (W) de las frambuesas pretratadas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Barras con diferente letra son significativamente distintas ( $p < 0,05$ ).

#### IV.3.5. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA

Las isotermas de sorción de agua son indispensables para el estudio de la estabilidad química y microbiológica de los productos alimenticios, además de serlo para el desarrollo y optimización de procesos, ingeniería de alimentos y control de calidad industrial (Sun, 1998; 1999; Kaymak y Sultanoglu, 2001; Delgado y Sun, 2002).

La **Figura IV.3-23** muestra las isothermas de sorción de agua a 20°C de las frambuesas sometidas a los diferentes pretratamientos y métodos de secado. Los datos experimentales se muestran desde la **Tabla VIII.2-10** hasta la **Tabla VIII.2-14 - ANEXO 2**.



**Figura IV.3-23:** Isothermas de sorción de agua a 20°C de frambuesas con los siguientes tratamientos: C (●), IH (■), AC (▲), B (▼) y BAC (◆). Secado IH (a), secado IS (b), liofilizado IH (c) y liofilizado IS (d). Los símbolos representan el promedio de los valores experimentales y las líneas corresponden al ajuste según la ecuación de GAB.

Las curvas de sorción de agua presentaron una forma sigmoidea, que es característica para la mayoría de los productos biológicos y componentes alimentarios, y corresponde a una curva tipo III de acuerdo a la clasificación de Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer y col., 1940). Se observó que los tejidos vegetales no presentaron discontinuidades en la curva de sorción de agua, como ocurre cuando cristalizan solutos. Se obtuvieron curvas típicas de productos con alto contenido de azúcar que adsorben cantidades relativamente pequeñas de agua a bajas humedades relativas y a altas HR muestran un incremento en la cantidad de agua adsorbida (Telis y Sobral, 2001). Las diferencias observadas en el contenido de agua de

equilibrio entre las muestras se asocia con las diferencias en la composición química, tipo de componentes y estructura de las muestras analizadas (Kowalska y col., 2005; Ciurzynska y Lenart, 2010). Además, tanto el pretratamiento como el método de deshidratación utilizado pueden modificar, en mayor o menor medida, la capacidad de sorción de agua de las frambuesas. En cuanto al método de secado (liofilizado o secado por corriente de aire), se observó que las muestras sin pretratamiento liofilizadas (CL) presentaron una mayor capacidad de adsorción de vapor de agua que las secadas por corriente de aire, debido a la mayor porosidad característica de muestras sometidas al proceso de liofilización, fenómeno que se explicó anteriormente (**sección IV.3.1**). La congelación rápida que ocurre durante la etapa inicial de la liofilización genera un material con una relación superficie/volumen elevada, lo cual conduce a una alta capacidad de adsorción de agua (Delgado y Rubiolo, 2005).

Realizando una comparación entre las muestras control y las muestras pretratadas, se observan diferencias en la forma de las isothermas. Estas diferencias se podrían atribuir al efecto de la infusión con azúcar sobre la estructura del tejido, que puede afectar las interacciones de los solutos con el agua, así como también a la composición, debido a que las muestras pretratadas poseen una alta concentración de sacarosa y en proporción, una menor cantidad de tejido frutal que las muestras control. Moraga y col. (2004) sugirieron que la cantidad de agua retenida en cada muestra será diferente dependiendo de los diferentes cambios que se producen en cada una de las fases (sólida y líquida) debido a la aplicación de pretratamientos. Estos autores estudiaron el efecto del pretratamiento de infusión de azúcar en las isothermas de sorción de agua en frutillas. Concluyeron que el pretratamiento produjo cambios en la estructura de los tejidos, afectando la capacidad de unión de los compuestos de la fruta y los sólidos solubles agregados con el agua, variando así el contenido de agua en el equilibrio. En la **Figura IV.3-23** se puede observar que las frambuesas control liofilizadas adsorbieron más agua hasta una actividad de agua de  $\approx 0,7$ . A valores mayores de  $a_w$  las curvas control mostraron una tendencia hacia una menor sorción de agua que el resto de las muestras. En el caso de las muestras control secadas en corriente de aire, los contenidos de agua fueron similares a los de las muestras pretratadas hasta una  $a_w$  de aproximadamente 0,7 y luego presentaron valores inferiores.

La presencia de una alta proporción de sacarosa en las muestras pretratadas constituye un factor de gran importancia con respecto al comportamiento de sorción de agua. Posiblemente la sacarosa esté presente en las frambuesas pretratadas mayoritariamente en forma cristalina y una proporción menor en forma amorfa. De acuerdo a estudios realizados sobre isothermas de sorción de agua de sacarosa cristalina, la solubilización de este compuesto comienza a ocurrir en el rango de  $a_w$  0,84 – 0,86 (Ruegg y Blanc, 1981; Salameh y col., 2006; Yao y col., 2011; Lipasek y col., 2012; Penner, 2013). Este comportamiento se aprecia como un cambio abrupto de la pendiente de la isoterma de sorción de agua a partir de  $a_w$  0,84 (Yu y col., 2008). Esto no se observó claramente en este trabajo, debido a que en la fruta hay otros componentes que también interactúan con el agua y comienzan a solubilizarse antes, por este motivo la pendiente de las isothermas de las frambuesas comenzó a subir a valores de  $a_w$  menores ( $\approx 0,7$ ), ocurriendo luego la solubilización de la sacarosa a partir de  $a_w$  0,84. Este comportamiento es típico de alimentos ricos en azúcares: se observa un lento crecimiento en el contenido de humedad de equilibrio a bajos valores de  $a_w$  y un aumento pronunciado a valores de  $a_w$  intermedios ( $\approx 0,6$ ), debido a los efectos de las interacciones de los diversos solutos con el agua que comienzan a prevalecer en la fruta (Saravacos y col., 1986; Falade y Aworh, 2004; Moraga y col., 2004; Xue, 2004; Ciurzynska y Lenart, 2010; Mrad y col., 2013).

Por otra parte, en el caso de las frambuesas secadas por corriente de aire, el desarrollo de la capa superficial concentrada, denominada corteza o costra, y la reducción de la porosidad del tejido y/o contracción debido a la infiltración de azúcar y del secado podrían ser responsables del comportamiento de sorción de agua diferente con respecto a la muestra control, causando una reducción en la capacidad de adsorción de agua (Sosa y col., 2012), comportamiento que luego se revierte al comenzar a disolverse la sacarosa y otros compuestos presentes en la fruta.

En estudios realizados en otras frutas sometidas a deshidratación osmótica se han obtenido resultados similares en las isothermas de sorción de agua. Mrad y col. (2013) evaluaron el comportamiento de peras y manzanas pretratadas con infusión de azúcar, obteniendo conductas análogas a las de los resultados presentados en este trabajo. Ciurzynska y Lenart (2010) evaluaron la influencia de la deshidratación osmótica como pretratamiento de la liofilización de frutillas y el efecto de diferentes agentes osmóticos,

observando que el contenido de agua de las frutillas pretratadas aumentaba rápidamente a valores de  $a_w$  mayores a 0,648. También concluyeron que la sacarosa fue el agente osmótico que causó la mayor disminución de la capacidad de sorción de vapor de agua en el rango de actividad  $a_w$  0,113 a 0,648, mientras que a valores de  $a_w > 0,6$  fueron estas muestras las que registraron la mayor capacidad de adsorción de agua en relación a las frutillas sin pretratar. También sugirieron que la menor sorción de agua de las frutas pretratadas con respecto al control podría estar relacionada con la saturación de los espacios intracelulares y las paredes celulares con el azúcar que ingresó a las células, causando la disminución de la porosidad.

Por otra parte, el comportamiento general de las muestras pretratadas, tanto en infusiones húmedas como secas, mostró mayor adsorción de vapor de agua para las muestras que contenían ácido, tanto en presencia (BAC) como en ausencia de bisulfito (AC). Moraga y col. (2004) sugirieron que las muestras pretratadas que poseen mayor cantidad de compuestos solubles en la fase líquida, podrán retener contenidos de agua mayores. Este efecto podría estar ocurriendo en las muestras de frambuesa que contienen ácido. Las muestras que mostraron menores contenidos de agua en todo el rango de  $a_w$  analizado fueron las que recibieron los tratamientos de infusión húmeda (IH) o seca (IS) y aquellas que tenían bisulfito (B) tratadas con ambos tipos de infusión. Es decir que el bisulfito no influyó significativamente en el comportamiento de sorción de agua de las frambuesas.

La ecuación GAB ha sido ampliamente utilizada para describir las propiedades de sorción de agua de los alimentos, debido a que el rango de humedades relativas en el cual este modelo es válido es muy amplio (Timmermann, 2003). En la **Tabla IV.3-9** se detallan los valores de ajuste para los parámetros de la ecuación de GAB para las isothermas de sorción de agua a 20°C. Los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) variaron entre 0,979 y 0,999. De acuerdo al ANOVA realizado sobre las variables que se muestran en la **Tabla IV.3-9** sólo en la constante  $k_{GAB}$  (factor que corrige las propiedades de las moléculas de agua de la multicapa respecto del agua libre) se registró interacción entre los tres factores “tipo de secado”, “tipo de infusión” y “aditivo” ( $F_{3,18} = 3$ ;  $p < 0,0045$ ). En cambio, para el caso del contenido de agua límite de hidratación ( $m_0$ ) se observó interacción entre los factores “tipo de secado”- “aditivo” ( $F_{3,18} = 4,6$ ;  $p < 0,009$ ) y entre el “tipo de infusión”- “aditivo” ( $F_{3,18} = 9,2$ ;  $p < 0,0001$ ). Este comportamiento indica que los aditivos agregados influyen tanto en el efecto que pueda generar el “tipo de secado” sobre el contenido de agua límite de hidratación en las

frambuesas, como también en el efecto del “tipo de infusión”. Por último, para la constante Guggenheim (C), que está relacionada con el calor de sorción del agua en la primera capa de sitios activos del sólido, no se registró interacción entre los factores, siendo significativo únicamente el efecto principal de los aditivos ( $F_{3,18} = 3,65$ ;  $p < 0,02$ ). Esto indica, que únicamente los diferentes aditivos utilizados en la deshidratación osmótica fueron los que afectaron significativamente a la constante C.

Para el caso de las muestra control, los valores obtenidos fueron  $m_0 = 11,3 \pm 1,9$  g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.;  $C = 10,2 \pm 0,6$  y  $k_{GAB} = 0,73 \pm 0,06$  para las frambuesas control secadas por corriente de aire. Mientras que para las frambuesas control liofilizadas lo valores obtenidos fueron  $m_0 = 13,6 \pm 1,6$  g H<sub>2</sub>O/100 g b.s.;  $C = 5,2 \pm 0,6$  y  $k_{GAB} = 0,78 \pm 0,03$ . El valor de contenido de agua límite de hidratación ( $m_0$ ), que corresponde a la primera etapa de sorción descrita por la ecuación de GAB fue más alto para la muestra control liofilizada. El valor de  $m_0$  en todas las muestras corresponde al contenido de agua obtenido a valores de  $a_w$  entre 0,2 y 0,3. Los valores obtenidos para la constante  $k_{GAB}$ , fueron cercanos a la unidad, como ocurre en muchos alimentos (Timmermann, 2003). Esta constante representa la diferencia entre el potencial químico estándar de las moléculas en la zona de movilidad intermedia (“multicapa”, también llamada segunda etapa de sorción) y la del agua pura.

Observando los parámetros de la ecuación de GAB obtenidos en las frambuesas pretratadas, en los valores de  $m_0$ , en general se diferencian las muestras pretratadas sin aditivos (IH e IS) o sólo con bisulfito agregado (B), por ser las que registraron los menores valores de este parámetro.

Los resultados obtenidos con el modelo de GAB son similares a los reportados en otros trabajos realizados con otras frutas, en los que también se ha estudiado el efecto del pretratamiento de infusión con sacarosa y luego deshidratado por secado convectivo y/o liofilizado. Janowicz y col. (2007) trabajaron sobre frutillas deshidratadas osmóticamente con sacarosa y luego liofilizadas, y Agudelo-Laverde (2012) sobre frutillas sin pretratamiento liofilizadas obteniendo, en ambos casos, resultados similares en los valores de las constantes de GAB a los registrados de este trabajo. En otro estudio, Noshad y col. (2012), analizaron el efecto de la deshidratación osmótica y del secado convectivo en membrillo sin cáscara cortado en láminas de 4mm de espesor. Como resultado obtuvieron que el pretratamiento disminuyó el contenido de agua de las muestras y fueron menores los valores de las

constantes de GAB en las muestras pretratadas. Este comportamiento también se observó en las frambuesas estudiadas en este trabajo. No se han encontrado datos para frambuesas enteras deshidratadas.

**Tabla IV.3-9.** Parámetros de ajuste de la ecuación de GAB para las isotermas de sorción de agua a 20°C. Se informa el promedio y el desvío estándar (n=3).

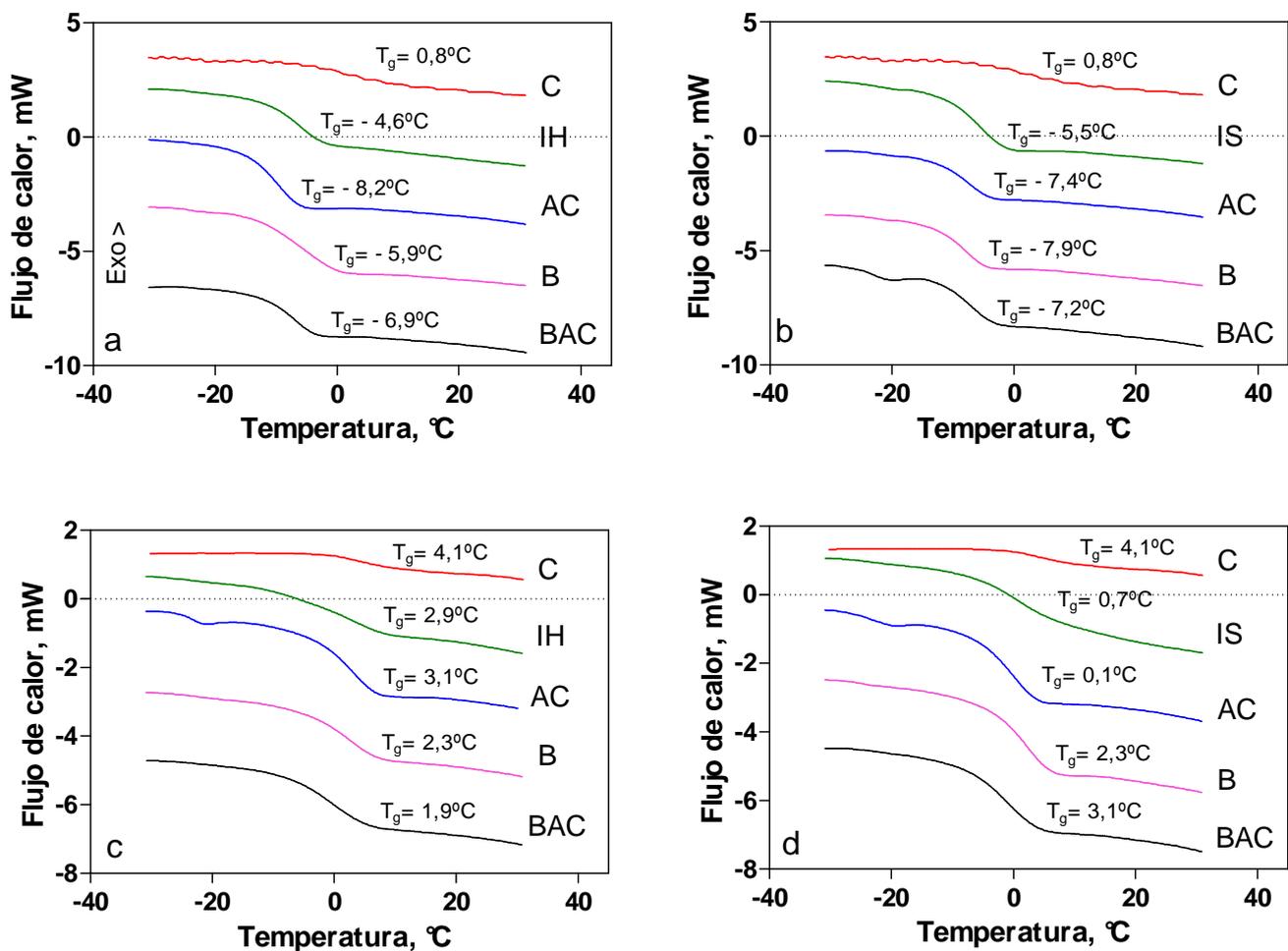
Muestra	$m_0 \pm DS$ (g H <sub>2</sub> O/100 g b.s.)	$C \pm DS$	$k_{GAB} \pm DS$	$r^2$
IH S	8,78 ± 0,75 <sup>Abc</sup>	7,6 ± 2,6 <sup>AB</sup>	0,94 ± 0,03 <sup>bc</sup>	0,994
IH-AC S	13,104 ± 1,989 <sup>Cc</sup>	8,4 ± 2,4 <sup>AB</sup>	0,901 ± 0,038 <sup>bc</sup>	0,984
IH-B S	10,08 ± 0,95 <sup>Abc</sup>	5,6 ± 1,5 <sup>A</sup>	0,93 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,994
IH-BAC S	12,05 ± 0,92 <sup>BCc</sup>	10,5 ± 3,7 <sup>B</sup>	0,93 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,993
IS S	9,98 ± 0,92 <sup>ABbc</sup>	9,3 ± 2,9 <sup>AB</sup>	0,94 ± 0,03 <sup>bc</sup>	0,994
IS-AC S	9,45 ± 0,23 <sup>ABc</sup>	7,5 ± 1,9 <sup>AB</sup>	0,97 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,999
IS-B S	11,03 ± 1,54 <sup>ABbc</sup>	5,8 ± 2,5 <sup>A</sup>	0,96 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,987
IS-BAC S	10,3 ± 0,6 <sup>ABCc</sup>	10,8 ± 3,4 <sup>B</sup>	0,97 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,991
IH L	8,3 ± 1,2 <sup>Aab</sup>	5,2 ± 0,9 <sup>AB</sup>	0,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,986
IH-AC L	11,15 ± 1,07 <sup>Cbc</sup>	4,6 ± 0,7 <sup>AB</sup>	0,96 ± 0,03 <sup>bc</sup>	0,99
IH-B L	6,8 ± 0,9 <sup>Aa</sup>	3,4 ± 0,6 <sup>A</sup>	1,03 ± 0,02 <sup>c</sup>	0,993
IH-BAC L	10,07 ± 1,06 <sup>BCbc</sup>	2,6 ± 0,7 <sup>B</sup>	0,79 ± 0,09 <sup>ab</sup>	0,979
IS L	9,2 ± 1,2 <sup>ABab</sup>	4,7 ± 1,7 <sup>AB</sup>	0,93 ± 0,04 <sup>bc</sup>	0,982
IS-AC L	8,8 ± 1,2 <sup>ABbc</sup>	4,08 ± 1,02 <sup>AB</sup>	1,05 ± 0,04 <sup>c</sup>	0,982
IS-B L	7,29 ± 0,06 <sup>ABa</sup>	4,4 ± 0,8 <sup>A</sup>	1,02 ± 0,03 <sup>c</sup>	0,991
IS-BAC L	10,4 ± 0,6 <sup>ABCbc</sup>	5,9 ± 0,8 <sup>B</sup>	0,97 ± 0,02 <sup>bc</sup>	0,994

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente en el superíndice indica que se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). Para la variable  $m_0$  se utilizaron superíndices en mayúsculas y minúsculas para indicar el efecto principal de las interacciones: “tipo de infusión”- “aditivo” y “tipo de secado”-“aditivo”, respectivamente. Para la constante C se utilizaron superíndices en mayúsculas para indicar el efecto principal de los aditivos.

#### IV.3.6. TRANSICIONES TÉRMICAS

El agua y los sólidos solubles, conformados principalmente por azúcares, constituyen el componente principal de las frutas. Los sólidos solubles están en una relación del orden de 10 a 1 con respecto a los sólidos insolubles. Los azúcares y otros componentes como los ácidos orgánicos son los que determinan la temperatura de transición vítrea en las frutas (Telis y Martínez-Navarrete, 2010).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se empleó para evaluar las transiciones térmicas en las diferentes muestras analizadas en función de la actividad de agua. La **Figura IV.3-24** muestra los termogramas obtenidos por DSC de las frambuesas deshidratadas a una actividad de agua de 0,33. Se seleccionó esta  $a_w$  debido a que es el valor al cual salen las muestras del proceso de secado, tanto en corriente de aire como en la liofilización. Todas las muestras presentaron transiciones vítreas claras. Los valores de  $T_g$  a una  $a_w$  de 0,33 estuvieron en un rango entre  $-7$  y  $4^\circ\text{C}$ , por lo tanto en todos los casos las muestras se encontraron en estado sobreenfriado a temperatura ambiente.



**Figura IV.3-24.** Termogramas obtenidos por DSC para las frambuesas deshidratadas a una actividad de agua de 0,33. Secado IH (a), secado IS (b), liofilizado IH (c) y liofilizado IS (d).

La **Figura IV.3-25** muestra los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en función del contenido de agua para todas las muestras analizadas. Se observó que la temperatura de inicio (“onset”) de la transición vítrea ( $T_g$ ) decreció a medida que aumentó el contenido de agua, debido al efecto plastificante del agua (Sá y Sereno, 1994; Moraga y col., 2004, 2006; Jaya y Das, 2009).

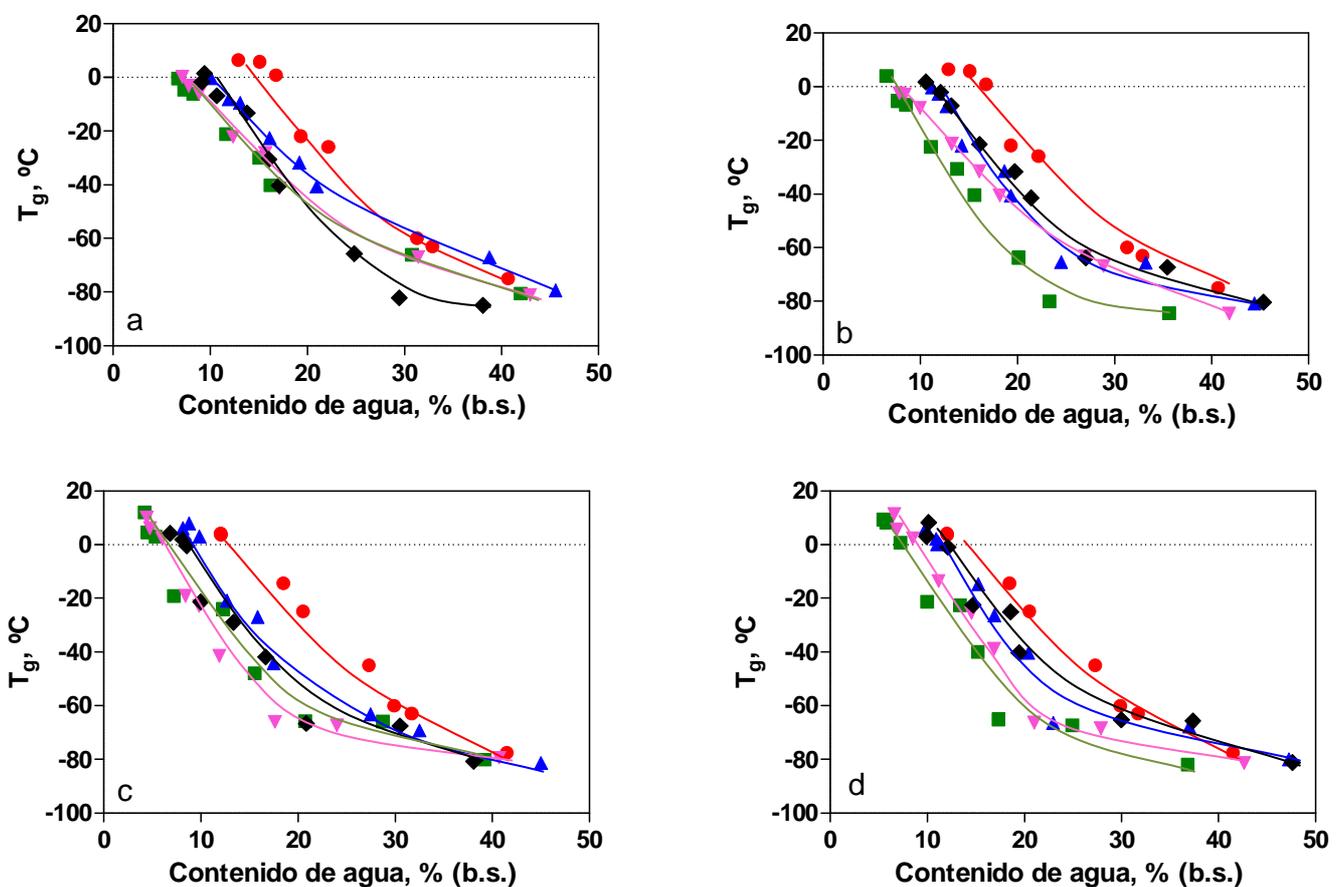
En general, se observó que las frambuesas control, tanto liofilizadas como secadas en corriente de aire presentaron valores de  $T_g$  mayores que las muestras pretratadas.

Analizando el efecto de los diferentes tratamientos de infusión aplicados, para el caso de las frambuesas liofilizadas (**Figura IV.3-25c y d**), las infusiones secas fueron las que presentaron valores levemente menores de  $T_g$  en comparación con las infusiones húmedas. Este comportamiento podría deberse a los contenidos de agua más altos observados en las muestras pretratadas con infusiones secas (**Figura IV.3-1**). Estas diferencias no se observaron en las muestras secadas por corriente de aire, debido a que todas las muestras presentaron un contenido de agua similar (**Figura IV.3-1**).

Los valores muy bajos de  $T_g$  observados en las frambuesas pretratadas no se condicen con los bajos contenidos de agua de las muestras. Este comportamiento podría estar relacionado con la cristalización de la sacarosa causada por el concentración del azúcar en la deshidratación posterior; por lo tanto, la sacarosa cristalina no estaría contribuyendo a aumentar la  $T_g$  de la muestras, y el agua disponible se encontraría plastificando la fase amorfa restante del sistema, dando lugar a valores bajos de  $T_g$ . Este comportamiento también se observó en varios estudios realizados en otras frutas, en los cuales las muestras pretratadas presentaron valores menores de  $T_g$  que las muestras control: en tomates deshidratados por secado convectivo y liofilizado (Telis y Sobral, 2001); en manzanas deshidratadas por secado convectivo (del Valle y col., 1998; Sosa y col., 2012) y liofilizado (Sá y col., 1999; Sosa y col., 2012); y en mango deshidratadas por secado convectivo (Rosas-Mendoza y col., 2011).

Syamaladevi y col. (2009) estudiaron las transiciones vítreas en polvo de frambuesa var. *Rubus idaeus* liofilizada y obtuvieron valores con leves diferencias al comparar con los presentados en este trabajo. Estas diferencias podrían deberse a diversos motivos. Por un lado se utilizaron distintos cultivares de frambuesas, lo cuales pueden tener composición química diferente. Además la temperatura de transición vítrea en polvos puede ser diferente

a la observada en frutos enteros. La obtención de los polvos a partir de pulpas, como se realizó en el trabajo de Syamaladevi y col. (2009), afecta la integridad del tejido influyendo en las propiedades de sorción de agua y por lo tanto en las transiciones térmicas. Es interesante notar que en diferentes frutas deshidratadas se obtuvieron valores de  $T_g$  similares a los de este trabajo: frutillas enteras liofilizadas (Roos, 1987; Moraga y col., 2004), caqui liofilizado (Sobral y col., 2001), manzana pretratada secada por corriente de aire y liofilizada (Sosa y col., 2012), uvas liofilizadas (Fabra y col., 2009), ciruela liofilizada (Nicoletti y col., 2006). No se han encontrado datos para frambuesas enteras deshidratadas.



**Figura IV.3-25.** Transiciones vítreas de frambuesas con los siguientes tratamientos: C (●), IH (■), AC (▲), B (▼) y BAC (◆). Secado IH (a), secado IS (b), liofilizado IH (c) y liofilizado IS (d).

#### IV.3.7. MOVILIDAD MOLECULAR DEL AGUA Y DE LOS SÓLIDOS

Con el fin de estimar la movilidad molecular, se analizaron los tiempos de relajación transversal ( $T_2$ ) mediante  $^1\text{H}$  RMN resuelto en el tiempo. Se empleó el método de

decaimiento libre de la inducción (FID) luego de la aplicación de un pulso de 90°. El decaimiento rápido de  $T_2$  observado con este método, está asociado a los protones de los sólidos y a las moléculas de agua que están interactuando fuertemente con la matriz sólida (Kalichevsky y col., 1992; Ruan y col., 1999). Se ha reconocido que la movilidad molecular del agua y los sólidos está relacionada con aspectos cinéticos y su análisis tiene amplias aplicaciones en las predicciones de estabilidad alimentos (Le Meste y col., 1991). Hasta el momento hay escasos trabajos acerca de la movilidad molecular en frutas, entre ellos se pueden mencionar estudios realizados en manzanas (Hills y Remigereau, 1997; Nieto y col., 2013, Agudelo-Laverde y col., 2014), y en melón y pera (Agudelo-Laverde y col., 2014).

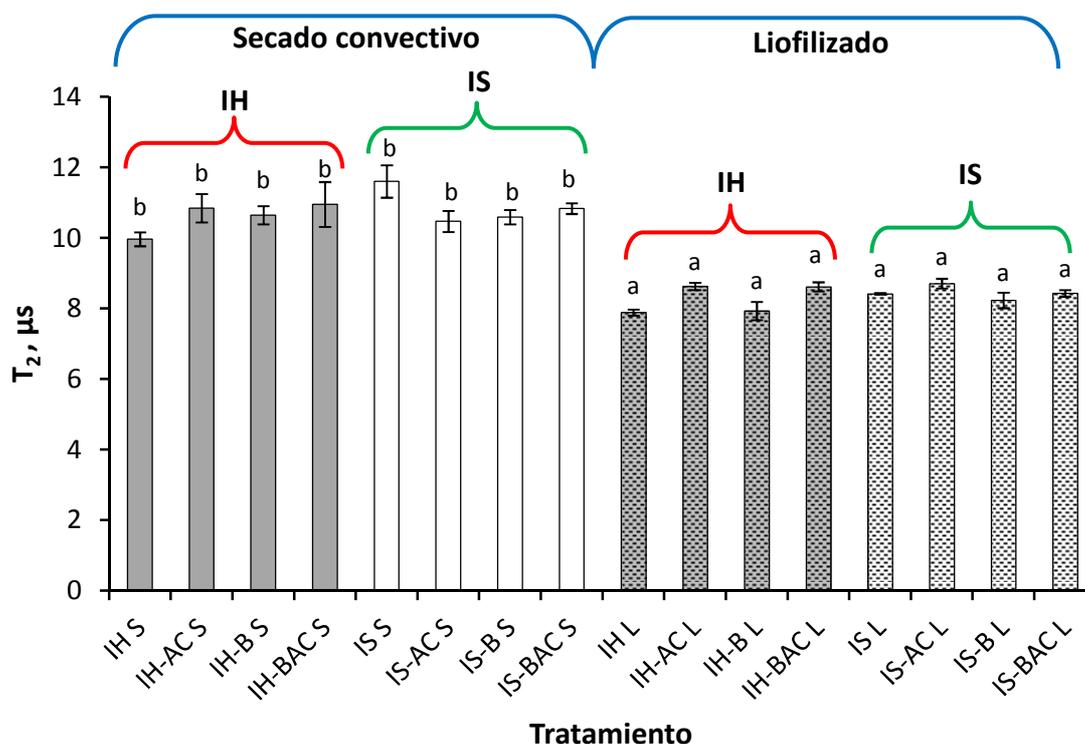
La **Figura IV.3-26** muestra los tiempos de relajación  $T_2$  obtenidos para las diferentes muestras humidificadas a una  $a_w = 0,33$ . De acuerdo a los resultados del ANOVA realizado sobre los datos mostrados, únicamente se observó efecto principal del factor “tipo de secado” ( $F_{3,18} = 154$ ;  $p < 0,0000001$ ).

Los valores de  $T_2$  registrados en las frambuesas control fueron levemente inferiores a los de todas las muestras pretratadas, siendo  $8,5 \pm 0,2$  y  $7,2 \pm 0,2$   $\mu s$  para CS y CL, respectivamente. Se puede observar en la **Figura IV.3-26** que los valores de  $T_2$  para las frambuesas secadas por corriente de aire variaron entre 9,9 y 11,6  $\mu s$ . En cambio, en las muestras liofilizadas  $T_2$  se mantuvo en un rango entre 7,9 y 8,7  $\mu s$ .

Las frambuesas secadas por corriente de aire presentaron valores mayores de  $T_2$  que las liofilizadas, hecho que podría estar relacionado con el mayor contenido de agua que en general presentaron estas muestras (**Figura IV.3-1**).

En cuanto a las frambuesas secadas por corriente de aire, se observó que la muestra control mostró valores de  $T_2$  menores que los de las frambuesas pretratadas, a pesar de ser las de mayor contenido de agua. Este comportamiento también se observó en los valores de  $T_g$ , donde la muestra control, a pesar de ser la de mayor contenido de agua, fue la que presentó los mayores valores de  $T_g$ . Tal como se sugirió para el comportamiento de  $T_g$  en la **sección IV.3.6**, en el caso de la movilidad molecular también podría esperarse que como el agua disponible se encontraría plastificando solamente la fase amorfa presente en las muestras pretratadas, éste agua estaría confinada en una zona y por lo tanto más móvil que en las muestras control. Las muestras control liofilizadas presentaron una movilidad molecular levemente menor a la observada en las muestras pretratadas.

Con respecto al tipo de infusión (seca o húmeda) y a los aditivos agregados, no se detectaron diferencias significativas en los valores de  $T_2$ . Este comportamiento se reflejó en los resultados del ANOVA, ya que únicamente se detectó efecto significativo del “tipo de secado”.



**Figura IV.3-26.** Tiempos de relajación  $T_2$  obtenidos por  $^1\text{H}$ -RMN medidos luego de la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  para las frambuesas liofilizadas (L) y secadas por corriente de aire (S) hasta una actividad de agua de 0,33, tratadas con infusiones húmedas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC) e infusiones secas (IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Las medias con una letra minúscula diferentes son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

En un trabajo publicado por Sosa y col. (2012) con manzanas deshidratadas por secado y liofilización utilizando también pretratamientos de infusión seca con azúcares, se observó un comportamiento similar al comparar frutas control liofilizadas con frutas control secadas en corriente de aire a valores de  $a_w$  cercanos a 0,3. Sin embargo, en muestras pretratadas la movilidad molecular presentó un comportamiento diferente; las manzanas liofilizadas presentaron valores de  $T_2$  levemente mayores que las secadas, contrariamente a lo que ocurre en las frambuesas de este trabajo.

Considerando los resultados obtenidos en los valores de  $T_2$ , se observa que, en general, el efecto del agregado de sacarosa provocó una mayor movilidad molecular y una disminución de los valores de  $T_g$ , siendo este comportamiento más notable en las frambuesas secadas por corriente de aire.

#### IV.3.8. CAPACIDAD DE REHIDRATACIÓN

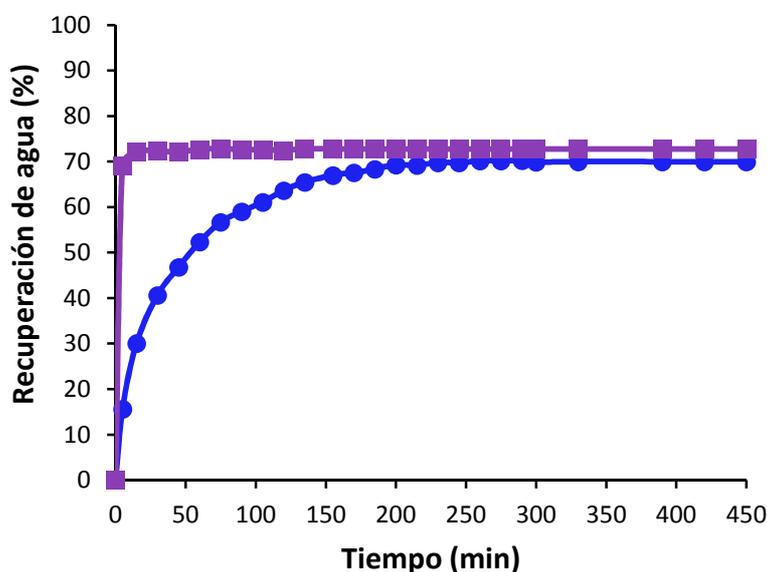
La capacidad de rehidratación es un indicador de calidad muy importante en productos deshidratados, ya que consiste en la restauración de las propiedades típicas de un producto fresco cuando el deshidratado se pone en contacto con agua. No obstante se ha demostrado que la habilidad de rehidratación presenta una histéresis debido a la disrupción estructural y celular que tiene lugar durante el proceso de deshidratación (Krokida y Philippopoulos, 2005).

Investigaciones realizadas en vegetales demostraron que la capacidad de absorción de agua está relacionada con el contenido total de polisacáridos pécticos presentes en la pared celular de los tejidos, con las cadenas de pectina formadas por arabinosa, y con el efecto de la temperatura de rehidratación sobre la actividad de las enzimas pécticas (Fenema y col., 2000). El comportamiento de los alimentos durante la rehidratación es una medida del daño estructural que ha sufrido el material durante la deshidratación (Lewicki, 1998), como la pérdida de integridad de los tejidos y la reducción de las propiedades hidrófilas que disminuyen la capacidad de rehidratación (Krokida y Maroulis, 2000; Marques y col., 2009).

Las **Figuras IV.3-27, IV.3-28 y IV.3-29** muestran las cinéticas de rehidratación a 25°C de las frambuesas deshidratadas por los diferentes métodos. Cada curva describe el porcentaje de recuperación en el contenido de agua con respecto al registrado en la muestra de referencia, en función del tiempo de rehidratación. Por otro lado, para poder estudiar el comportamiento de las frambuesas a lo largo de las distintas etapas del proceso de rehidratación se realizó el ajuste de los datos mediante un modelo matemático que permite describir la cinética de rehidratación a través de ciertos parámetros característicos. El modelo de Peleg ha sido utilizado para modelar la cinética de rehidratación de diversos productos deshidratados como leche en polvo y arroz (Peleg, 1988), naranja (Ruiz Diaz y col., 2003), mango (Giraldo y col., 2006), cerezas (Franceschinis y col., 2010). En la **Tabla IV.3-10**

se observan los parámetros de ajuste del modelo de Peleg ( $k_1$  y  $k_2$ ) obtenidos por regresión no lineal de las distintas curvas de rehidratación, donde  $k_1$  se define como la inversa de la transferencia de masa (agua o solutos) y  $k_2$  es la inversa de los valores asintóticos de las curvas. Con respecto al ajuste del modelo de Peleg ( $k_1$  y  $k_2$ ) obtenido a partir de las distintas curvas de rehidratación (**Tabla IV.3-10**), se observó en general un buen ajuste del modelo en la mayoría de los casos obteniéndose valores de  $r^2 \geq 0,98$ , correspondiente a valores bajos y muy similares de  $\chi^2$  y de RMSE, lo que indica una buena predicción del modelo propuesto, excepto en algunas condiciones como en las muestras liofilizadas CL, IH L y IH-B L para las cuales el modelo no parece ser tan adecuado.

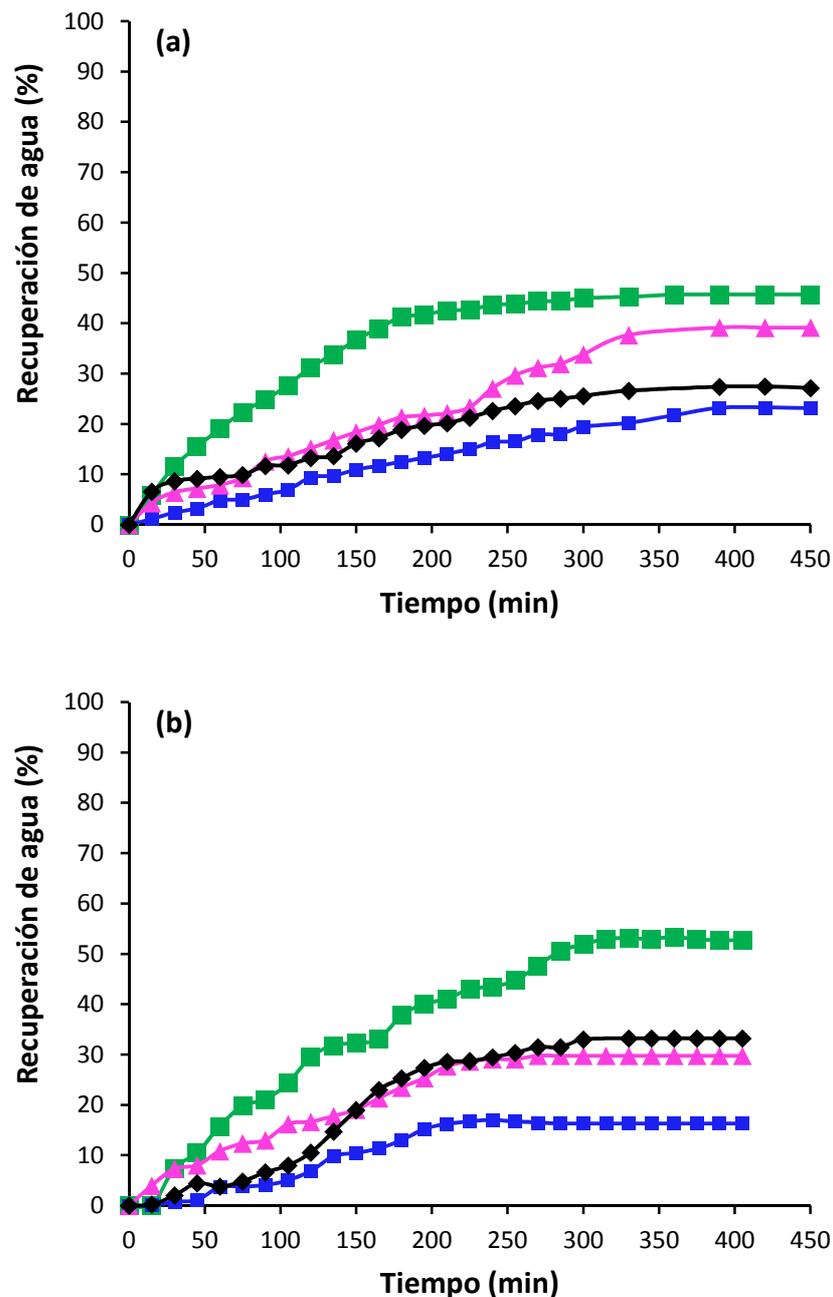
En primer lugar, comparando la cinética de rehidratación de ambas muestras control (**Figuras IV.3-27**), se observó que la muestra liofilizada (CL) presentó mayor velocidad de rehidratación que la control secada por corriente de aire (CS). Se observó que la curva CL presentó una pendiente abrupta al iniciar la rehidratación, lo cual indica que esta muestra alcanzó su máxima capacidad de rehidratación en un período muy corto de tiempo (<1min) debido a la mayor porosidad presente en el tejido, característica típica en productos liofilizados.



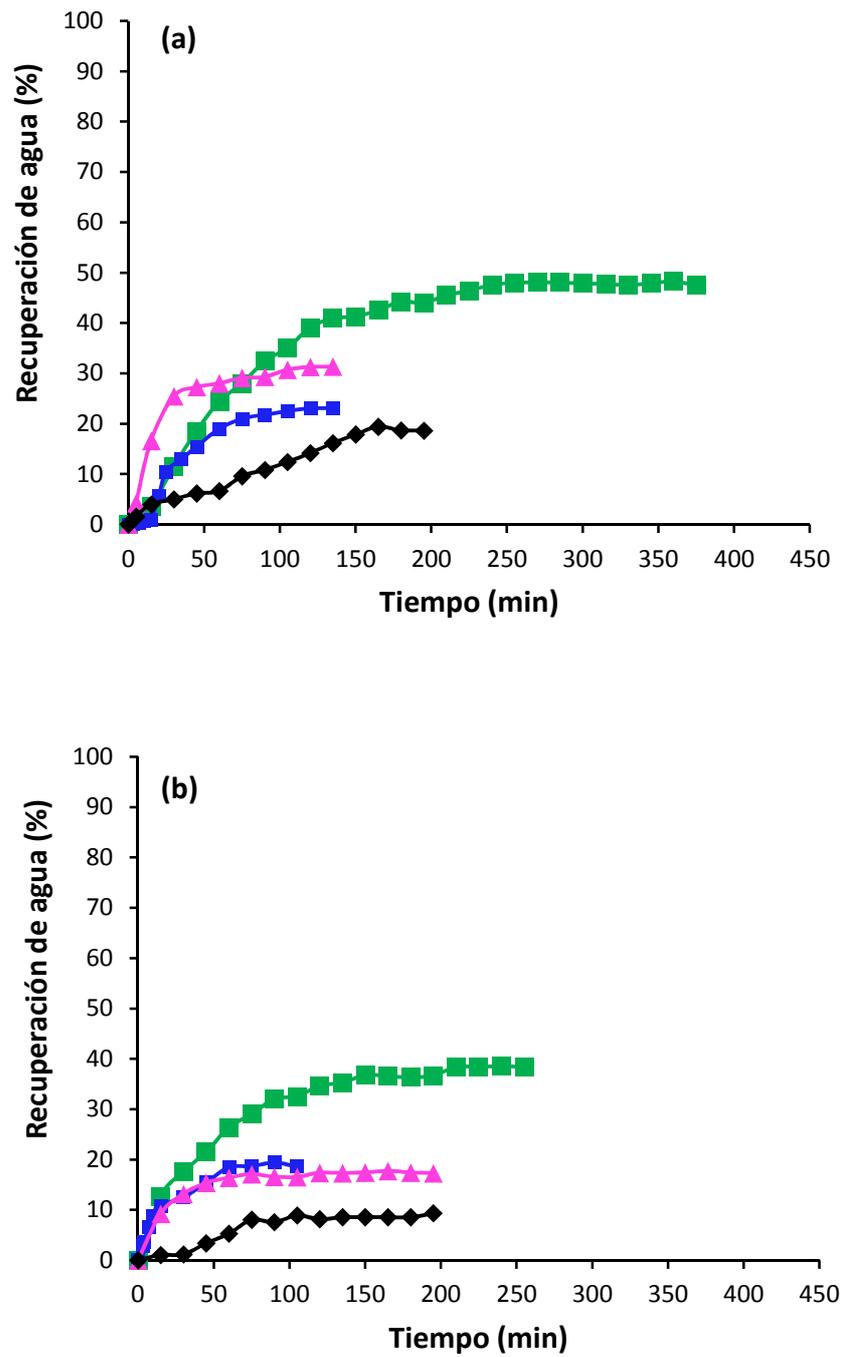
**Figura IV.3-27.** Cinética de rehidratación a 25°C de frambuesas control: Secada por corriente de aire, CS (●) y liofilizada, CL (■).

El mismo comportamiento fue observado por Ciurzynska y Lenart (2010) al estudiar la capacidad de rehidratación de frutillas liofilizadas. Otros estudios realizados sobre productos deshidratados indicaron que durante la primera etapa de rehidratación el agua llena los

espacios de aire presentes en el alimento (Lee y col., 2006; Witrowa-Rajchert y Lewicki, 2006; Marques y col., 2009), razón por la cual la mayor porosidad de las muestras CL justificaría la mayor velocidad de rehidratación. Por otro lado, las altas temperaturas a las que es sometido el tejido durante el secado convectivo, conducen a una estructura de capilares colapsados que reducen la velocidad de rehidratación (Lewicki, 1998; Falade y col., 2007).



**Figura IV.3-28.** Cinética de rehidratación a 25°C de frambuesas osmotizadas y secadas por corriente de aire: IH/IS (■), AC (■), B (▲) y BAC (◆). Secado IH (a) y secado IS (b).



**Figura IV.3-29.** Cinética de rehidratación a 25°C de frambuesas osmotizadas y liofilizadas: IH/IS (■), AC (■), B (▲) y BAC (◆). Liofilizadas IH (a) y liofilizadas IS (b).

**Tabla IV.3-10.** Parámetros de ajuste del modelo de Peleg ( $k_1$  y  $k_2$ ) utilizado para describir las cinéticas de rehidratación a 25°C de muestras control (CL y CS) y de las diferentes infusiones (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S).

Muestras	$k_1$	$k_2$	$r^2$	$\chi^2$	RMSE
C S	0,56 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,0038 ± 0,0005 <sup>ab</sup>	0,998	5,485	2,238
IH S	6,98 ± 0,15 <sup>d</sup>	0,0055 ± 0,0003 <sup>ab</sup>	0,967	5,220	2,188
IH-AC S	11,6 ± 0,4 <sup>e</sup>	0,0063 ± 0,0003 <sup>abc</sup>	0,993	0,586	0,737
IH-B S	6,8 ± 0,6 <sup>c</sup>	0,0014 ± 0,0003 <sup>a</sup>	0,977	7,343	2,603
IH-BAC S	5,27 ± 0,09 <sup>c</sup>	0,016 ± 0,003 <sup>d</sup>	0,966	3,705	1,849
IS S	2,715 ± 0,078 <sup>b</sup>	0,0025 ± 0,0002 <sup>ab</sup>	0,993	2,506	1,529
IS-AC S	13,3 ± 0,9 <sup>f</sup>	0,0043 ± 0,0005 <sup>ab</sup>	0,94	3,469	1,767
IS-B S	5,2 ± 0,1 <sup>c</sup>	0,004 ± 0,002 <sup>ab</sup>	0,984	2,629	1,538
IS-BAC S	7,2 ± 0,2 <sup>d</sup>	0,0023 ± 0,0002 <sup>ab</sup>	0,979	4,452	2,012
C L	0,0033 ± 0,0003 <sup>a</sup>	0,0056 ± 0,0004 <sup>ab</sup>	0,995	12,967	3,287
IH L	1,279 ± 0,005 <sup>ab</sup>	0,008 ± 0,001 <sup>bc</sup>	0,974	17,097	3,973
IH-AC L	5,7 ± 0,2 <sup>cd</sup>	0,0179 ± 0,0007 <sup>d</sup>	0,987	1,256	1,014
IH-B L	0,38 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,027 ± 0,003 <sup>e</sup>	0,913	10,567	2,940
IH-BAC L	6,9 ± 0,9 <sup>d</sup>	0,007 ± 0,002 <sup>bc</sup>	0,976	1,588	1,173
IS L	1,435 ± 0,002 <sup>ab</sup>	0,0121 ± 0,0002 <sup>cd</sup>	0,992	2,120	1,373
IS-AC L	0,74 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,0334 ± 0,001 <sup>e</sup>	0,985	1,164	0,985
IS-B L	0,7003 ± 0,0108 <sup>a</sup>	0,043 ± 0,002 <sup>f</sup>	0,986	0,451	0,621
IS-BAC L	6,3 ± 0,6 <sup>cd</sup>	0,059 ± 0,003 <sup>g</sup>	0,955	0,566	0,697

En cada columna, las medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ( $p > 0,05$ ).

Al analizar la cinética de rehidratación de las frambuesas pretratadas (**Figuras IV.3-28 y IV.3-29**), se observó que presentaron menor capacidad de rehidratación que las muestras control en todos los tiempos evaluados durante la cinética. Las frambuesas pretratadas no superaron el 50% de recuperación del contenido de agua presente en la muestra de referencia, mientras que las muestras control registraron valores del  $\approx 70\%$ . Este comportamiento fue el resultado de los cambios en la composición química y de distribución de los componentes en el tejido que fueron provocados por la deshidratación osmótica. El azúcar que ingresó a la fruta saturó los espacios intercelulares y las paredes de las células. Estos factores, sumados al mayor encogimiento que presentaron las muestras pretratadas (**Figura IV.3-3**), contribuyeron a la reducción de la porosidad y de la capacidad de rehidratación en la fruta (Prothon y col., 2003; Ciurzynska y Lenart, 2010).

En la primera etapa de rehidratación de las frutas pretratadas, se disuelve la capa superficial de azúcar presente en el producto, lo que hace que la absorción de agua en el interior sea más difícil. Como resultado, en el inicio de la rehidratación el agua se mantiene en la superficie, principalmente por las fuerzas de adsorción. Estas fuerzas son menores que para el caso de las frutas deshidratadas sin pretratamiento osmótico, ya que no tienen tanta cantidad de azúcar, lo cual se refleja en la pendiente inicial más abrupta en la velocidad de rehidratación de las frambuesas control con respecto a las muestras pretratadas. Luego de esta etapa inicial, en el transcurso de la rehidratación es principalmente la estructura de la fruta la que determina el grado de rehidratación final alcanzado (Lenart, 1991; Ciuzyńska y Lenart, 2010; Maldonado y col., 2010).

En cuanto al efecto de los aditivos agregados, se destacaron las infusiones sin aditivos (IH e IS) por ser las que presentaron mayor capacidad de rehidratación. El resto de las muestras pretratadas mostraron comportamientos variables, alcanzando porcentajes de recuperación de agua inferiores al 30%.

Al analizar la evolución de la cinética de rehidratación, en general se diferenciaron dos etapas. En una primera etapa se observó el aumento de la cantidad de agua absorbida por las muestras a medida que transcurrió el tiempo y luego de cierto tiempo las muestras apenas sufrieron cambios en su peso (período estacionario). Las muestras liofilizadas presentaron mayor velocidad de captación de agua en los primeros minutos ( $>1/k_1$ ) (**Tabla IV.3-10**). Además, se evidenció una tasa de incorporación de agua muy inferior ( $>k_1$ ) en las muestras pretratadas secadas por corriente de aire, probablemente debido a la presencia de una resistencia adicional generada en la fruta por el encostramiento superficial que tiene lugar durante el secado. Por otro lado, las muestras liofilizadas se diferenciaron debido a que la primera etapa de rehidratación fue mucho más corta con respecto a las secadas por corriente de aire. En cuanto a las diferencias en el tiempo de duración de las experiencias, el estudio de la cinética de rehidratación en muestras liofilizadas se realizó hasta un cierto tiempo a partir del cual se detectaba una pérdida de sólidos en el agua por desintegración de la estructura. Este comportamiento no fue observado en las muestras secadas por corriente de aire, las cuales se mantuvieron intactas hasta alcanzar peso constante, lo que estaría indicando una mayor conservación de la integridad del tejido en estas muestras. Esto podría deberse a la mayor fragilidad característica en frutas que son sometidas a liofilización

(Ratti, 2001; Voda y col., 2012). Este proceso implica la formación de cristales de hielo, los cuales posteriormente subliman, generando poros llenos de aire tanto en los espacios intercelulares del tejido, como también se generan poros nuevos. La estructura resultante es muy porosa y conduce a una pérdida de textura durante la rehidratación posterior (Prothon y col., 2003). En cambio la deshidratación por secado convectivo, como ya se ha demostrado en la **sección IV.3.1**, conduce a productos de frambuesa con una estructura más compactada.

Es interesante notar que si bien en todos los casos la recuperación de agua fue mucho más rápida en las muestras liofilizadas, en general, éstas muestras alcanzaron valores de recuperación de agua inferiores a los observados en las muestras secadas por corriente de aire, observándose valores mayores de la constante de capacidad  $k_2$ , en particular para las muestras pretratadas liofilizadas con infusión seca (**Tabla IV.3-10**).

El estudio de la rehidratación se realizó a 25°C por la posible aplicación de las frambuesas. Por un lado podrían emplearse como ingredientes en un mix de cereales, donde se espera una baja tasa de rehidratación ya que es deseable que la fruta conserve las características del producto deshidratado. Otra posible aplicación de la fruta es su incorporación a helados o postres, en ese caso sería deseable que la fruta se rehidrate lo más posible como para asemejarse a la fruta fresca. En este sentido, se calculó la capacidad de rehidratación CR, que expresa la relación entre el peso de la muestra rehidratada con respecto a su peso inicial (**Tabla IV.3-11**). La CR se analizó a los 15 y 60 minutos y al tiempo en el que ocurrió la rehidratación total. El ANOVA realizado sobre los datos mostró interacción entre los tres factores estudiados, es decir “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” ( $F_{3,18}=188,2$ ;  $p<0,000001$  para CR final;  $F_{3,18}=16,9$ ;  $p<0,000003$  para CR 1 h;  $F_{3,18}=9,67$ ;  $p<0,0002$  para CR 15 min).

Las muestras control mostraron una alta capacidad de rehidratación a todos los tiempos estudiados. La CR disminuyó significativamente ( $p<0,05$ ) en muestras pretratadas en comparación con sus respectivos controles (**Figura IV.3-27**). El pretratamiento osmótico causó una disminución de la capacidad de captación de agua por la impregnación de las muestras con los azúcares (Lazárides y col., 1999). Ciuzyńska y Lenart (2010) obtuvieron resultados similares al evaluar el efecto de la deshidratación osmótica sobre la rehidratación de frutillas liofilizadas. Este comportamiento también fue registrado por Maldonado y col.

(2010) en su estudio de la rehidratación sobre mangos deshidratados osmóticamente y luego secados por corriente de aire. Por otro lado, Prothon y col. (2001) estudiaron el efecto de la deshidratación osmótica en manzanas y Venkatachalapathy y Raghavan (1998) en arándanos. En ambos trabajos justificaron la menor capacidad de rehidratación de las frutas osmotizadas como consecuencia de la menor porosidad de estas muestras, debido al ingreso de la solución osmótica en los espacios intercelulares.

**Tabla IV.3-11.** CR 15 min, a 60 min y al final de la rehidratación a 25°C de las diferentes infusiones (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S).

Muestra	CR 15 min	CR 1 h	CR final
C S	133,4 ± 1,2 <sup>Ad</sup>	176 ± 6 <sup>Ag</sup>	247 ± 12 <sup>Bh</sup>
IH S	104 ± 2 <sup>Aab</sup>	116 ± 5 <sup>Aabc</sup>	162 ± 2 <sup>Bg</sup>
IH-AC S	100,6 ± 0,5 <sup>Aab</sup>	104,6 ± 0,2 <sup>Aab</sup>	126 ± 2 <sup>Babcd</sup>
IH-B S	102 ± 3 <sup>Aab</sup>	107 ± 3 <sup>Aabc</sup>	152 ± 3 <sup>Bf</sup>
IH-BAC S	106,9 ± 1,4 <sup>Aab</sup>	108,9 ± 0,3 <sup>Aabcd</sup>	129 ± 2 <sup>Bbcde</sup>
IS S	101,2 ± 0,7 <sup>Aab</sup>	114 ± 3 <sup>Bbcd</sup>	182 ± 2 <sup>Cg</sup>
IS-AC S	100,2 ± 0,2 <sup>Aab</sup>	102,4 ± 1,2 <sup>Aa</sup>	117 ± 2 <sup>Babc</sup>
IS-B S	103,12 ± 0,54 <sup>Aab</sup>	109 ± 2 <sup>Aabcd</sup>	134,7 ± 1,2 <sup>Bcdef</sup>
IS-BAC S	102 ± 2 <sup>Aab</sup>	105 ± 2 <sup>Aabc</sup>	138 ± 2 <sup>Bdef</sup>
C L	254 ± 8 <sup>Ae</sup>	250 ± 12 <sup>Ah</sup>	240,6 ± 16,6 <sup>Ah</sup>
IH L	101,9 ± 1,3 <sup>Aab</sup>	124 ± 2 <sup>Bef</sup>	171,2 ± 3,6 <sup>Cg</sup>
IH-AC L	100,4 ± 0,4 <sup>Aab</sup>	111,5 ± 1,4 <sup>Babcd</sup>	123,9 ± 0,5 <sup>Cabcd</sup>
IH-B L	115,6 ± 0,8 <sup>Ac</sup>	122 ± 2 <sup>ABf</sup>	129 ± 5 <sup>Babcd</sup>
IH-BAC L	99,6 ± 3,4 <sup>Aa</sup>	105,3 ± 1,2 <sup>Aab</sup>	119,7 ± 1,2 <sup>Babc</sup>
IS L	108 ± 4 <sup>Abc</sup>	126 ± 3 <sup>Bef</sup>	146 ± 2 <sup>Cef</sup>
IS-AC L	107 ± 4 <sup>Aabc</sup>	117,9 ± 1,2 <sup>Bde</sup>	118,8 ± 1,2 <sup>Babc</sup>
IS-B L	107 ± 2 <sup>Aab</sup>	115,8 ± 1,3 <sup>Bcde</sup>	116 ± 2 <sup>Bab</sup>
IS-BAC L	101,2 ± 0,3 <sup>Aab</sup>	104,7 ± 0,2 <sup>Babc</sup>	108,3 ± 0,4 <sup>Ca</sup>

En cada columna, las medias con la misma letra minúscula superíndice no presentan diferencias significativas. Entre columnas de una misma fila, las medias con la misma letra mayúscula superíndice no presentan diferencias significativas ( $p > 0,05$ ).

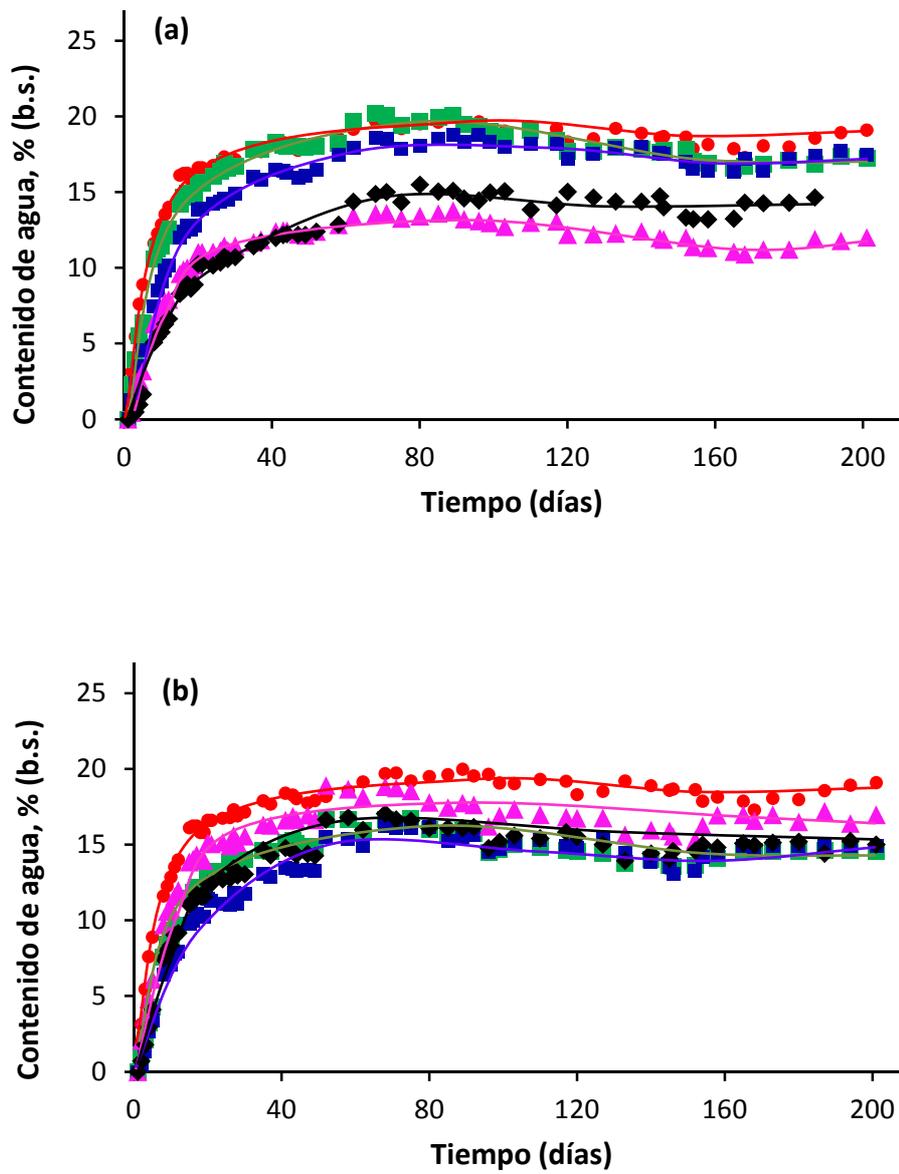
Al comparar las muestras pretratadas, se observó que las muestras pretratadas sin aditivos (IH e IS) fueron las que alcanzaron mayor capacidad de rehidratación final. Esta diferencia no se detectó en el estudio de CR a 15 min y a 1 h.

En la mayoría de las frambuesas deshidratadas se observó que luego de la primera hora de rehidratación (CR 1 h) los valores de CR alcanzados fueron significativamente menores ( $p < 0,05$ ) que los valores alcanzados al final de la rehidratación (CR final). Se destacó el comportamiento de la muestra control liofilizada (CL) por ser la única muestra que presentó valores significativamente iguales de CR en todos los tiempos evaluados, esto se reflejó en la curva de cinética de rehidratación (**Figura IV.3-27**), ya que las frambuesas CL presentaron un ascenso abrupto en el grado de rehidratación y luego se mantuvieron estables con el transcurso del tiempo. En general, no se registraron diferencias significativas entre CR 15 min y CR 1 h en las frambuesas secadas por corriente de aire. En cambio, en las muestras pretratadas liofilizadas, en la mayoría de los casos se obtuvieron diferencias entre los tres valores de CR analizados, excepto en las frambuesas IH-B L e IH-BAC L.

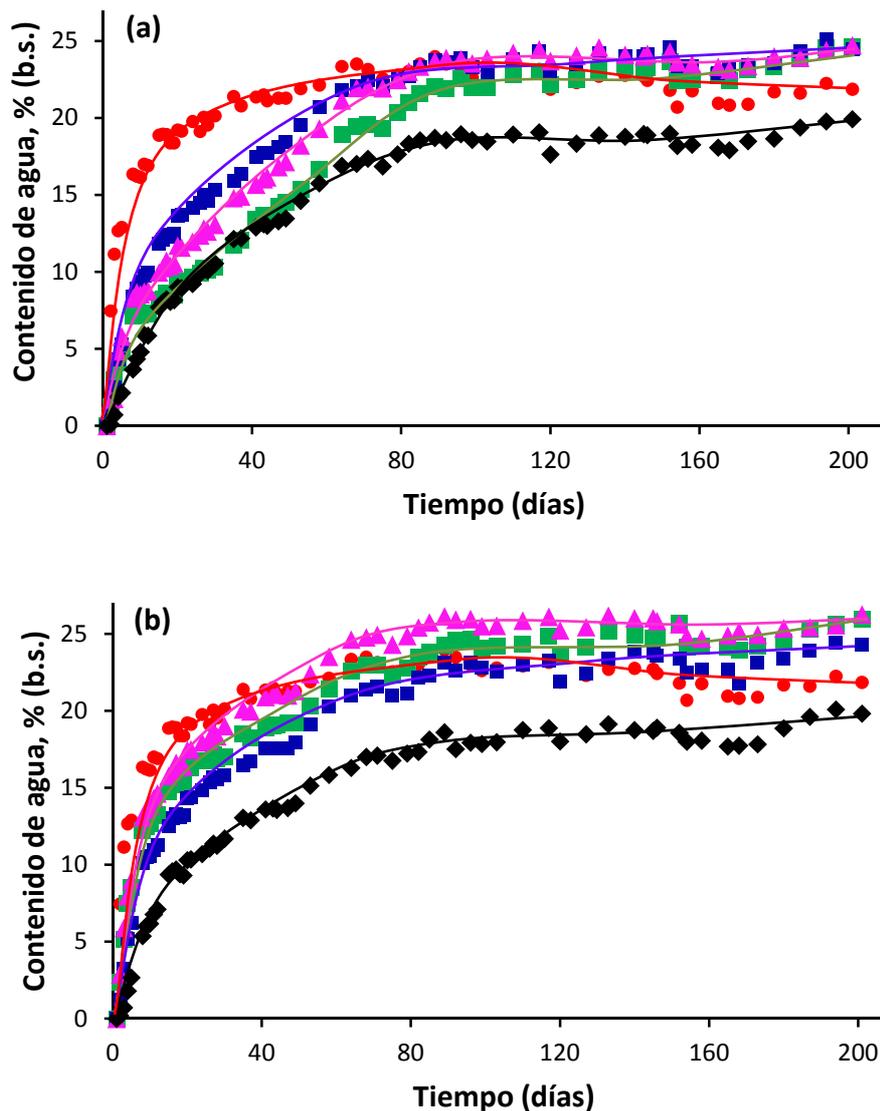
En cuanto a la aplicación de las frambuesas como ingredientes en un mix de cereales, todas las muestras pretratadas tanto liofilizadas como secadas en corriente de aire mostraron los valores más bajos de CR a tiempos cortos, sugiriendo que los productos conservarían las características deseadas en el tiempo esperado de consumo de este tipo de alimento. Por otro lado, si se desea un producto más similar a la fruta fresca, la muestra CL sería la más adecuada.

#### IV.3.9. HIGROSCOPICIDAD

La higroscopicidad de una matriz se define como la propiedad de adsorción de vapor de agua del ambiente. Esta propiedad tiene importancia en los alimentos liofilizados que resultan muy higroscópicos, lo cual es ventajoso para una rápida y completa rehidratación. Sin embargo, la adsorción de vapor de agua puede afectar la calidad estructural y comprometer la estabilidad del producto deshidratado. Por tal motivo, el entendimiento de las cinéticas de sorción de vapor de agua puede contribuir a seleccionar el material de empaque y las condiciones de almacenamiento apropiadas (Rhim y col., 2011). En esta sección se analizó la adsorción de vapor de agua de las frambuesas deshidratadas a 75% HR, que es una humedad relativa del ambiente a la que podrían estar expuestas durante su almacenamiento (**Figuras IV.3-30 y IV.3-31**). Las curvas de adsorción de agua en el tiempo exhibieron una forma exponencial asintótica, y la higroscopicidad se asoció al valor de humedad alcanzado en el equilibrio.



**Figura IV.3-30.** Cinética de adsorción de vapor de agua a 20°C de frambuesas secadas por corriente de aire: C (●), IH/IS (■), AC (■), B (▲) y BAC (◆). Secado IH (a), secado IS (b).

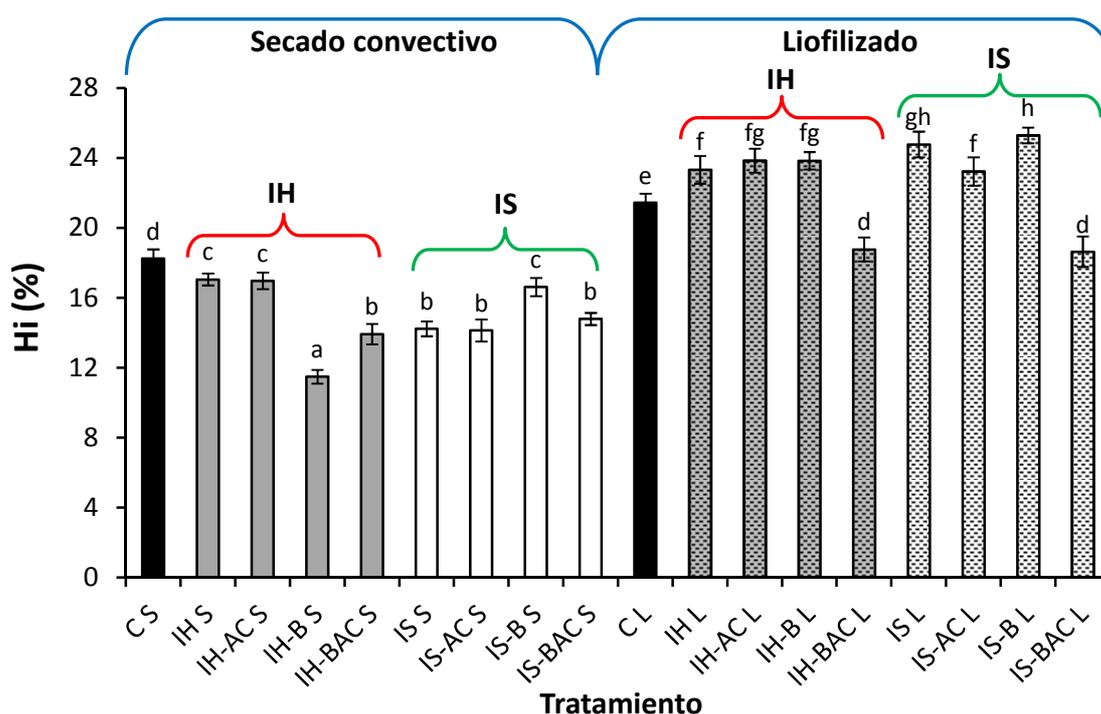


**Figura IV.3-31.** Cinética de adsorción de vapor de agua a 20°C de frambuesas liofilizadas: C (●), IH/IS (■), AC (■), B (▲) y BAC (◆). Liofilizado IH (a), liofilizado IS (b).

La **Figura IV.3-32** muestra los resultados de los valores medios de higroscopicidad ( $H_i$ , %) obtenidos cuando las muestras alcanzaron el estado estacionario. De acuerdo al ANOVA realizado, se encontró interacción entre los tres factores estudiados, “aditivo”, “tipo de infusión” y “tipo de secado” ( $F_{3,18}=54,7$ ;  $p<0,000001$ ).

En general, las muestras liofilizadas resultaron más higroscópicas que las muestras secadas por corriente de aire (**Figura IV.3-32**). Realizando una comparación entre las muestras control y las pretratadas, para el caso de las muestras secadas por corriente de aire se observa que todas las muestras presentan menor higroscopicidad que el control, excepto la IH S. Este comportamiento también se observó en las isotermas de sorción de agua

(sección IV.3.5), donde las muestras IH S presentaron una isoterma similar a su respectivo control. En cambio, para el caso de las muestras liofilizadas (Figura IV.3-31) se observó que las muestras pretratadas presentaron menor adsorción de agua que su control (CL) hasta alcanzar un contenido de agua  $\approx 18\%$ . Luego de este punto, las muestras pretratadas comenzaron a tener valores de humedad mayores. Este comportamiento también coincide con la isoterma de sorción de agua correspondiente a esa condición (sección IV-3.5), donde las muestras control adsorbieron más agua hasta una actividad de agua de  $\approx 0,7$ . A valores mayores de dicha  $a_w$  las curvas control mostraron una tendencia hacia una menor sorción de agua que el resto de las muestras, comportamiento característico de productos con alto contenido de azúcar (Telis y Sobral, 2001; Falade y Aworh, 2004; Moraga y col, 2004; Mrad y col., 2013). Sólo se diferenciaron las muestras IH-BAC L e IS-BAC L por presentar menor higroscopicidad que CL durante toda la cinética y un comportamiento muy similar al control secado por corriente de aire.



**Figura IV.3-32.** Valores medios de higroscopicidad ( $H_i$ ) de las diferentes infusiones (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC, IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC) sometidas a procesos de deshidratación por liofilización (L) y secado con aire caliente (S). En cada barra, las medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ( $p > 0,05$ )

Con respecto al efecto del tipo de infusión, no se observó efecto en la higroscopicidad. Tanto las muestras con infusión húmeda como con infusión seca

presentaron un comportamiento similar para un mismo tipo de secado. Analizando el efecto de los aditivos agregados, se observó efecto de la combinación de ambos aditivos (BAC) sólo en las muestras liofilizadas, ya que tanto IS-BAC L como IH-BAC L, fueron las que presentaron menor higroscopicidad. Pero este comportamiento no se observó en las muestras secadas por corriente de aire.

Otro aspecto a analizar es el tiempo que tardan las muestras en alcanzar el equilibrio. Las frambuesas liofilizadas mostraron en general una mayor velocidad inicial de sorción de agua. En particular las muestras CL alcanzaron un 34% de la capacidad total de ganancia de vapor de agua luego del primer día de estar expuestas en un ambiente del 75% HR, mientras que las muestras CS el primer día alcanzaron un 16%, este comportamiento es también resultado de la mayor porosidad de la muestra control liofilizada. Además, los valores de  $H_i$  (%) se alcanzaron en tiempos relativamente largos de exposición de las muestras en un ambiente del 75% HR, aproximadamente 40 días para las muestras secadas y 70 días para las liofilizadas. La mayor cantidad de días registrados en las frambuesas liofilizadas se debió a la mayor higroscopicidad alcanzada en estas muestras. Sin embargo, para alcanzar el valor de  $H_i$  (%) de las frambuesas secadas por corriente de aire (11 – 18%) las frambuesas liofilizadas tardaron 10 días menos que las secadas. Por otro lado, todas las muestras alcanzaron un 50% de la capacidad total de ganancia de vapor de agua en un período de exposición de aproximadamente 10 días.

En cuanto a la estabilidad física de las frambuesas, se debe tener en cuenta que en todos los casos se trata de muestras en estado sobreenfriado, cuyos valores iniciales de  $T_g$  (a una  $a_w = 0,33$ ) oscilan entre -7 y 4°C. Por lo tanto, al quedar expuestas a una atmósfera húmeda (75 % H.R.), los valores de  $T_g$  disminuirán con el consecuente riesgo de ocurrencia de cambios físicos como pegajosidad, ablandamiento y colapso. Se han realizado numerosos estudios acerca del efecto de la temperatura de transición vítrea sobre los cambios físicos de los materiales, sin embargo, en su mayoría se realizaron sobre sistemas modelo conteniendo azúcares (Roos y Karel, 1991; Levi y Karel, 1995; Bonelli y col., 1997). En estos casos, se observó que los cambios físicos se empiezan a manifestar cuando la diferencia entre la temperatura de almacenamiento ( $T$ ) y la  $T_g$  es mayor que 20°C. Sin embargo, en matrices vegetales, que poseen biopolímeros que limitan la ocurrencia de cambios estructurales, se observó que por ejemplo en cuanto al encogimiento, éste se presentó a valores de  $(T - T_g)$

mayores que 50°C en muestras de manzana, pera, melón y frutilla liofilizadas (Agudelo y col., 2014). En el caso de las frambuesas, se observó un deterioro físico notable al cabo de la rehidratación a 75% HR, lo cual se condice con los bajos valores de  $T_g$  (-60°C y -72°C) (**sección IV.3.6**). Sin embargo, analizando las curvas de adsorción de vapor de agua (**Figuras IV.3-30 y 31**) y las curvas de  $T_g$  versus contenido de agua (**Figuras IV.3-25**), se observó que el tiempo requerido para alcanzar una humedad que se corresponda con valores de  $(T-T_g) = 50^\circ\text{C}$  fue mayor a los 12 días en todos los casos. Estos resultados indicarían que si los productos quedaran expuestos a una atmósfera húmeda por períodos cortos de tiempo no se presentarían cambios físicos desfavorables durante el almacenamiento. Además, si se realizara el almacenamiento en envases adecuados, el estado físico de las frambuesas deshidratadas no se vería alterado por tiempos prolongados.

#### IV.3.10. ANÁLISIS SENSORIAL

En esta sección se analiza un estudio sensorial realizado con consumidores sobre un grupo de muestras seleccionadas: control (C) y pretratadas por IS, IS-AC e IS-BAC secadas por corriente de aire y liofilizadas. La elección de las muestras se basó en los resultados obtenidos en el contenido de compuestos bioactivos y capacidad antioxidante (**sección IV.3.2**) y en la evaluación del color (**sección IV.3.3**), observándose que, en general, las infusiones secas fueron las que presentaron las mejores características.

##### *Test de Campo con Consumidores*

Se realizó un test de campo con consumidores con el objeto de evaluar la aceptación global (o preferencia global) y algunas características de las frambuesas procesadas por los diferentes métodos.

Cada categoría de la escala hedónica balanceada de 9 puntos utilizada en la evaluación de la preferencia global, fue convertida a una puntuación entre 1 y 9, desde 1: “me disgusta extremadamente” a 9: “me gusta extremadamente”. Los estadísticos descriptivos de la distribución de resultados obtenidos para preferencia global se presentan en la **Tabla IV.3-12**. De acuerdo al ANOVA realizado sobre dicha variable en las frambuesas

secadas por corriente de aire ( $F_{2,4} = 17,4$ ;  $p < 0,0001$ ) se observó que la frambuesa control (CS) registró un promedio significativamente menor de preferencia global ( $p < 0,05$ ); 4,85, valor que corresponde a la categoría “ni me gusta ni me disgusta” (Tabla IV.3-12a). Además, si bien todas las muestras pretratadas secadas por corriente de aire registraron valores estadísticamente iguales, las frambuesas IS S presentaron un promedio levemente mayor de preferencia global, correspondiente a la categoría “me gusta” en la escala de nueve puntos. Con respecto a las frambuesas liofilizadas ( $F_{2,4} = 3,75$ ;  $p < 0,001$ ), la muestra IS L fue la que registró un promedio significativamente mayor al resto de las muestras (Tabla IV.3-12b).

**Tabla IV.3-12.** Preferencia Global de las diferentes frambuesas sometidas a deshidratación osmótica, secadas por corriente aire (a) y liofilizadas (b).

(a)

Muestra	Preferencia Global	Rango	Valor mínimo	Valor máximo
CS	$4,8 \pm 1,8^a$	7	2	8
IS S	$7,4 \pm 1,6^b$	8	2	9
IS-AC S	$7 \pm 2^b$	8	2	9
IS-BAC S	$6,9 \pm 1,4^b$	6	4	9

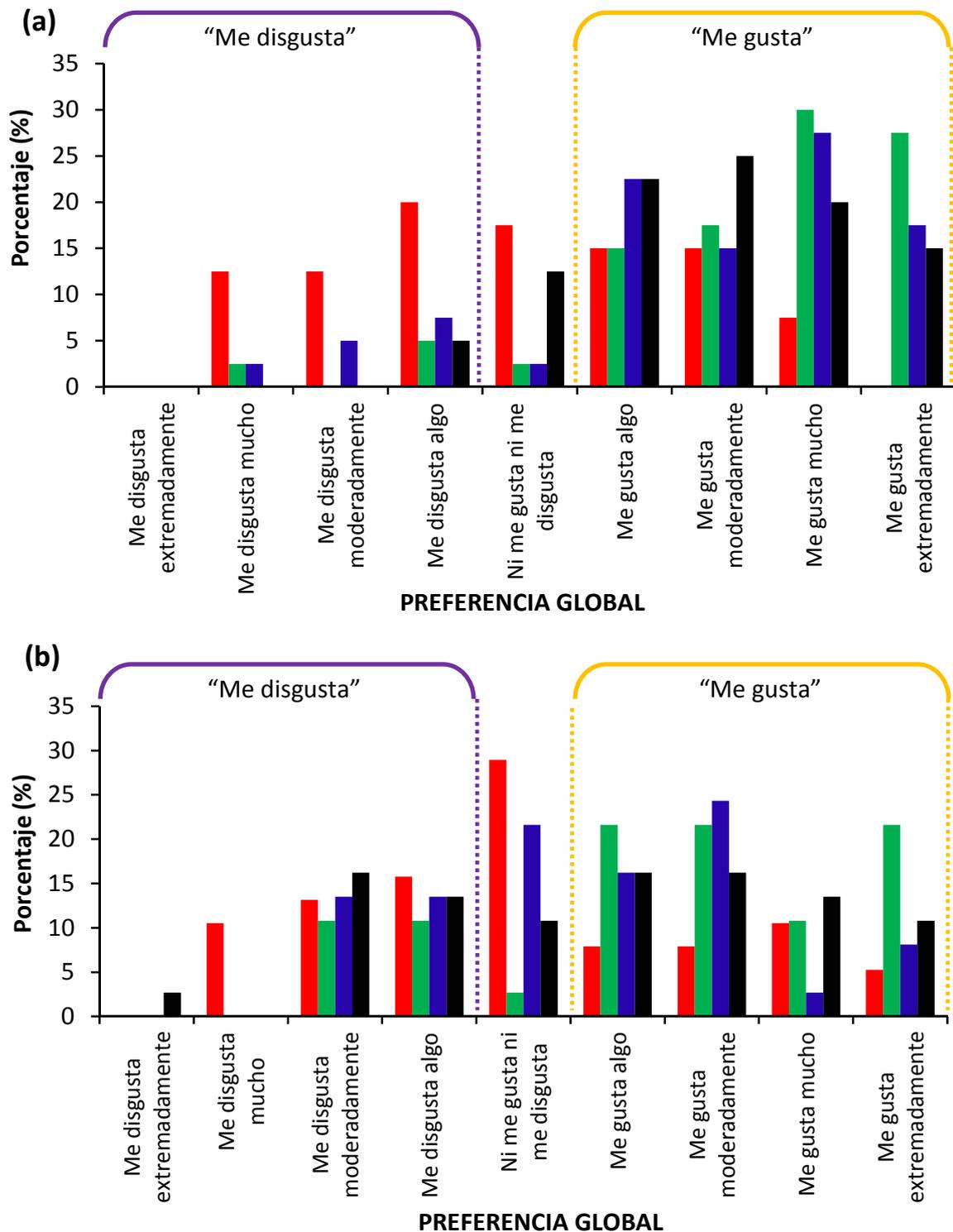
(b)

Muestra	Preferencia Global	Rango	Valor mínimo	Valor máximo
CL	$5,03 \pm 1,98^a$	7	2	8
IS L	$6,5 \pm 1,9^b$	6	3	9
IS-AC L	$5,6 \pm 1,7^a$	6	3	9
IS-BAC L	$6 \pm 2^a$	9	1	9

Medias dentro de columnas con una letra minúscula diferente en el superíndice indica que son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

La Figura IV.3-33 muestra la frecuencia porcentual del puntaje asignado por los consumidores a la preferencia global. Las muestras control registraron el mayor porcentaje en el puntaje comprendido entre 1 y 5. CS y CL presentaron el 62,5% y 68,4% del puntaje asignado a las categorías “me disgusta”, respectivamente. El comportamiento inverso se registró en las frambuesas pretratadas, ya que el mayor porcentaje de respuestas se presentó en las categorías “me gusta”. Con respecto a las muestras pretratadas secadas por corriente de aire, se registraron porcentajes entre 82 y 90%, con los valores de la escala mayores a 5. Mientras que las muestras pretratadas liofilizadas presentaron entre 57 y 76%

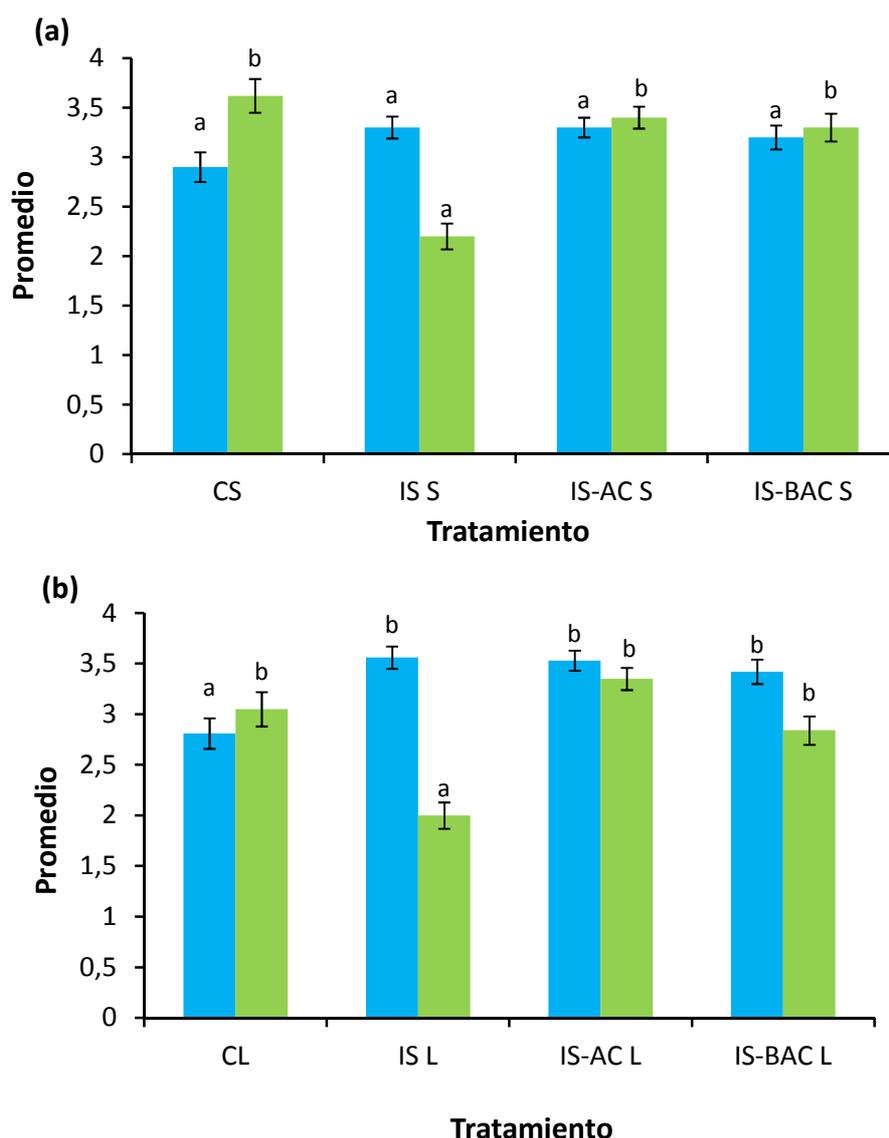
del puntaje en las categorías “me gusta”. Estos resultados indicarían que, en general, hubo una mayor preferencia global en las frambuesas secadas por corriente de aire.



**Figura IV.3-33.** Porcentaje de puntajes asignados por los consumidores para la evaluación de preferencia global de frambuesas secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b) con los siguientes tratamientos: C (■), IS (■), IS-AC (■) y IS-BAC (■).

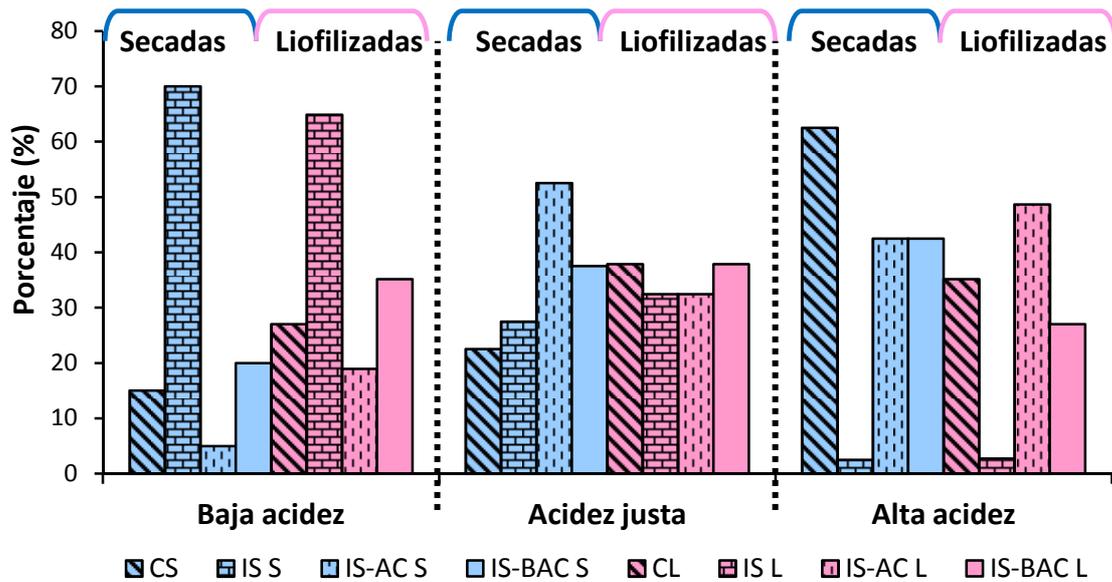
Adicionalmente se evaluaron características específicas de las frambuesas, la acidez y el color (utilizando una escala de punto adecuado de 5 puntos) y también se evaluó la apariencia, la textura y el sabor por medio de una escala hedónica (9 puntos). A través de estas pruebas se buscó determinar las razones que motivaron los resultados de preferencia global y realizar un diagnóstico de los atributos principales de las frambuesas procesadas. En la **Figura IV.3-34** se observan los promedios correspondiente a las frecuencias de puntaje obtenidos para los atributos de color y acidez para las frambuesas secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b). De acuerdo a los resultados obtenidos del ANOVA realizado sobre las muestras secadas por corriente de aire ( $F_{2,4} = 2,14$ ;  $p < 0,09$ ) no se registraron diferencias significativas entre muestras en el color. Estos resultados se condicen con el análisis de diferencia global de color (**sección IV.3.3**), donde se observó que no había diferencias importantes entre CS y las muestras pretratadas secadas en corriente de aire. Con respecto a las muestras liofilizadas, los resultados del ANOVA obtenidos para el color ( $F_{2,4} = 7,61$ ;  $p < 0,0001$ ) mostraron diferencias significativas entre la muestra control (CL) y el resto de las muestras liofilizadas. En este caso, si bien los valores de cambio global de color de CL fueron similares a los de algunas muestras pretratadas (**sección IV.3.3**), la apreciación de los consumidores con respecto a CL fue diferente. Posiblemente el brillo otorgado a las muestras por la presencia de los azúcares cambie la apreciación del consumidor sobre el color.

Los resultados del ANOVA obtenidos para la variable acidez detectaron diferencias significativas tanto para las muestras secadas en corriente de aire ( $F_{2,4} = 28,3$ ;  $p < 0,0001$ ) como para las liofilizadas ( $F_{2,4} = 13,65$ ;  $p < 0,0001$ ). Para ambos tipos de secado la muestra IS fue la que obtuvo el menor promedio de acidez en la escala de aceptabilidad, indicando que fueron las frambuesas con menor acidez percibida por los consumidores. Estos resultados se condicen con los resultados de acidez total analizados previamente (**Tabla IV.3-2**).

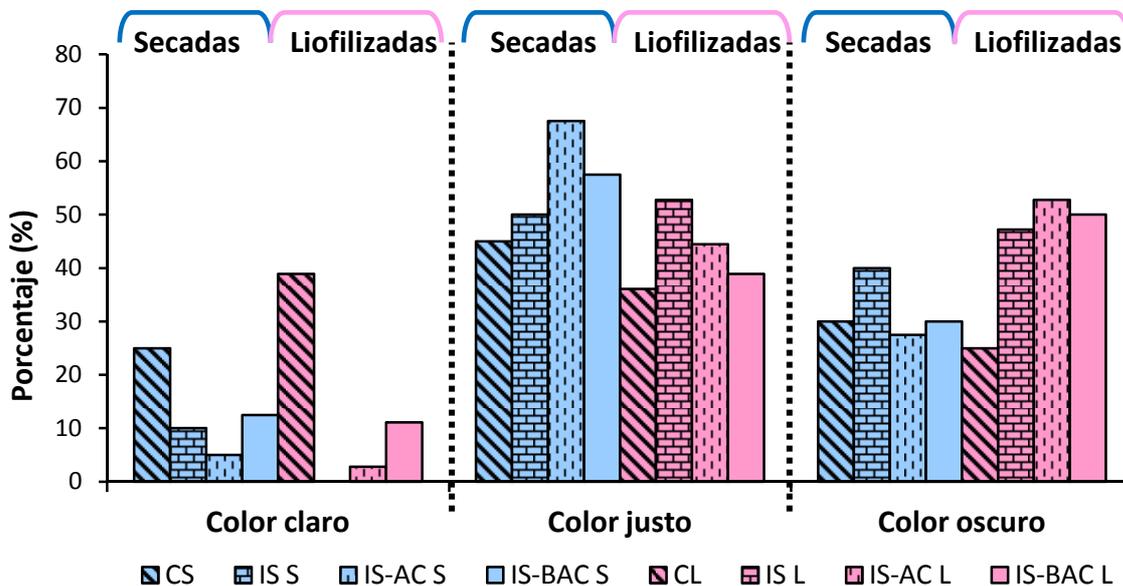


**Figura IV.3-34.** Promedios de aceptabilidad obtenidos para los atributos de color (■) y acidez (■) de las frambuesas secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b).

Las frecuencias porcentuales obtenidas a partir de la prueba de aceptabilidad sensorial, para las categorías de la escala de punto adecuado de los atributos acidez y color se muestran en las **Figuras IV.3-35 y 36** respectivamente. Para el caso de la acidez (**Figura IV.3-35**), se destacan las frambuesas pretratadas sin aditivos agregados, por ser las muestras que obtuvieron el mayor porcentaje de puntos en los valores de la escala correspondientes a “baja acidez”. Por otro lado, las muestras que obtuvieron la mayor cantidad de puntos en el rango de “alta acidez” fueron las frambuesas CS (62,5% del puntaje) y las muestras pretratadas con ácido cítrico agregado, IS-AC S e IS-AC L, que registraron un 42,5% y 48,6% del puntaje, respectivamente.



**Figura IV.3-35.** Porcentaje de puntajes asignados por los consumidores para la evaluación de la acidez de frambuesas secadas por corriente de aire y liofilizadas con los siguientes tratamientos: C, IS, IS-AC e IS-BAC. Se muestran las frecuencias porcentuales obtenidas para las categorías de la escala de punto adecuado: “baja acidez” escala 1 y 2 “acidez justa” escala 3; “alta acidez” escala 4 y 5.



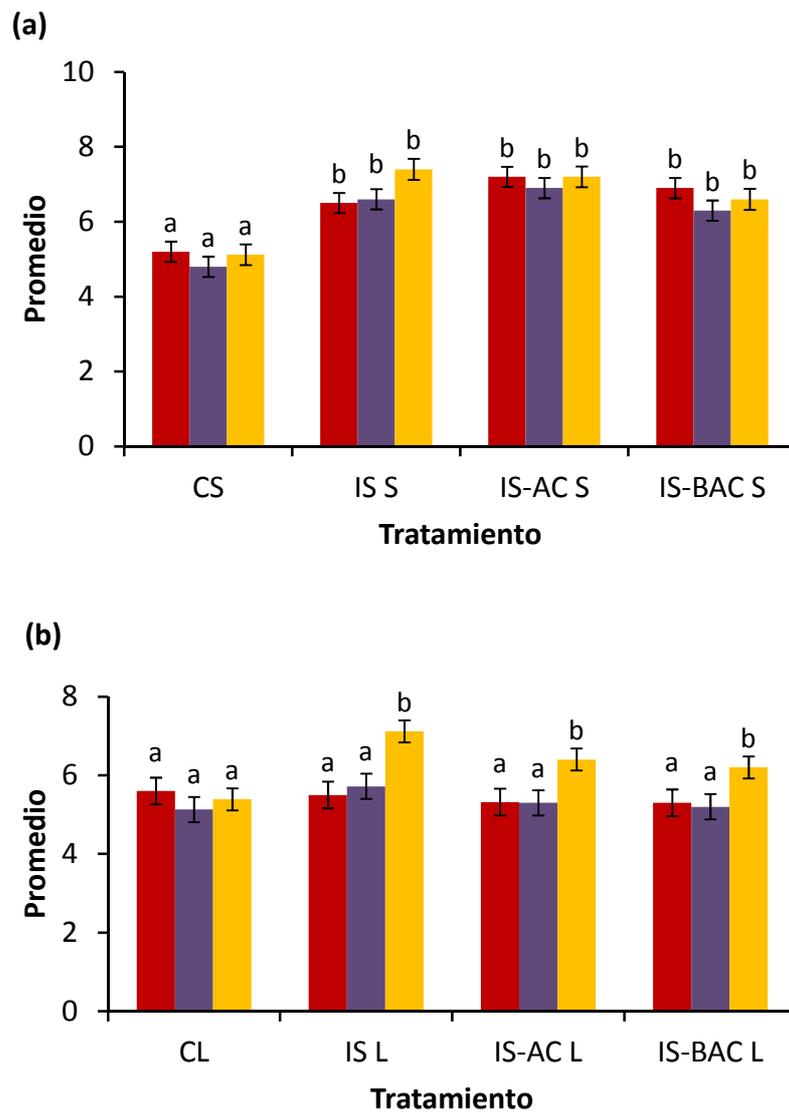
**Figura IV.3-36.** Porcentaje de puntajes asignados por los consumidores para la evaluación del color de frambuesas secadas por corriente de aire y liofilizadas con los siguientes tratamientos: C, IS, IS-AC e IS-BAC. Se muestran las frecuencias porcentuales obtenidas para las categorías de la escala de punto adecuado: “color claro” escala 1 y 2 “color justo” escala 3; “color oscuro” escala 4 y 5.

En la **Figura IV.3-36** se observan los porcentajes obtenidos en la evaluación de color. Se observó que la mayoría de las muestras presentaron el mayor porcentaje de puntos en la

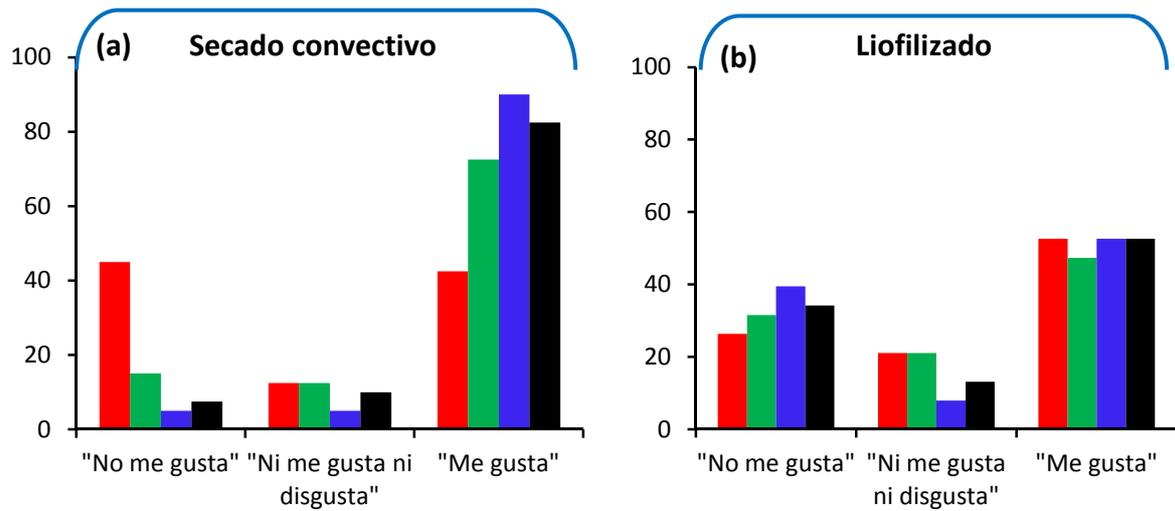
escala correspondiente al “color justo”. Se destacan las frambuesas liofilizadas y con ácido cítrico agregado (IS-AC L e IS-BAC L) por ser las únicas muestras que obtuvieron el mayor porcentaje en la escala correspondiente a “color oscuro”.

En la **Figura IV.3-37** se observan los promedios correspondiente a las frecuencias de puntaje obtenidos para los atributos de apariencia, textura y sabor para las frambuesas secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b). Con respecto a las muestras secadas por corriente de aire (**Figura IV.3-37a**) y de acuerdo a los resultados obtenidos del ANOVA ( $F_{2,4} = 10,99$ ;  $p < 0,0001$  para la apariencia,  $F_{2,4} = 12,41$ ;  $p < 0,0001$  para la textura y  $F_{2,4} = 14,34$ ;  $p < 0,0001$  para el sabor), se distinguió la muestra control (CS) por presentar valores significativamente menores ( $p < 0,05$ ) en los tres atributos. Indicando que las frambuesas CS fueron las muestras secadas por corriente de aire que registraron la menor aceptabilidad en cuanto a apariencia, textura y sabor. Por otro lado, a partir del ANOVA realizado sobre las frambuesas liofilizadas ( $F_{2,4} = 0,18$ ;  $p < 0,9$  para la apariencia,  $F_{2,4} = 0,68$ ;  $p < 0,56$  para la textura y  $F_{2,4} = 4,28$ ;  $p < 0,006$  para el sabor) se obtuvieron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) sólo en el atributo de sabor, siendo la muestra CL la que registró un valor menor (**Figura IV.3-37b**). Por lo tanto, se obtuvo una menor aceptabilidad de CL únicamente en el atributo de sabor.

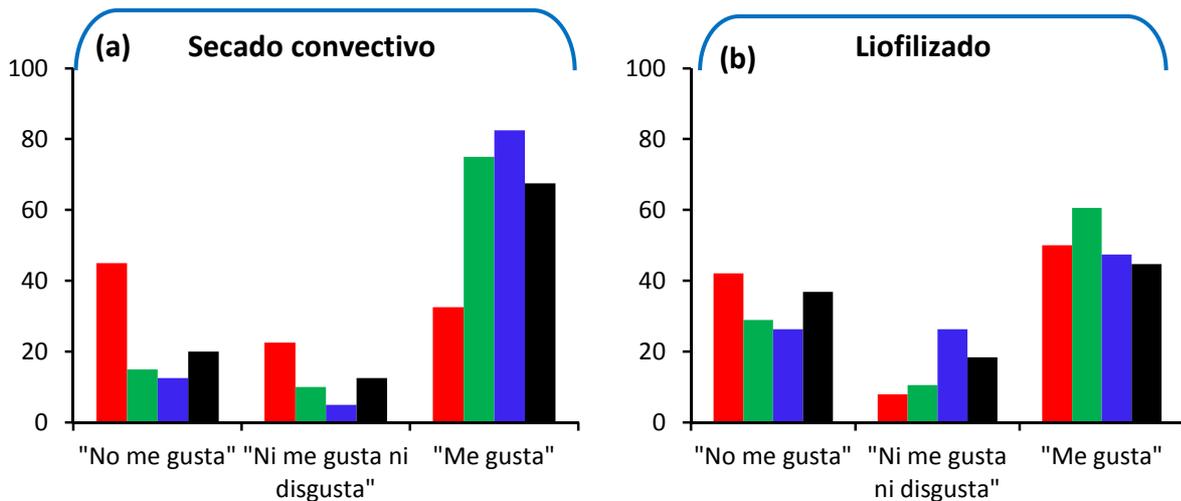
En las **Figuras IV.3-38, 39 y 40** se muestran las frecuencias porcentuales obtenidas a partir de la prueba de aceptabilidad sensorial, para cada categoría de la escala hedónica de los atributos apariencia, textura y sabor, respectivamente. En general se observó que la mayoría de las muestras registraron las mayores frecuencias porcentuales en la escala “me gusta” para los tres atributos. Las frambuesas CS fueron las únicas que registraron un comportamiento diferente, ya que presentaron la mayor frecuencia porcentual en la escala “no me gusta” en apariencia, textura y sabor. Por otro lado, se destacó la muestra IS-AC S por ser la frambuesa que registró la mayor frecuencia porcentual en la escala “me gusta” en los tres atributos evaluados, presentó 90% en apariencia, 85% en textura y 85% en sabor. En cuanto a las frambuesas liofilizadas, la muestra que obtuvo mayor frecuencia porcentual en la escala “me gusta” en los tres atributos fue la muestra IS L, registrando 50%, 60% y 84% en apariencia, textura y sabor, respectivamente. Sin embargo, no se detectaron diferencias significativas en el ANOVA realizado entre estas muestras (IS-AC S e IS L) y el resto de las frambuesas pretratadas secadas y liofilizadas.



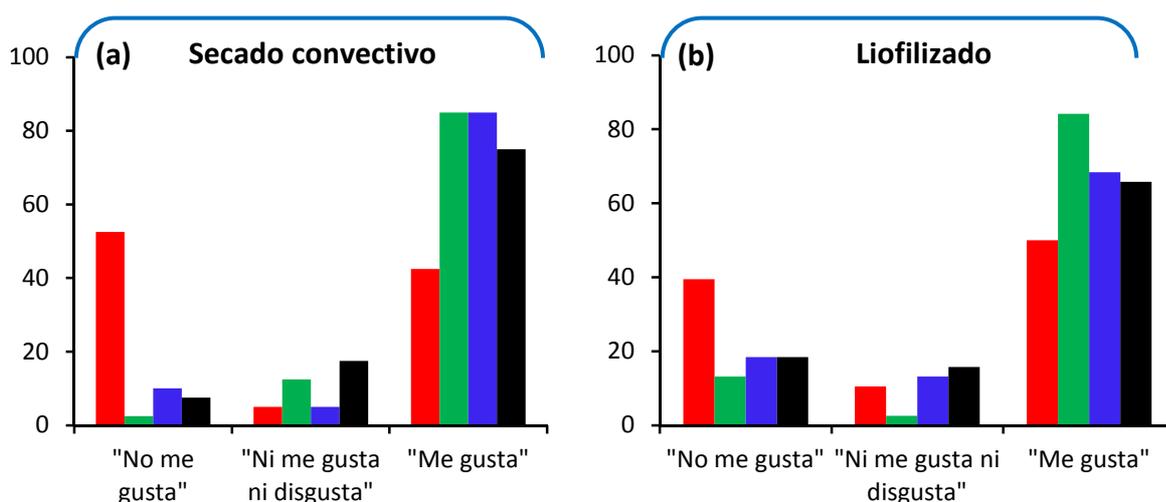
**Figura IV.3-37.** Promedios de aceptabilidad obtenidos para los atributos de apariencia (■), textura (■) y sabor (■) de las frambuesas secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b).



**Figura IV.3-38.** Frecuencias porcentuales obtenidas para el atributo apariencia de la escala hedónica "no me gusta": escala entre 1 – 4; "ni me gusta ni disgusta": escala 5; "me gusta": escala entre 6 – 9, de las frambuesas con los siguientes tratamientos: C (■), IS (■), IS-AC (■) y IS-BAC (■). Secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b).



**Figura IV.3-39.** Frecuencias porcentuales obtenidas para el atributo textura de la escala hedónica "no me gusta": escala entre 1 – 4; "ni me gusta ni disgusta": escala 5; "me gusta": escala entre 6 – 9, de las frambuesas con los siguientes tratamientos: C (■), IS (■), IS-AC (■) y IS-BAC (■). Secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b).



**Figura IV.3-40.** Frecuencias porcentuales obtenidas para el atributo sabor de la escala hedónica “no me gusta”: escala entre 1 – 4; “ni me gusta ni disgusta”: escala 5; “me gusta”: escala entre 6 – 9, de las frambuesas con los siguientes tratamientos: C (■), IS (■), IS-AC (■) y IS-BAC (■). Secadas por corriente de aire (a) y liofilizadas (b).

A partir de los resultados obtenidos, en el caso de las frambuesas secadas por corriente de aire se diferenciaron las muestras control (CS y CL) por presentar menor aceptabilidad en la mayoría de los atributos evaluados. Por otro lado, las frambuesas que se destacaron por presentar mayor aceptabilidad, en el caso de las secadas en corriente de aire fueron las IS AC y en las frambuesas liofilizadas se destacó la muestra IS L.

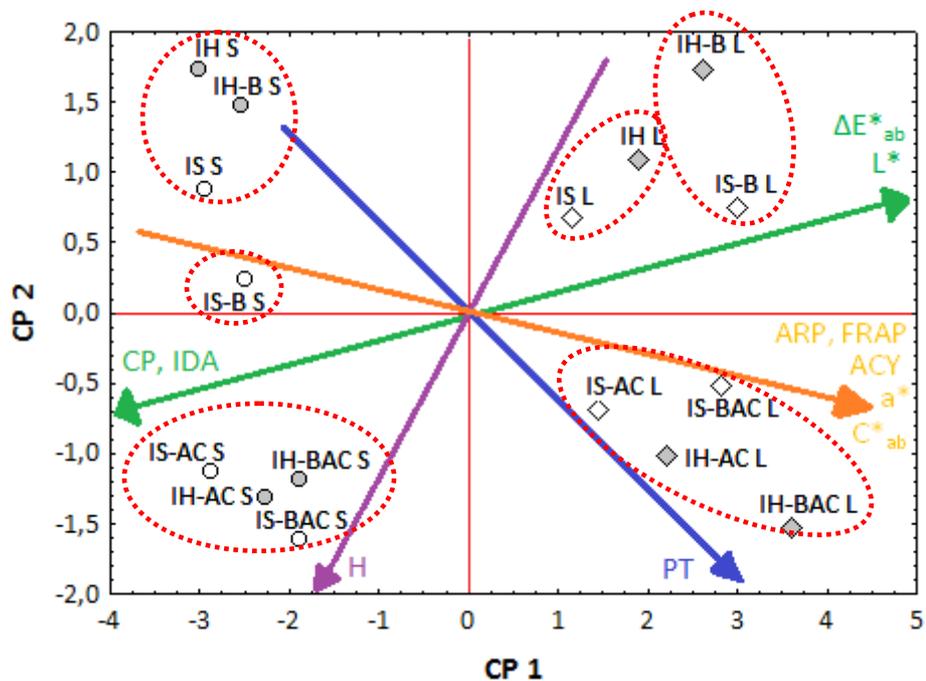
#### IV.3.11. INTEGRACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

##### *Color y compuestos bioactivos*

El análisis de componentes principales (ACP) realizado incluye la información de 11 variables analizadas en las 16 muestras sobre el plano de los componentes principales CP1 y CP2. CP1 explicó el 62,5% de la varianza total del conjunto de datos mientras que el componente CP2 explicó 13%. A partir del gráfico obtenido de CP1 vs CP2 (Figura IV.3-41) y de la matriz de correlaciones obtenida (Tabla VIII.2-1 - ANEXO 2) se pueden realizar distintas observaciones.

En la Figura IV.3-41 se puede visualizar que, por un lado, todas las muestras secadas por corriente de aire están situadas en el lado izquierdo del gráfico, mientras que las liofilizadas se ubican en el lado derecho. En relación con el comportamiento de las muestras

de acuerdo a los aditivos utilizados en las infusiones, las muestras con ácido cítrico se encuentran en la mitad inferior del gráfico y las muestras sin aditivos (IH e IS) o sólo con bisulfito (IH-B e IS-B) se encuentran en la mitad superior del gráfico.



**Figura IV.3-41.** ACP - Gráfico en dos dimensiones basado en los primeros dos componentes (CP1 y CP2) generado a partir de las variables analizadas y los tratamientos estudiados. Infusiones secas: IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC. Infusiones húmedas: IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC. Secadas por corriente de aire (S) y liofilizadas (L). [.....] Agrupamiento de muestras de acuerdo a cluster de distancias euclideas.

La **Figura IV.3-41** también muestra que las variables IDA y CP están situadas en el cuadrante opuesto a las variables ARP, FRAP, ACY y PT, lo que sugiere que las muestras con menor concentración de pigmentos poliméricos y menor índice de degradación son aquellas que presentan un mayor contenido de compuestos bioactivos (>FRAP, >ARP, >ACY, >PT). No resulta sorprendente que las variables colorimétricas  $C^*_{ab}$  y  $a^*$  estén también agrupadas juntas en el cuadrante inferior derecho como resultado de la intensificación de las tonalidades rojas, junto con las muestras liofilizadas y con ácido agregado en sus infusiones, ya que estas muestras son las que registraron los mayores valores de ambos parámetros colorimétricos producto de una mayor intensificación del color rojo como resultado de una mayor presencia de antocianinas monoméricas y copigmentadas. Las variables colorimétricas  $L^*$  y  $\Delta E^*_{ab}$  se encuentran agrupadas en el cuadrante superior derecho, junto

con las muestras liofilizadas sin aditivos o con bisulfito sólo. La mayor correlación observada ( $p < 0,05$ ) entre las variables  $\Delta E^*_{ab}$  y  $L^*$  ( $r = 0,97$ ), indica que en estas muestras los mayores cambios de color global se deben fundamentalmente a cambios en la luminosidad.

Teniendo en cuenta el comportamiento de las diferentes variables sobre el plano de los componentes principales (CP1 y CP2), se puede trazar de manera global sobre el gráfico una nueva variable llamada "calidad" que tendría la misma dirección que las variables ARP, FRAP, ACY, PT,  $C^*_{ab}$  y  $a^*$ . De acuerdo al comportamiento de esta variable, es posible sugerir que, en general, las frambuesas liofilizadas presentan mejores atributos que las secadas por corriente de aire, y que las muestras con ácido cítrico agregado en la infusión tendrían mayor calidad, sobre todo las muestras IS-BAC L e IH-BAC L. De las muestras secadas por corriente de aire también se observa que las de mayor calidad en términos de compuestos bioactivos y color superficial serían las muestras acidificadas tanto mediante infusión seca como mediante infusión húmeda (IH-BAC S e IS-BAC S).

Teniendo en cuenta la apariencia visual del resto de las muestras y la ubicación de las muestras respecto a la variable "calidad", podrían también seleccionarse las muestras liofilizadas sin aditivos o con bisulfito sólo (IH L, IS L e IS-B L).

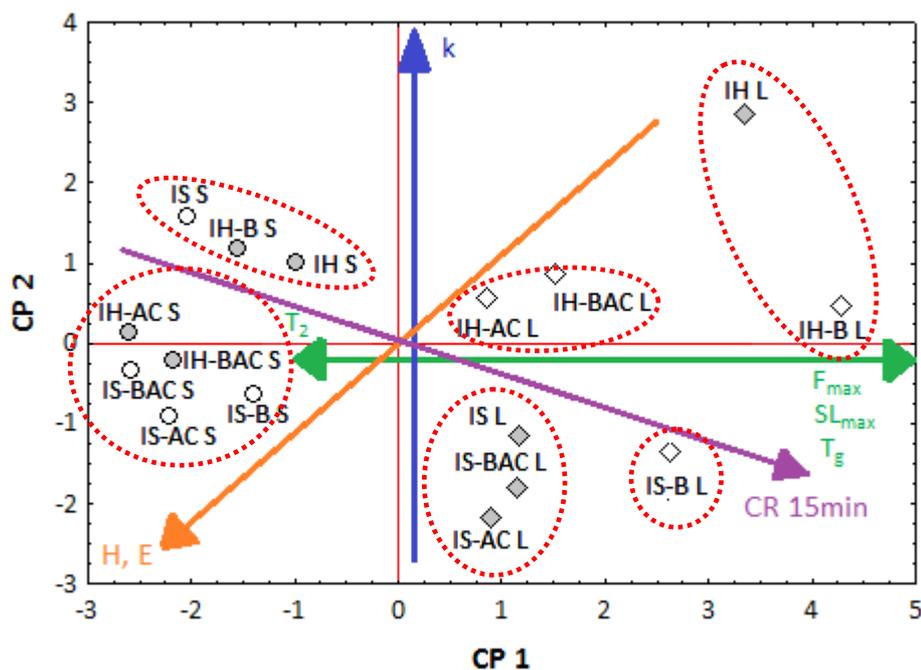
#### *Propiedades físicas y estructurales*

En la **Figura IV.3-42** se presenta el estudio de ACP correspondiente a los distintos parámetros relacionados con propiedades físicas y estructurales, estudiados en los 16 productos de frambuesas deshidratadas. CP1 explicó el 56% de la varianza total del conjunto de datos mientras que el componente CP2 explicó 20%. En primer lugar se puede visualizar que las muestras liofilizadas se encuentran agrupadas del lado derecho del gráfico y las muestras secadas del lado izquierdo, lo cual indica que los factores explican de manera diferente el comportamiento de esas muestras, al menos en cuanto a las variables estudiadas. Para el caso de las frambuesas liofilizadas, las infusiones húmedas se encuentran en el cuadrante superior y las infusiones secas en el inferior. Este agrupamiento entre muestras con distintos tipos de infusión no se observó de forma tan definida en las muestras secadas por corriente de aire.

Puede apreciarse que el comportamiento mecánico de las distintas frutas pretratadas se condice con el comportamiento observado en cuanto a las temperaturas de transición vítrea y a la movilidad molecular de agua y solutos que estas muestras presentaron para una  $a_w = 0,33$ , correspondiente a las condiciones de salida para ambos procesos de deshidratación. Las muestras secadas por corriente de aire fueron las que presentaron menor firmeza y mayor deformabilidad, menor temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y mayor movilidad molecular en comparación con las frambuesas liofilizadas. En concordancia con estas diferencias, la mayor deformabilidad del tejido en muestras secadas se tradujo en un mayor encogimiento durante el proceso. Se verifica que las muestras acidificadas se caracterizaron por tener una mayor tendencia a la deformación y menor firmeza debido fundamentalmente a la mayor humedad de estas muestras. Es sabido que cuando los productos deshidratados poseen un mayor contenido de agua, pierden la propiedad de rigidez, y pasan a tener un comportamiento mecánico más dúctil (Dobraszczyk y Vincent, 1999). Una variable interesante para interpretar las diferencias en las características físicas como la textura es la variable ( $T-T_g$ ), diferencia entre la temperatura de almacenamiento ( $T$ ) y la  $T_g$ . Como se mencionó previamente, el fenómeno de encogimiento se presentó a valores de ( $T-T_g$ ) mayores que  $50^\circ\text{C}$  en muestras de frutas liofilizadas, humidificadas a diferentes humedades relativas (Agudelo y col., 2014). En el caso de las frambuesas, todas las muestras se encontraban en estado sobreenfriado a una  $a_w = 0,33$  (**Figura IV.3-24**). En el caso de las muestras pretratadas, los valores de ( $T-T_g$ ) fueron en promedio  $\approx 23^\circ\text{C}$  y  $32^\circ\text{C}$  para las muestras liofilizadas y secadas en corriente de aire respectivamente. Si bien todas las muestras presentaron una textura gomosa/blanda, las muestras más firmes fueron las liofilizadas, lo cual se condice con valores más bajos de ( $T-T_g$ ). Por otro lado, los valores de  $T_g$  correspondientes a las muestras control fueron los más elevados para cada tipo de secado. Además, el valor de ( $T-T_g$ ) correspondiente a la muestra CL fue el más bajo ( $21^\circ\text{C}$ ), lo cual estaría relacionado con el hecho de que en estas frutas todavía se conservan, al menos en parte, las características de crujencia típicas de un material vítreo.

Se distinguen las muestras liofilizadas con infusión húmeda por presentar una mayor preservación del volumen y la forma, y un tejido más firme y duro que el resto de las muestras pretratadas. En cuanto a la capacidad de rehidratación a los 15 minutos, fue mayor en las muestras liofilizadas. Sin embargo, todas las muestras presentaron una capacidad de

rehidratación final muy disminuida en comparación con las muestras control, tanto secadas como liofilizadas (**sección IV.3.8**). Por otro lado, las muestras liofilizadas también presentaron mayor higroscopicidad que las secadas en corriente de aire (**sección IV.3.9**). En cuanto a las muestras secadas, podría afirmarse que en general todas presentaron similares características mecánicas, de rehidratación y de movilidad molecular por lo que la selección de alguna de estas muestras debiera hacerse en función de las diferencias cromáticas.



**Figura IV.3-42.** ACP - Gráfico en dos dimensiones basado en los primeros dos componentes (CP1 y CP2) generado a partir de las variables analizadas y los tratamientos estudiados. Infusiones secas: IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC. Infusiones húmedas: IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC. Secadas por corriente de aire (S) y liofilizadas (L). [.....] Agrupamiento de muestras de acuerdo a cluster de distancias euclideas.

#### *Atributos sensoriales*

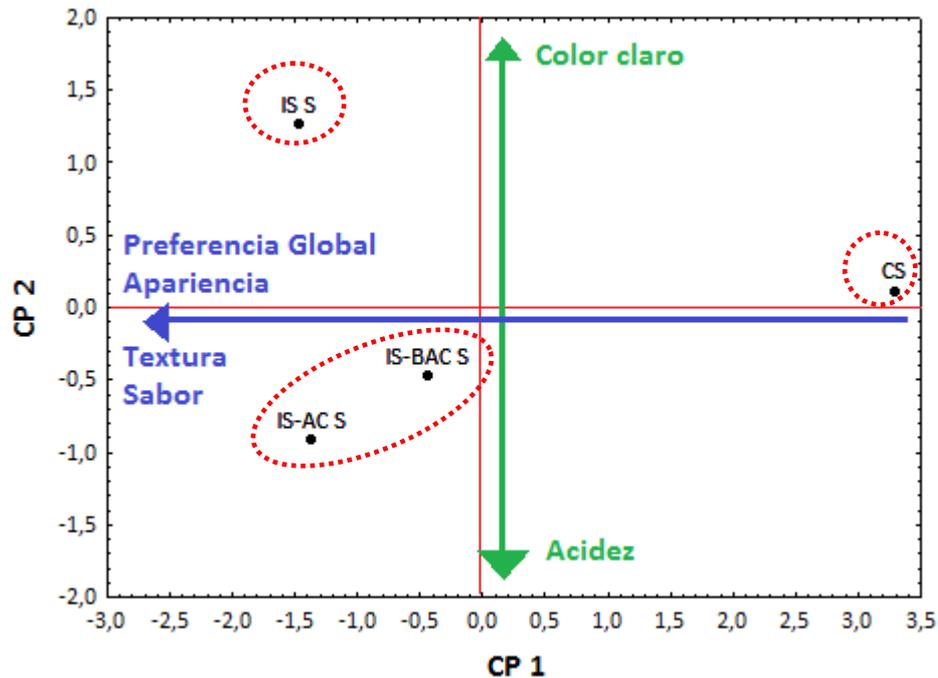
El estudio de ACP incluyó la información de los 6 atributos sensoriales medidos (preferencia global, color, acidez, apariencia, textura y sabor) en las 4 muestras diferentes (C, IS, IS-AC e IS-BAC) secadas por corriente de aire (**Figura IV.3-43**) y liofilizadas (**Figura IV.3-44**). Para el caso de las frambuesas secadas por corriente de aire, el PC1 explicó el 84% de la varianza total del conjunto de datos, mientras que el componente PC2 explicó 15%. En cambio, en el ACP correspondiente a las frambuesas liofilizadas el PC1 explicó el 69% de la

varianza total y el componente PC2 explicó el 28%. A partir de los gráficos obtenidos de PC1 vs PC2 se pueden realizar distintas observaciones. En primer lugar se observó, un agrupamiento bien definido entre las frambuesas IS-AC e IS-BAC, lo que indica una similitud entre ambas muestras a nivel sensorial. En cambio, la muestra control fue la que se presentó más alejada del resto, mientras que la frambuesa IS se ubicó en un nivel intermedio entre ambos agrupamientos. Este comportamiento se registró tanto en las frambuesas secadas por corriente de aire como en las liofilizadas.

Con respecto al análisis de ACP de las frambuesas secadas por corriente de aire, en la **Figura IV.3-43** se puede visualizar que, por un lado, todas las muestras pretratadas están situadas en el lado izquierdo del gráfico, mientras que la frambuesa control (CS) se ubica en el lado derecho. En relación con el comportamiento de las muestras pretratadas de acuerdo al aditivo utilizado, la muestra sin aditivos (IS) se encuentra en el cuadrante superior izquierdo del gráfico, y las muestras con adición de aditivos (IS-AC e IS-BAC) se agruparon en la mitad inferior del gráfico. La figura también muestra que el color y la acidez están situados en dirección opuesta, lo que sugiere que, de acuerdo a los atributos percibidos por los consumidores, las frambuesas más ácidas fueron las que presentaron el color más oscuro. El resto de las variables, preferencia global, apariencia, textura y sabor, se agruparon en el cuadrante de la izquierda junto con las frambuesas pretratadas. A partir de estos resultados, se destacaron las frambuesas IS S e IS-AC S por ser las que presentaron mayor preferencia global, textura, sabor y apariencia. Con respecto a la acidez, las muestras más ácidas fueron las que tenían ácido cítrico agregado (IS-AC e IS-BAC). Por otro lado, se destacó la frambuesa control (CS) por presentar la menor aceptabilidad a nivel sensorial, lo que se refleja claramente en la **Figura IV.3-43**.

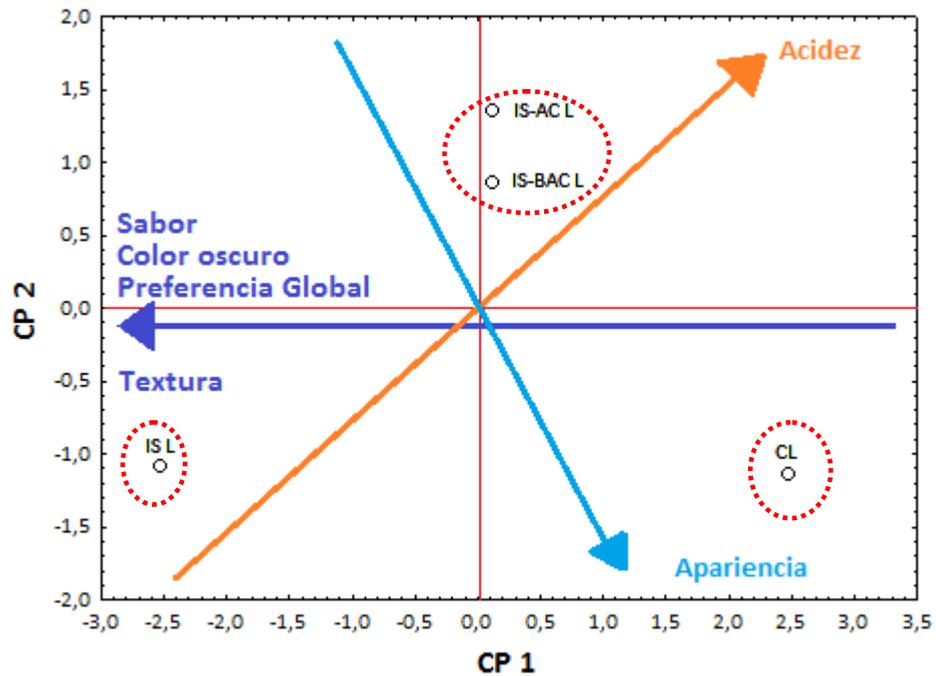
En cuanto a las frambuesas liofilizadas, en la **Figura IV.3-44** se puede visualizar que las muestras pretratadas con ácido cítrico están situadas en la mitad superior del gráfico, junto con la variable acidez. La frambuesa control (CL) se observa alejada del resto en el cuadrante inferior derecho. Con respecto a los atributos sensoriales estudiados, se observó que las variables preferencia global, textura, color y sabor están situadas en la misma dirección, lo que sugiere que los consumidores asociaron la preferencia global de las muestras con la mejor textura, sabor y color. A partir de estos resultados, se destaca entonces la frambuesa

IS L por presentar los mejores atributos sensoriales y, en oposición, en la muestra control (CL) la apariencia fue el único atributo favorable que se presentó.



**Figura IV.3-43.** ACP - Gráfico en dos dimensiones basado en los primeros dos componentes (PC1 y PC2) generado a partir de las frambuesas secadas por corriente de aire (C, IS, IS-AC, IS-BAC) y los atributos sensoriales analizados. [...] Agrupamiento de muestras de acuerdo a cluster de distancias euclideas.

Teniendo en cuenta el comportamiento analizado de los diferentes atributos sensoriales y de las muestras sobre el plano de los componentes principales (PC1 y PC2) en ambos tipos de deshidratación, se destacaron las frambuesas IS S, IS-AC S e IS L por ser las que presentaron la mayor preferencia global, mejor textura y sabor. En oposición, las muestras control, tanto secadas por corriente de aire como liofilizadas, registraron la menor preferencia global, textura y sabor.



**Figura IV.3-44.** ACP - Gráfico en dos dimensiones basado en los primeros dos componentes (PC1 y PC2) generado a partir de las frambuesas liofilizadas (C, IS, IS-AC, IS-BAC) y los atributos sensoriales analizados. [.....] Agrupamiento de muestras de acuerdo a cluster de distancias euclídeas.

# **V. CONCLUSIONES**

## V. CONCLUSIONES

### FRAMBUESAS PROCESADAS MEDIANTE PROCESOS DE INFUSIÓN

1. La técnica de infusión con azúcares permitió obtener productos de humedad intermedia en base a frambuesas muy similares a algunos productos comerciales como frutas enlatadas o en conserva, pero de mejor calidad en términos de color, de compuestos bioactivos y de características de frescura. En este sentido, el mejor tratamiento para las frambuesas osmotizadas sería el IS-BAC, que incluye una infusión seca con sacarosa y la adición de ácido cítrico y bisulfito de sodio. La incorporación de ácido como ingrediente pudo proporcionar una ventaja, ya que el aumento de la acidez en las frutas y jarabes compensó el aumento del dulzor debido a los azúcares añadidos.
2. El enriquecimiento de todos los jarabes obtenidos a partir de los procesos de infusión en polifenoles y antocianinas así como su potencial osmótico remanente permitiría la reutilización de los mismos, no sólo como soluciones osmóticas en procesos posteriores, sino también como ingredientes naturales para adicionar valor en términos de color y compuestos bioactivos.
3. Las frambuesas obtenidas mediante procesos de infusión con azúcares pueden ser almacenadas en refrigeración para ser consumidas como tal o utilizadas como ingredientes para la elaboración de otros alimentos como productos de repostería, panadería y confitería.

### FRAMBUESAS PROCESADAS MEDIANTE PROCESOS COMBINADOS DE INFUSIÓN Y DESHIDRATACIÓN

1. Las técnicas de secado en corriente de aire y liofilización permitieron obtener productos deshidratados de baja  $a_w$  con y sin la aplicación de tratamientos de infusión con azúcares. En el mercado argentino no se encuentran disponibles productos a partir de frambuesas de las características de los generados en este trabajo. Se trata de frutas de una apariencia general agradable en cuanto a forma y color, y poseen una textura similar a la

- de otras frutas deshidratadas como uvas, duraznos, etc. Además poseen una baja  $a_w$ , lo cual les confiere estabilidad microbiológica.
2. Las muestras deshidratadas obtenidas sin la aplicación de pretratamientos (CS y CL) mostraron la máxima retención de compuestos bioactivos. Sin embargo, registraron la menor aceptabilidad sensorial en cuanto a preferencia global, textura y sabor en comparación con las muestras pretratadas. Por lo tanto, la aplicación de los tratamientos de infusión se presenta como una alternativa interesante para el desarrollo de productos a partir de frambuesa que tengan características sensoriales de buena aceptación.
  3. La aplicación de IS-BAC e IH-BAC permitió optimizar la calidad de la frambuesa deshidratada desde el punto de vista del color y de compuestos bioactivos, sobre todo en muestras liofilizadas. Sin embargo, en el análisis sensorial realizado sobre consumidores, la aceptación sensorial de estas muestras no fue tan elevada como la observada para las frutas deshidratadas que no tenían aditivos agregados (IS-L e IS-S), sugiriendo que se podrían ajustar las concentraciones de los aditivos para lograr conservar las propiedades de calidad de las muestras y al mismo tiempo generar productos con características sensoriales adecuadas.
  4. En cuanto a la estabilidad de las muestras, la velocidad de adsorción de agua en una atmósfera de 75 %HR no fue muy elevada, sugiriendo que los productos serían bastante resistentes a los cambios físicos deteriorativos si no permanecen por tiempos prolongados almacenados fuera de su envase. Además, si se realizara el almacenamiento en envases adecuados, el estado físico de las frambuesas deshidratadas no se vería alterado por tiempos prolongados.
  5. Las posibles aplicaciones de las frambuesas incluyen, por ejemplo, su uso como ingredientes en un mix de cereales. Todas las frutas pretratadas, mostraron una baja capacidad de rehidratación a tiempos cortos, sugiriendo que si estos productos se mezclan con un líquido como leche o jugo, podrán conservar las características de textura en el tiempo esperado de consumo de este tipo de alimento. Otra posible aplicación sería su uso como un producto más similar a la fruta fresca. En este caso, se requiere que la

fruta se rehidrate rápidamente y alcance valores de humedad similares a los de la fruta original. Para ello, la muestra sin pretratamiento liofilizada (CL) sería la más adecuada.

6. Además, estos productos se podrían consumir directamente como snacks. En este caso, se podrían utilizar las frutas con pretratamiento IS-L e IS-S, que fueron las que tuvieron mayor aceptabilidad por parte de los consumidores. Cabe destacar, que si bien las frambuesas pretratadas poseen un alto contenido de azúcares, el aporte de compuestos bioactivos es interesante como para considerar estos productos como una buena alternativa al consumo de golosinas. Por otro lado permitirían reducir el consumo de otros snacks de elevado valor calórico como papas fritas, galletitas, etc., que no proveen un aporte nutricional valioso.

#### CONCLUSIONES GENERALES

1. Los resultados obtenidos resultan útiles en la selección de la tecnología de procesamiento más adecuada para la obtención de frambuesas procesadas de alta calidad para consumo directo o para la incorporación a alimentos compuestos, así como también en la determinación de las condiciones de almacenamiento en la que los cambios indeseables en el color y la textura son evitados.
2. El enfoque metodológico llevado a cabo para el estudio de color permitió concluir que la evaluación de este parámetro de calidad en las frambuesas procesadas debe hacerse no sólo a través de mediciones colorimétricas y del contenido de antocianinas monoméricas, como se realiza en la mayoría de los estudios sobre berries y cherries. Los estudios deben ir acompañados de la determinación de otros parámetros, como el índice de degradación de antocianinas y el color polimérico, con el fin de analizar más profundamente el desarrollo de pigmentos pardos y la degradación de pigmentos rojos, dos aspectos de gran impacto en la calidad del color.
3. Debido a los numerosos y complejos mecanismos mediante los cuales los compuestos bioactivos se degradan o se pierden durante los tratamientos de infusión de azúcar, es necesario que los futuros estudios se centren en la búsqueda de nuevas combinaciones

de factores de conservación que permitan una mayor retención de los compuestos bioactivos.

# **VI. NOMENCLATURA**

---

## VI. NOMENCLATURA

### TRATAMIENTOS:

IH = Infusión húmeda

IH-AC = Infusión húmeda con ácido cítrico

IH-B = Infusión húmeda con bisulfito de sodio

IH-BAC = Infusión húmeda con bisulfito de sodio y ácido cítrico

IS = Infusión seca

IS-AC = Infusión seca con ácido cítrico

IS-B = Infusión seca con bisulfito de sodio

IS-BAC = Infusión seca con bisulfito de sodio y ácido cítrico

C = Control

J = Jarabe obtenido finalizado el proceso de infusión

DO = Deshidratación osmótica

S = Secado convectivo

L = Liofilización

### DETERMINACIONES FISICOQUÍMICAS:

$a_w$  = actividad acuosa

H = humedad

V = Volumen

Brix = sólidos solubles refractométricos

AT = acidez total

AZT = azúcares totales

AZR = azúcares reductores

k = factor de forma de Heywood

E = encogimiento

$\rho_a$  = densidad aparente

$\Delta M$  = pérdida de peso

$\Delta M_{SS}$  = ganancia de sólidos

$\Delta M_W$  = pérdida de agua

$L^*$  = luminosidad

$a^*$  = cromaticidad sobre un eje que va del verde (-) al rojo (+)

$b^*$  = cromaticidad sobre un eje que va del azul (-) al amarillo (+)

$C^*_{ab}$  = croma

$h_{ab}$  = ángulo de tono

$\Delta E^*_{ab}$  = cambio global de color

PT = polifenoles totales

ACY = antocianinas monoméricas

ARP = actividad antirradicalaria

FRAP = poder reductor del  $Fe^{+2}$

IDA = índice de degradación de antocianinas

CP = color polimérico

$F_{max}$  = fuerza máxima

$\Delta F_{max}$  = distancia correspondiente a la fuerza máxima

W = trabajo

$SL_{max}$  = pendiente máxima

CR = capacidad de rehidratación

Hi = higroscopicidad

$T_g$  = temperatura de transición vítrea

$\Delta C_p$  = variación de la capacidad calorífica específica.

$T_2$  = tiempo de relajación

DS = desviación standard

## **VII. BIBLIOGRAFÍA**

## VII. BIBLIOGRAFÍA

- Abers, J.E.; Wrolstad, R.E. (1979). Causative factors of color deterioration in strawberry preserves during processing and storage. *Journal of Food Science*, 44: 75 - 78.
- Abraão, A.S.; Lemos, A.M.; Vilela, A.; Sousa, J.M.; Nunes, F.M. (2013). Influence of osmotic dehydration process parameters on the quality of candied pumpkins. *Food and bioproducts processing*, 91: 481–494.
- Aguado Alonso, J.; Calles Martin, J.A.; Cañizares, P.; López Perez, B.; Santos López, A.; Serrano Granados, D.P. (2002). Operaciones de conservación de alimentos. *Ingeniería de la Industria Alimentaria*, 3. Editorial Síntesis.
- Agudelo-Laverde, L.M.; Schebor, C.; Buera, P. (2014). Proton mobility for the description of dynamic aspects of freeze-dried fruits. *Journal of Food Engineering*, 125: 44–50.
- Agudelo-Laverde, M. (2012). Interacciones agua-sólido en frutas liofilizadas y sus consecuencias sobre aspectos estructurales, atributos cromáticos y distribución espacial de la luz. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires.
- Aguilera, J. M.; Chiralt, A.; Fito, P. (2003). Food dehydration and product structure. *Trends in Food Science and Technology*, 14: 432–437.
- Aguilera, J. M.; Stanley, D.W. (1990). *Microstructural principles of food processing and engineering*. London, Elsevier applied Science.
- Alonso, J.; Canet, W.; Rodríguez, T. (1994). Mechanical assessment of texture of sweet cherries: Effects of freezing. *Journal Sci Food Agric*, 66: 1-7.
- Alvarez, M.D.; Canet, W. (1998). Rheological characterization of fresh and cooked potato tissues (cv. Monalisa). *Zeitschrift fur Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 207: 55-65.
- Alzamora, S. M.; Salvatori, D. M. (2006). Minimal processing foods. En *Handbook of Food Technology and Food Engineering*; Taylor & Francis Books; CRC Press: Boca Raton, USA; 118/1 – 118/16.
- Alzamora, S. M.; Tapia, M. S.; Welti-Chanes, J. (1993). Application of combined methods technology in minimally process fruits. *Food Research International*, 26: 125–130.
- Alzamora, S.M.; Fito, P.; López-Malo, A.; Tapia, M.S; Efrén P.A. (2000). Minimally Processed Fruits Using Vacuum Impregnation, Natural Antimicrobial Addition, and/or High Pressure

- Techniques. In Handbook of Minimally Processed Fruits and Vegetables; Alzamora S.M., Tapia, M.S., López-Malo, A., Eds.; An Aspen Publication: Maryland; 293-315.
- Alzamora, S.M.; Gerchenson, L.N.; Vidales, S.L.; Nieto, A.B. (1996). Structural changes in the minimal of fruits: some effects of blanching and sugar impregnation. En: Food Engineering 2000. P.Fito E. Ortega –Rodriguez y G.V. Barbose –Canovas (Eds) NY: Chapman and Hall. 117 - 139.
- Amakura, Y.; Umino, Y.; Tsuji, S.; Tonogai, Y. (2000). Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolics content in berries. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 6292–6297.
- Anese, M.; Manzocco, L.; Nicolo, M.C.; Lericci, C.R. (1999). Antioxidant properties of tomato juice as affected by heating. Journal of the Science of Food and Agriculture, 79: 750–754.
- Anthony, S.M.; Han, I.Y.; Riech, J.R.; Dawson, P.L. (2000). Antioxidative effect of Maillard reaction products formed from honey at different reaction times. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 3985–3989.
- Anttonen, M.J.; Karjalainen, R.O. (2005). Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. Journal Food Comp. Anal., 18: 759 - 769.
- Araya-Farías, M.; Ratti C. (2009). Dehydration of Foods: General Concepts. En Advances in Food Dehydration. C. Ratti (Ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Arevalo-Pinedo, A.; Giraldo-Zuniga, A.D.; Dos Santos, F.L.; Arevalo, D.S.Z.; Arevalo, P.R. (2004). Sorption isotherms experimental data and mathematical models for murici pulp (*Byrsonima sericea*). In: Silva M., Rocha S. (eds): Drying 2004, Proceedings 14 th Drying Symposium (IDS 2004). Sao Paulo, Brazil, A: 634–639.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1990). Official Methods of Analysis, 15th ed.; Association of Official Analytical Chemists, Inc.; Virginia.
- Astigarraga-Urquiza, J.; Astigarraga-Aguirre, J. (1995). Hornos de alta frecuencia y microondas. Teoría, cálculo y aplicaciones. Mc Graw-Hill.
- Ayranci, E.; Ayranci, G.; Dogantan, Z. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricots, fig and raisin at 20°C and 36°C. Journal of Food Science, 55: 1591–1594.
- Azuara, E.; Beristai, C.I. (2002). Osmotic dehydration of apples by immersion in concentrated sucrose/ maltodextrin solutions. Journal of Food Processing Preservation, 26: 295-306.

- Azuara, E.; Flores, E.; Beristain, C. (2009). Water Diffusion and Concentration Profiles During Osmodehydration and Storage of Apple Tissue. *Food and Bioprocess Technology*, 2 (4): 361–367.
- Bakker, J.; Bridle, P. (1992). Strawberry juice color: the effect of sulfur dioxide and EDTA on the stability of anthocyanins. *Journal Science of Food Agric*, 60: 477-481.
- Balogh, E.; Hegedüs, A.; Stefanovits-Bányai, E. (2010). Application of and correlation among antioxidant and antiradical assays for characterizing antioxidant capacity of berries. *Scientia Horticulturae*, 125: 332–336.
- Barrett, A. H.; Rosenberg, S.; Ross, E. W. (1994). Fracture intensity distributions during compression of puffed corn meal extrudates: Method for quantifying fracturability. *Journal of Food Science*, 59(3): 617–620.
- Beekwilder, J.; Jonker, H.; Meesters, P.; Hall, R. D.; VanderMeer, I. M.; RicdeVos, C. H. (2005). Antioxidants in raspberry: On-line analysis links antioxidant activity to a diversity of individual metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (9): 3313–3320.
- Bellows, R. J.; King, C. J. (1972). Freeze-drying of aqueous solutions: maximum allowable
- Bellows, R.; King, C.(1973). Product collapse during freeze drying of liquid foods, *AIChE Symposium Series*, 69: 33–41.
- Benitez, C. (2013). Frambuesa, la berry de moda. Qcom.es. El punto de encuentro de la cadena agroalimentaria. [http://www.qcom.es/v\\_portal/informacion/informacionver.asp?cod=25658&te=&idage= &vap=0&codrel=55680&usm=\\$%7C\\$idusuencrip\\$%7C\\$](http://www.qcom.es/v_portal/informacion/informacionver.asp?cod=25658&te=&idage= &vap=0&codrel=55680&usm=$%7C$idusuencrip$%7C$).
- Benvenuti, S.; Pellati, F.; Melegari, M.; Bertelli, D. (2004). Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid, and radical scavenging activity of Rubus, Ribes, and Aronia. *Journal of Food Science*, 69(3): 164-169.
- Benzie, I.F.F.; Strain, J.J. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. *Analytical Biochemistry*, 239: 70 – 76.
- Bilbao, C. (2002). Estudio del secado combinado aire/microondas en manzana Granny Smith. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Bobinaite, R; Viškelis, P; Venskutonis, P.R. (2012). Variation of total phenolics, anthocyanins, ellagic acid and radical scavenging capacity in various raspberry (*Rubus* spp.) cultivars. *Food Chemistry*, 132: 1495–1501.

- Bodelón, O.G; Avizcuri, J.M.; Fernández-Zurbano, P.; Dizy, M.; Préstamo, G. (2013). Pressurization and cold storage of strawberry purée: Colour, anthocyanins, ascorbic acid and pectin methylesterase. *LWT-Food Science and Technology*, 52: 123 - 130.
- Bolin, H.R. (1980): Relation of moisture to water activity in prunes and raisins. *Journal of Food Science*, 45: 1190–1192.
- Bonazzi, C.; Dumulin, E.; Roult-Wack, A.L.; Berk, Z.; Bimbenet, J.J.; Coustois, F.; Trystram, G.; Vasseur, J.F. (1996). Food drying and dewatering. *Drying Technology*, 14: 2135–2170.
- Bonelli, P.; Schebor, C.; Cukierman, A.L.; Buera, M.P.; Chirife, J. (1997). Residual moisture content as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. *Journal of Food Sci.*, 62: 693-695.
- Bórquez, R.M.; Canales, E.R.; Redon, J.P. (2010). Osmotic dehydration of raspberries with vacuum pretreatment followed by microwave-vacuum drying. *Journal of Food Engineering*, 99: 121–127.
- Boulton, R. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wines: a critical review. *American journal of viticulture and enology*, 52(2): 67 – 87.
- Bramardi, S. (2011). *Métodos de Análisis Multivariado*. Cátedra Estadística. Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional del Comahue: p. 21.
- Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. (1995). Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 28: 25-30.
- Brouillard, R.; Dangle, O. (1994). Anthocyanins molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging. *Food Chemistry*, 51(4): 365 – 371.
- Bruijn, J.; Bórquez, R. (2014) Quality retention in strawberries dried by emerging dehydration methods. *Food Research International*, 63: 42–48.
- Brunauer, S.; Demming, L.; Demming, W.; Teller, E. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62: 1723-1732.
- Bruzzone, I. (2009). Frambuesas, moras y grosellas. *Alimentos Argentinos*, 44, 2529.
- Bruzzone, I. (2012). Foro Federal de Frutas Finas, Región Patagónica. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca 2012. [http://www.minagri.gob.ar/site/desarrollo\\_rural/](http://www.minagri.gob.ar/site/desarrollo_rural/)
- Bueno, J.M; Saez – Plaza, P.; Ramos-Escudero, F.; Jimenez, A.M.; Fett, R.; Asuero, A.G. (2012). Analysis and Antioxidant Capacity of Anthocyanin Pigments. Part II: Chemical Structure, Color, and Intake of Anthocyanins. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 42: 126–151.

- Carter, K.; Risky, D. (1990). The role of sensory research in bringing a product to a market. *Food technology* 43(11): 160-162.
- Castellanos, O. (1995). "Proyecto de investigación sobre la relación entre las particularidades bioquímicas (enzimáticas) de la interacción del hongo *Beauveria bassiana* y la broca del café con el grado de patogenicidad del hongo", Bogotá, Universidad de La Salle.
- Castello, M.L.; Fito, P.J.; Chiralt, A. (2010). Changes in respiration rate and physical properties of strawberries due to osmotic dehydration and storage. *Journal of Food Engineering*, 97: 64–71.
- Cayupán, Y.S.; Ochoa, M.J.; Nazareno, M.A. (2011). Health-promoting substances and antioxidant properties of *Opuntia* sp. fruits. Changes in bioactive-compound contents during ripening process. *Food Chemistry*, 126: 514–519.
- Chaunier, L.; Courcoux, P.; Valle, G. D.; Lourdin, D. (2007). Physical and sensory evaluation of cornflakes crispness. *Journal of Texture Studies*, 36: 93-118.
- Chen, L.; Xin, X.; Zhang, H.; Yuan, Q. (2013). Phytochemical properties and antioxidant capacities of commercial raspberry varieties. *Journal of Functional Foods*, 5: 508-515.
- Chen, P. L.; Long, Z.; Ruan, R.; Labuza, T. P. (1997). Nuclear magnetic resonance studies of water mobility in bread during storage. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 30: 178–183.
- Chiralt, A.; Martínez Navarrete, N.; Martínez-Monzó, J.; Talens, P.; Moraga, G.; Ayala, A.; Fito, P. (2001). Changes in mechanical properties throughout osmotic processes. Cryoprotectant effect. *Journal of Food Engineering*, 49: 129–135.
- Chiralt, A.; Talens, P. (2005). Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plant tissues. *Journal of Food Engineering*, 67: 167–177.
- Chirife, J. (1982). Principios de la deshidratación osmótica de frutas .En: *Anales de Asociación Química Argentina*, 70: 913-932.
- Chirife, J.; Ferro Fontán, C.; Benmergui, E.A. (1980). The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. IV. *a<sub>w</sub>* prediction in aqueous non electrolyte solutions. *Journal of food technology*, 15: 59-70.
- Chottamom, P.; Kongmanee, R.; Manklang, C.; Soponronnarit, S. (2012). Effect of Osmotic Treatment on Drying Kinetics and Antioxidant Properties of Dried Mulberry. *Drying Technology*, 30: 80–87.

- Chun, O. K.; Chung, S. J.; Song, W. O. (2007). Estimated Dietary Flavonoid Intake and Major Sources of U.S. Adults. *Journal of Nutrition*, 137 (5): 1244-1252.
- Ciurzynska, A.; Lenart, A. (2010). Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. *Journal of Food Engineering*, 97: 267–274.
- Clifford, M. N. (2000). Anthocyanins—Nature, Occurrence and Dietary Burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80 (7): 1063–1072.
- Contreras, C.; Martín, M.E.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (2005). Effect of vacuum impregnation and microwave application on structural changes which occurred during air-drying of apple. *LWT*, 38: 471–477.
- Dangle, O. (1993) Quantitative description of pelargonidin chromophore-cinnamic acid residues interactions within the Phorbis anthocyanin family. In “The first international symposium on natural colorants for food, nutraceutical, beverages and confectionery. (F.J. Francis, Ed.), Amherst, Massachusetts.
- De Michelis, A. (2002). Manejo post cosecha de la frambuesa. INTA.
- De Michelis, A.; Marquez, C.; Mabellini, A.; Ohaco, E.; Giner, S. (2013). Effect of structural modifications on the drying kinetics of foods: changes in volume, surface area and product shape. *International Journal of Food Studies*, 2: 188 – 211.
- De Michelis, A.; Pirone, B.; Vulliod, M.; Ochoa, M.; Kessler, A.; Márquez, C. (2008). Cambios de volumen, área superficial y factor de forma de Heywood durante la deshidratación de cerezas (*Prunus avium*). *Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, Campinas, 28(2): 317-321.
- Del Valle, J.M.; Cuadros, T.R.M.; Aguilera, J.M. (1998). Glass transitions and shrinkage during drying and storage of osmosed apple pieces. *Food Research International*, 31 (3): 191-204.
- Delgado, A.; Rubiolo, A. (2005). Microstructural changes in strawberry after freezing and thawing processes. *Lebensmittel –Wiss. U.- Technology*, 38: 135-142.
- Delgado, A.; Sun, D. (2002). Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat. *Journal of Food Eng.*, 55: 1-8.
- Delgado-Vargas, F.; Jimenez, A. R.; Paredes-López, D. (2000). Natural Pigments: Carotenoides, Anthocyanins and Betalains—Characteristics, Biosynthesis, Processing and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40 (3): 173–289.

- Deng, Y.; Zhao, Y. (2008). Effect of pulsed vacuum and ultrasound osmopretreatments on glass transition temperature, texture, microstructure and calcium penetration of dried apples (Fuji). *LWT—Food Science and Technology*, 41(9): 1575–1585.
- Dobraszczyk, B. J.; Vincent, J. V. (1999). Measurement of mechanical properties of food materials in relation to texture: The materials approach. In A. J. Rosenthal (Ed.), *Food texture* (pp. 99–151). Gaithersburg: Aspen.
- Donsi, G.; Ferrari, G.; Nigro, R. (1996). The effect of process conditions on the physical structure of dehydrated foods. *Food and Bioprocess Processing*, 74(C2): 73–80.
- Doymaz, I. (2004). Drying kinetics of white mulberry. *Journal of Food Engineering*, 61: 341-346.
- Doymaz, I. (2007). Influence of pretreatment solution on the drying of sour cherry. *Journal of Food Engineering*, 78: 591-596.
- Doymaz, I. (2008). Convective drying of strawberry. *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification*, 914-919.
- Doymaz, I.; Ismail, O. (2011). Drying characteristics of sweet cherry. *Food and Bioprocess Processing*, 89: 31-38.
- Duel, C.L.; Plotto, A. (2004). Strawberries and Raspberries. In *Handbook of Processing Fruits, Science and Technology*; Barrett, D.M., Somogyi, L., Ramaswamy, H., Eds.; CRC Press: USA; Chapter 22.
- Es-Safi, N.E.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (2003). Implication of phenolic reactions in food organoleptic properties. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16: 535–553.
- Fabra, M.J.; Talens, P.; Moraga, G.; Martinez-Navarrete, N. (2009). Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, 93: 52–58.
- Falade, K.O.; Abbo, E.S. (2007). Air-drying and rehydration characteristics of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruits. *Journal of Food Engineering*, 79: 724–730.
- Falade, K.O.; Aworh, O.C. (2004). Adsorption isotherms of osmooven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and African mango (*Irvingia gabonensis*) slices. *Journal of Eur. Food Res. Technol.*, 218: 278–283.
- FAO (2014) Depósito de documentos de la FAO. [www.fao.org](http://www.fao.org). [Consulta: 2 de Julio 2014].

- Femenia, A.; Simal, S.; Taberner, C.G.; Roselló, C. (2007). Effects of Heat Treatment and Dehydration on Pineapple (*Ananas comosus* L. Merrer). *International Journal of Food Engineering*, 3 (2): 1 – 14.
- Fenema, O. (2000). *Química de los Alimentos*. Acribia Ed., Zaragoza, Spain.
- Fennema, O. (1996). *Water and Ice*. Fennema (Ed.). New York: Marcel Dekker.
- Ferrando, M.; Spiess, W.E.L. (2003). Effect of osmotic stress on microstructure and mass transfer in onion and strawberry tissue. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83 (9): 951–959.
- Fito, P. (1994). Modelling of vacuum osmotic dehydration of foods. *Journal Food Eng.*, 22: 313 – 318.
- Fito, P.; Andrés, A.; Barát, J.; Abors, A. (2001). *Introducción al secado de alimentos por aire caliente*. Editorial Universidad Politécnica de Valencia.
- Fito, P.; Chiralt, A. (1997). An approach to the modelling of solid food-liquid operations: application of osmotic dehydration. En: *Food Engineering 2000* P.Fito, E.Ortega, G. Barbosa (Eds.), NY: Chapman and hall. 231-252.
- Fito, P.; Chiralt, A.; Barat, J. M.; Martínez-Monzó, J. (2002). Mass transport and deformation relaxation phenomena in plant tissues. En *Engineering and food for the 21st Century*; Welti-Chanes, J.; Barbosa-Cánovas, G.; Aguilera, J.M., Eds.; CRC Press: Boca Ratón, Florida; 235-254.
- Flink, J. M.; Karel, M. (1972). Mechanisms of retention of organic volatiles in freeze-dried
- Flink, J.M. (1983). Nonenzymatic browning of freeze-dried sucrose. *J. Food Sci.*, 48: 539–542
- Forni, E.; Polesello, A.; Torreggiani, D. (1993). Changes in anthocyanins in cherries (*Prunus avium*) during osmodehydration, pasteurization and storage. *Food Chemistry*, 48: 295–299.
- Fraeye, I.; Knockaert, G.; Van Buggenhout, S.; Duvetter, T.; Hendrickx, M.; Van Loey, A. (2009). Enzyme infusion and thermal processing of strawberries: Pectin conversions related to firmness evolution. *Food Chemistry*, 114: 1371–1379.
- Franceschinis L., Schebor C. y Salvatori, D. (2012). Changes in color and anthocyanin content of different dried products based on sweet cherries. En J. L. Caivano y P. Buera (Eds.), *Color in Food: Technological and Psychophysical Aspects* (pp. 181-190). Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Books.

- Franceschinis, L.; Schebor, C.; Salvatori, D. (2010). Estudio de la capacidad de rehidratación de cerezas deshidratadas. VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, CIBIA 8, Lima Perú. Proceeding: IPP – 138.
- Franceschinis, L.E.; Sette, P.; Schebor, C.; Salvatori, D. (2015). Color and bioactive compounds characteristics on dehydrated sweet cherry products. *Food and Bioprocess Technology: An International Journal*. (en revision)
- Francis, F. J. (1995) Concentrates as colorants. *The World of Ingredients*, 3: 29-31.
- Franks, F. (1994). Long term stabilization of biologicals. *Biotech*, 12: 253-256.
- Fuleki, T.; Francis, F.J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins. Determination of total anthocyanins and degradation index for cranberry juice. *Journal of Food Science*, 33: 78–83.
- Furmaniak, S.; Terzyk, A.P.; Gauden, P.A. (2007a). The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. *Journal of Food Engineering*, 82: 528–535.
- Gabas, A.L.; Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A.; Telis-Romea, J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82: 246–252.
- Garcia-Vigera, C.; Zafrilla, P.; Tomas-Barberan, F. (1997). Determination of authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins. *Journal of Sci Food Agric.*, 73: 207-213.
- Germer, S.V.; Queiroz, M.R.; Aguirre, J.M; Berbari, S.A.; Silveira, N.F. (2012). Reuse of Sucrose Syrup in the Osmotic Dehydration of Peaches. *Drying Technology*, 30: 1532–1540.
- Gil, A. M.; Belton, P. S.; Hills, B. P. (1996). Applications of NMR to food science. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 32: 1–49.
- Giovanelli, G.; Brambilla, A.; Sinelli, N. (2013). Effects of osmo-air dehydration treatments on chemical, antioxidant and morphological characteristics of blueberries. *LWT - Food Science and Technology*, 54: 577 – 584.
- Giraldo, G.; Vázquez, R.; Martín-Esparza, M.E.; Chiralt, A. (2006). Rehydration kinetics and soluble solids lixiviation of candied mango fruit as affected by sucrose concentration. *Journal of Food Engineering*, 77: 825–834.
- Gómez Riera, P.; Bruzone, I.; Kirschbaum, D.S. (2014). *Visión prospectiva de la cadena de frutas finas al 2030- 1a ed.* - Buenos Aires: Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. E-Book. ISBN 978-987-1632-38-1.

- Goodwin, E. C.; Atwood, W. J.; Di Maio, D. (2009). High-throughput cell-based screen for chemicals that inhibit infection by Simian virus 40 and human polyomaviruses. *Journal of Virology*, 83: 5630–5639.
- Greenspan L. (1977). "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions." *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A. Physics and Chemistry* , 81: 89-95.
- Guiné, R.P.F; Barroca, M.J. (2012). Effect of drying treatments on texture and color of vegetables (pumpkin and green pepper). *Food and Bioproducts Processing*, 90: 58–63.
- Guisti, M.M.; Wrolstad, R.E. (2001). Anthocyanins. Characterization and measurement with UV-visible spectroscopy. In R.E. Wrolstad, T.E. Acree, E.A. Decker, M.H. Penner, D.S. Reid, S.J. & Schwart, (Eds.), *Current protocols in food analytical chemistry* (pp. Unit F.1.2.1-Unit F.1.2.13). New York: John Wiley and Son, Inc.
- Haffner, K.; Rosenfeld, H.J.; Skrede, G.; Wang, L. (2002). Quality of red raspberry *Rubus idaeus* L. cultivars after storage in controlled and normal atmospheres. *Postharvest Biology and Technology*, 24: 279–289.
- Häkkinen, S.; Heinonen, M.; Kärenlampi, S., Mykkänen, H.; Ruuskanen, J.; Törrönen, R. (1999). Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32 (5): 345-353.
- Haque, E.; Bhandari, B.R.; Gidley, M.J.; Deeth, H.C.; Moller, S.M.; Whittaker, A.K. (2010). Protein conformational modifications and kinetics of water-protein interactions in milk protein concentrate powder upon aging: effect on solubility. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58: 7748–7755.
- Harker, F. R.; Maindonald, J. H.; Jackson, P. J. (1996). Penetrometer measurement of apple and kiwifruit firmness: Operator and instrument differences. *Journal of American Society of Horticultural Science*, 121(5): 927–936.
- Harnkarnsujarita, N.; Sanguansri Charoenrein, S.; Roos, Y.H. (2012). Microstructure formation of maltodextrin and sugar matrices in freeze-dried. *Carbohydrate Polymers*, 88: 734– 742.
- Hii, C.L.; Law, C.L. (2010) *Product Quality Evolution During Drying of Foods, Vegetables and Fruits*, pp. 125 – 145, en Jangam, S.V; Law, C.L y Mujumdar, A.S. (Eds.), *Drying of Foods, Vegetables and Fruits* (Vol. 1), The University of Nottingham, Malaysia.

- Hills, B.P.; Remigereau, B. (1997). NMR studies of changes in subcellular water compartamentation in parenchyma apple tissue during drying and freezing. *International Journal of Food Science and Technology*, 32: 51–61.
- Hutchings, J.B. (1994). *Food colour and appearance*. Primera edición. Publicado por Blackie Academic & Professional, impreso por Chapman & Hall, Gran Bretaña.
- Iglesias, H. A.; Chirife, J. (1978). Isosteric heats of water vapour sorption on dehydrated foods. Part 1. Analysis of the differential heat curves. *LWT*, 9: 116-122.
- Ignat, I.; Volf, I.; Popa, V. (2011). Review: A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, 126: 1821– 1835.
- Janowicz, M.; Lenart, A.; Idzikowska, W. (2007). Sorption properties of osmotically-dehydrated and freeze-dried strawberries. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 57(1): 69-76.
- Jaworska, G.; Bernas, E. (2010). Effects of pre-treatment, freezing and frozen storage on the texture of *Boletus edulis* (Bull: Fr.) mushrooms.
- Jaya, S; Das, H. (2009). Glass Transition and Sticky Point Temperatures and Stability/Mobility Diagram of Fruit Powders. *Food Bioprocess Technology*, 2: 89-95.
- Kalichevsky, M. T.; Jaroskiewicz, E. M.; Ablett, S.; Blanshard, J. M.; & Lillford, P. J. (1992). The glass transition of amylopectin measured by DSC and NMR. *Carbohydr. Polymers*, 18: 77-88.
- Kalt, W.; Mcdonald, J.E.; Donner, H. (2000). Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *Journal Food Science*, 65: 390–393.
- Kalt, W.; Mcdonald, J.E.; Donner, H. (2000). Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity of processed lowbush blueberry products. *Journal Food Science*, 65: 390–393.
- Karel, M.; Anglea, S.; Buera, P.; Karmas, R.; Levi, G.; Roos, Y. (1994). Stability-related transitions of amorphous foods. *Thermochim. Actu*, 246: 249-69.
- Kaya, A.; Gogus, F.; Maskan, M. (2002). Moisture sorption isotherms of grape pestil and foamed grape pestil. *Nahrung/Food*, 46: 73–75.
- Kaymak Ertekin, F.; & Sultanoglu, M. (2001). Moisture sorption isotherm characteristic of peppers. *Journal of food engineering*, 47: 225 – 231.
- Ketata, M.; Desjardins, Y.; Cristina Ratti, C. (2013). Effect of liquid nitrogen pretreatments on osmotic dehydration of blueberries. *Journal of Food Engineering*, 116: 202–212

- 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: 892-903.
- King, C. J.; Clark, J. P. (1968). Convective heat transfer for freeze drying of foods. *Food Technology*, 22: 1235.
- Koc, B.; Eren, I.; Kaymak Ertekin, F. (2008). Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. *Journal of Food Engineering*, 85: 340–349.
- Koroishi, E. T. (2005). Estudio del proceso de liofilización: Aplicación para jugo de naranja. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Estatal de Campinas. Tesis de maestría.
- Kou, Y.; Dickinson, L. C.; Chinachoti, P. (2000). Mobility characterization of waxy corn starch using wide-line <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(11): 5489–5495.
- Kou, Y.; Molitor, P.F.; Schmidt, S.J. (1999). Mobility and stability characterization of model food systems using NMR, DSC, and conidia germination techniques. *Journal of Food Science*, 64 (6): 950–959.
- Kowalska, H.; Domian, E.; Janowicz, M.; Lenart, A. (2005). Sorptive properties of selected food powder mixtures of protein-carbohydrate composition. *Journal of Agriculture Engineering*, 259-265 (in Polish).
- Krokida, M. K.; Maroulis, Z. B. (2000). The effect of drying methods on viscoelastic behavior of dehydrated fruits and vegetables. *International Journal of Food Science and Technology*, 35: 391 - 400.
- Krokida, M. K.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. (1998). Effect of drying method on physical properties of dehydrated products. In *Proceedings of the 11th International Drying Symposium (IDS'98)*, Halkidiki, Greece.
- Krokida, M.K.; Kiranoudis, C.T.; Maroulis, Z.B. (1999). Viscoelastic behavior of dehydrated products during rehydration. *Journal of Food Engineering*, 40: 269 – 277.
- Krokida, M.K.; Marinos-Kouris, D. (2003). Rehydration kinetics of dehydrated products. *Journal of Food Engineering*, 57: 1 – 7.
- Krokida, M.K.; Philippopoulos, C. (2005). Rehydration of dehydrated foods. *Drying Technology*, 23: 799-830.

- Krokida, M.K.; Oreopoulou, V.; Maroulis, Z.B.; Marinos-Kouris, D. (2001). Effect of osmotic dehydration pretreatment on quality of French fries. *Journal of Food Engineering*, 49: 339-345.
- Krüger, E.; Dietrich, H.; Schöppl, E.; Rasima, S.; Kürbel, P. (2011). Cultivar, storage conditions and ripening effects on physical and chemical qualities of red raspberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 60: 31–37.
- Kucner, A.; Klewicki, R.; Sójka, M. (2012). The Influence of Selected Osmotic Dehydration and Pretreatment Parameters on Dry Matter and Polyphenol Content in Highbush Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) Fruits. *Food Bioprocess Technology*, DOI 10.1007/s11947-012-0997-0.
- Kurozawa, L.E.; Hubinger, M.D.; Kil, J.P. (2012). Glass transition phenomenon on shrinkage of papaya during convective drying. *Journal of Food Engineering*, 108: 43–50.
- Kwok, B.H.L.; Hu, C., Durance, T.; Kitts, D.D. (2004). Dehydration techniques affect phytochemical contents and free radical scavenging activities of Saskatoon berries (*Amelanchier alnifolia* Nutt.). *Journal of Food Science*, 69: 122–126.
- Labuza, T. (1980). The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technol.*, 34 (59), 18: 36-41.
- Labuza, T.; Tannenbaum, S.; Karel, M. (1970). Water content and stability of low-moisture and intermediate moisture foods. *Food Technol.*, 24 (12): 543-550.
- Lana, M.M.; Tijssens, L.M.M.; Kooten, O. (2006). Modelling RGB colour aspects and translucency of fresh-cut tomatoes. *Postharvest Biology and Technology*, (40): 15-25
- Lawless, H.T.; Heymann, H. (1999). *Sensory Evaluation of Food. Principles and Practices*. Ed. H.T. Lawless y H. Heymann. Aspen Publishers, Maryland, USA.
- Lazárides, H.N.; Fito, P.; Chiralt, A.; Gekas, V.; Lenart, A. (1999). Advances in osmotic dehydration. En: *Minimal Processing of Food and Process Optimization*. Singh, R.P. y Oliveira, F.A.R. (Eds.), CRC Press, Boca-Ratón, 175-200.
- Lazárides, H.N.; Niclaidis, A.; Katsanidis, E. (1995). Sorption Behaviour changes induced by osmotic preconcentration of apple slices in different osmotic media. *Journal of Food Sciences*, 60 (2): 348-350.
- Le Maguer, M. (1998). Osmotic dehydration: review and future directions. En: *Proceeding of the international Symposium of Progrss. Food Preservation Process*, 1: 283-309.

- Le Maguer, M.; Yao, Z.-M. (1995). Mass transfer during osmotic dehydration at the cellular level. En: Food Preservation by Moisture Control. Fundamentals and Applications. Eds.: Barbosa-Cánovas, G.
- Le Meste, M.; Voilley, A.; Colas, B. (1991). Influence of water on the mobility of small molecules dispersed in a polymeric system. In: Levine, H., Slade, L. (Eds.), Water Relationship in Foods Advances in the 1980s and Trend for the 1990s, New York, pp. 123–138.
- Lee, K.T.; Farid, M.; Nguang, S.K. (2006). The mathematical modelling of the rehydration characteristics of fruits. *Journal of Food Engineering*, 72: 16–23.
- Lee, S.Y.; Luna-Guzman, I.; Chang, S.; Barrett, D.M.; Guinard, J.X. (1999). Relating descriptive analysis and instrumental texture data of processed diced tomatoes. *Food Quality and Preference*, 10: 447 – 455.
- Leistner, L. (2000). Hurdle Technology in the Design of Minimally Processed Foods. In Handbook of Minimally Processed Fruits and Vegetables. Fundamental Aspects and Applications; Alzamora, S.M., Tapia, M.S., López-Malo, A., Eds.; Aspen Publication: Maryland; 13–28.
- Lenart, A. (1991). Effect of saccharose on water sorption and rehydration of dried carrot. En: Mujumdar, A.S., Filkova, I. (Eds.), Drying'91. Elsevier, Amsterdam: 489–498.
- Lenart, A. (1994). Osmotic dehydration of fruits before drying. En: Minimal Processing and Process Optimization of Foods: An Interface. R.P. Singh and F. Oliveris (Eds.), CRC Press. Boca Raton, FL, 87.
- Lenart, A; Flink, J.M. (1984). Osmotic concentration of potatoes I, Spatial distribution of the osmotic effect. *Journal of Food Technology*, 19: 45-63.
- León, K.; Mery, D.; Pedeschi, F. y León, J. (2006). Color measurement in L\* a\* b\* units from RGB digital images. *Food research international*, 39: 1084-1091.
- Levi, G.; Karel, M., (1995). Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. *Food Res. Intl.*, 28: 145-151.
- Levine, H.; Slade, L. (1990). Influences of the glassy and rubbery states on the thermal, mechanical, and structural properties of dough and baked products. En: "Dough rheology and baked products texture". H. Faridi y J. M. Faubion, (Eds.). AVI. New York. Cap. 5. 157-330.

- Lewicki, P. P.; Pawlak, G. (2003). Effect of drying on microstructure of plant tissue. *Drying Technology*, 21: 657–683.
- Lewicki, P.P. (1998). Effect of pre-drying treatment, drying and rehydration on plant tissue properties: a review. *International Journal of Food Properties*, 1: 1-22.
- Lewicki, P.P. (2004). Water as the determinant of food engineering properties. A review. *Journal of Food Engineering*, 61: 483–495.
- Lewicki, P.P.; Jakubczyk, E. (2004). Effect of Hot Air Temperature on Mechanical Properties of Dried Apples. *Journal of Food Engineering*, 64 (3): 307-314.
- Lim, L.T.; Tang, J.; He, J. (1995). Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food Science*, 60: 810–814.
- Lin, T.M.; Durance, T.D.; Scaman, C.H. (1998). Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. *Food Research International*, 31 (2): 111 – 117.
- Lipasek, R.A.; Ortiz, J.C.; Taylor, L.S.; Mauer, L.J. (2012). Effects of anticaking agents and storage conditions on the moisture sorption, caking, and flowability of deliquescent ingredients. *Food Research International*, 45(1): 369-380.
- Lohachoompol, V.; Srzednicki, G.; Craske, J. (2004). The change of total anthocyanins in blueberries and their antioxidant effect after drying and freezing. *Journal of Biomedical and Biotechnology*, 5: 248–252.
- Lozano, J.E.; Rotstein, E.; Urbicain, M.J. (1983). Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contents. *Journal of Food Science*, 48: 1497–1502.
- Määttä-Riihinen, K. R.; Kamal-Eldin, A.; Törrönen, A. R. (2004). Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* and *Rubus* species (Family Rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 6178–6187.
- Mabellini, A.; Vullioud, M.; Márquez, C.; De Michelis, A. (2010). Kinetic drying experimental data and mathematical model for sweet cherries (*Prunus Avium*). *Journal of Food Process Engineering*, 33(6): 1115–1128.
- Macheix, J.J.; Fleuriet, A.; Billot, J. (1990). The main phenolic of fruit. In *Handbook of Fruit Phenolic*. Ed. CRC: Boca Raton, Florida, p. 56.
- Maharaj, V.; Sankat, C.K. (2000). The rehydration characteristics and quality of dehydrated dasheen leaves. *Can. Agric. Eng.*, 42(2): 81–85.

- Maldonado, S.; Arnau, E.; Bertuzzi, M.A. (2010). Effect of temperature and pretreatment on water diffusion during rehydration of dehydrated mangoes. *Journal of Food Engineering*, 96: 333–341.
- Mandala, I. G.; Anagnostaras, E. F.; Oikonomou, C. K. (2005). Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. *Journal of Food Engineering*, 69(3): 307–316.
- Marcotte, M. (1988). Mass transport phenomena in osmotic processes: experimental measurements and theoretical considerations. M.S. Thesis, Departmente of Food Science, University of Alberta, Edmonton, Canada.
- Marques, C.A.; De Michelis, A. (2008). Comparison of drying kinetics for small fruits with and without particle shrinkage considerations. *Food Bioprocess Technology*, doi:10.1007/s11947-009-0218-7.
- Marques, L. G.; Silveira, A. M.; Freire, J. T. (2006). Freeze-drying characteristics of tropical fruits. *Drying Technology*, 24(4): 457–463.
- Márquez, L.G.; Freire, J.T. (2005). Analysis of Freeze-Drying of Tropical Fruits. *Drying Technology*, 23: 2169-2184.
- Martí, J.; Aguilera, J.M. (1991). Effects of freezing rate on the mechanical characteristics and microstructure of blueberries and wild blackberries. *Rev Agroquim Tecnol Alim* 31: 493-504.
- Martínez, V. Y.; Nieto, A. B.; Viollaz, P. E.; Alzamora, S. M. (2005). Viscoelastic behaviour of melon tissue as influenced by blanching and osmotic dehydration. *Journal of Food Science*, 70: 12–18.
- Marty-Audouin, C.; Rocha-Mier, A.L. (1999). Influence of Drying on the Colour of Plant Products, pp. 207-233, in A.S. Mujumdar, S. Sirikayala (Eds.), *Developments in Drying: Food dehydration (Vol. 1)*, Bangkok, Kasetsart University Press, Thailand.
- Mastrangelo, M.M.; Rojas, A.M.; Castro, M.A.; Gerschenson, L.N.; Alzamora, S.M. (2000) Texture and structure of glucose-infused melon. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 769–776.
- Mastrocol, D.; Munari, M. (2000). Progress of Maillard reaction and antioxidant action of Maillard reaction products in preheated model systems during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48; 3555–3559.

- Mataix-Verdú, J. (2002). *Nutrición y alimentación humana, nutrientes y alimentos*. España. Ergón.
- Matchett, M.D.; MacKinnon, S.L.; Sweeney, M.I.; Gottschall-Pass, K.T.; Hurta, R.A.R. (2005). Blueberry flavonoids inhibit matrix metalloproteinase activity in DU145 human prostate cancer cells. *Biochemistry and Cell Biology*, 83(5): 637-643.
- Mayor, L.; Sereno, A.M. (2004). Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering*, 61: 373–386.
- Mazza, G. (1983). Dehydration of carrots – effects of predrying treatments on moisture transport and product quality. *Journal of Food Technology*, 18: 113 – 123.
- Mazza, G.; Broiillard, R. (1990). The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solution. *Phytochemistry*, 29: 1097 – 1102.
- Mazza, G.; Le Maguer, M. (1980). Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. *Journal of Food Technol.*, 15: 181-194.
- Mazza, G.; Miniati, E. (1993). *Anthocyanins in Fruits, Vegetables, and Grains*; CRC Press: Boca Raton, Florida.
- Mejia-Meza, E.; Yañez, J.; Remsberg, C.; Takemoto, J.; Davies, N.; Rasco, B.; Clary, C. (2010). Effect of Dehydration on Raspberries: Polyphenol and Anthocyanin Retention, Antioxidant Capacity, and Antiadipogenic Activity. *Journal of Food Science*, 75 (1): 5-12.
- Michalczyk, M.; Macura, R.; Matuszak, I. (2009). The effect of air-drying, freeze-drying and storage on the quality and antioxidant activity of some selected berries. *Journal of Food Processing and Preservation*, 33: 11–21.
- Mohsenin, N. N. (1980). *Physical properties of plant and animal materials: Structure, physical characteristics and mechanical properties*. New York: Gordon Breach Science Publishers, 54–67.
- Monsalve-Gonzalez, A.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Cavalieri, R.P. (1993). Mass Transfer and Textural Changes during Processing of Apples by Combined Methods. *Journal of Food Science*, 58 (5).
- Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment, *J. of Food Eng.*, 62: 315-321.
- Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (2006). Compositional changes of strawberry due to dehydration, cold storage and freezing thawing processes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30: 458–474.

- Moure, A.; Cruz, J.; Franco, D.; Dominguez, J.M; Sineiro, J.; Dominguez, H.; Nuñez, M.J.; Parajó, J.C. (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72: 145-171.
- Mrad, N.D.; Bonazzia, C.; Courtoisa, F.; Kechaouc, N.; Mihoubid, N.B. (2013) Moisture desorption isotherms and glass transition temperatures of osmo-dehydrated apple and pear. *Food and Bioproducts Processing*, 91: 121–128.
- Mullen, W.; Stewart, A. J.; Lean, M. E.; Gardner, P.; Duthie, G. G.; Crozier, A. (2002). Effect of freezing and storage on the phenolics, ellagitannins, flavonoids, and antioxidant capacity of red raspberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (18): 5197–5201.
- Myhara, M.R.; Taylor, M.S.; Slominski, B.A.; Al-Bulushi, I. (1998). Moisture sorption isotherms and composition of Omani dates. *Journal of Food Engineering*, 37: 471–479.
- Nawirska, A.; Figiel, A.; Alicja Z. Kucharska, A.Z.; Anna Sokół-Łę\_towska, A.; Biesiada, A. (2009). Drying kinetics and quality parameters of pumpkin slices dehydrated using different methods. *Journal of Food Engineering*, 94: 14–20.
- Nelson, N.; Somogyi, I. (1944). Colorimetric method for determination of reducing sugars related substances. *Journal Biological Chemistry*, 153: 375-379.
- Nicoletti Telis, V.R.; Sobral, P.J.; Telis-Romero, J. (2006). Sorption Isotherm, Glass Transitions and State Diagram for Freeze-dried Plum Skin and Pulp. *Food Science and Technology International*, 12, 181-187.
- Nieto, A.; Salvatori, D.; Castro, M. A.; Alzamora, S. M. (1998). Air drying behaviour of apples as affected by blanching and glucose impregnation. *Journal of Food Engineering*, 36: 63–79.
- Nieto, A.B.; Salvatori, D.M.; Castro, M.A.; Alzamora, S.M. (2004). Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity, density and microscopic features. *Journal of Food Engineering*, 61: 269–278.
- Nieto, A.B.; Vicente, S.; Hodara, K.; Castro, M.A.; Alzamora, S.M. (2013). Osmotic dehydration of apple: Influence of sugar and water activity on tissue structure, rheological properties and water mobility. *Journal of Food Engineering*, 119: 104–114.
- Nikkhah, E.; Khayamy, M.; Heidari, R.; Jamee, R. (2007). Effect of Sugar Treatment on Stability of Anthocyanin Pigments in Berries. *Journal of Biological Sciences*, 7 (8): 1412 – 1417.

- Nohynek, L. J.; Alakomi, H. L.; Kahkonen, M. P.; Heinonen, M.; Helander, I. M.; Oksman-Caldentey, K. M. (2006). Berry phenolics: Antimicrobial properties and mechanisms of action against severe human pathogens. *Nutrition and Cancer*, 54: 18–32.
- Noshad, M.; Mohebbi, M., Shahidi, F.; Mortazavi, S.A. (2012). Effect of osmosis and ultrasound pretreatment on the moisture adsorption isotherms of quince. *Food and Bioproducts Processing*, 90: 266–274.
- Nuñez-Mancilla, Y.; Pérez-Won, M.; Uribe, E.; Antonio Vega-Gálvez, A.; Di Scala, K. (2013). Osmotic dehydration under high hydrostatic pressure: Effects on antioxidant activity, total phenolics compounds, vitamin C and colour of strawberry (*Fragaria vesca*). *LWT - Food Science and Technology*, 52: 151 – 156.
- Ochoa, M. R.; Kessler, A.; Pirone, B. N.; Márquez C.; De Michelis, A. (2002). Volume and area of whole sour cherry fruits (*prunus cerasus*) during dehydration. *Drying Tech.*, 20(1): 147-156.
- Ochoa, M.; Pirone, B.; Kessler, A.; De Michelis, A. (2006). Estudio comparativo de dos variedades de cerezas y su respuesta a la deshidratación. En: Book of abstracts of V Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 15-17 November 2006. Agencia Córdoba Ciencia, Córdoba, Argentina. CD ROM (ISBN: 978-987-98379-7-9).
- Ochoa, M.R; Kessler, A.G.; Vullioud, M.B.; Lozano, J.E. (1999). Physical and Chemical Characteristics of Raspberry Pulp: Storage Effect on Composition and Color. *LWT- Food Science and Technology*, 32: 149-153.
- Ohaco, E.; Pirone, B.; Ochoa, M.; Kessler, A.; De Michelis, A. (2001). Pigments evolution during air dehydration of sweet cherries. In: Proceedings of 3rd Mercosur congress on process systems engineering (EMPROMER 2001), 16-20 September 2001, Vol III, pp 1435–1440. Editorial Ceride, Santa Fe, Argentina.
- Oikonomopoulou, V.; Krokida, M.; Karathanos, V. (2011). The influence of freeze drying conditions on microstructural changes of food products. *Procedia Food Science*, 1: 647-654.
- Oliver, L.; Betoret, N.; Fito, P.; Meinders, M.B.J. (2012). How to deal with visco-elastic properties of cellular tissues during osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 110: 278–288.

- Onwulata, C. I.; Smith, P. W.; Konstance, R. P.; Holsinger, V. H. (2001). Incorporation of whey products in extruded corn, potato or rice snacks. *Food Research International*, 34(8): 679–687.
- Ordoñez Pereda, J.; Cambero Rodríguez, M.I.; Fernández Alvares, L.; García Sanz, M.L.; García de Fernando Minguillón, G.D.; de la Hoz Perales, L.; Selgas Cortecero, M.D. (1998). *Componentes de los Alimentos y Procesos*. Vol. I. Editorial Síntesis, S.A.
- Osorio, C.M.S.; Franco, M.P.; Castaño, M.L.; González-Miret, F.J.; Heredia, A.L.; Morales. (2007). Colour and flavour changes during osmotic dehydration of fruits. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8(3): 353-359.
- Palou, E.; López-Malo, A.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Welti-Chanes, J. (2000). High hydrostatic pressure and minimal processing. En: Alzamora, S.; Tapia, M and López-Malo, A. (eds.) *Minimally Processed Fruits and Vegetables. Fundamental Aspects and Applications*, Aspen Publication, Inc. Gasithersburg, Maryland. pp. 205-222.
- Pan, Y.K.; Zhao, L.J.; Zhang, Y.; Chen, G.; Mujumdar, A.S. (2003). Osmotic Dehydration Pretreatment in Drying of Fruits and Vegetables. *Drying Technology*, 21 (6): 1101–1114.
- Panyawong, S.; Devahastin, S. (2007). Determination of deformation of a food product undergoing different drying methods and conditions via evolution of a shape factor. *Journal of Food Engineering*, 78(1): 151-161.
- Parzanese, M. (2011). *Tecnologías para la Industria Alimentaria: Liofilización de alimentos*. Ficha 3 [http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/sectores/tecnología/Ficha\\_03\\_Liofilizados.pdf](http://www.alimentosargentinos.gob.ar/contenido/sectores/tecnología/Ficha_03_Liofilizados.pdf).
- Patras, A.; Brunton, N.P.; O'Donnell, C.; Tiwari, B.K. (2010). Effect of thermal processing on anthocyanin stability in foods; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*, 21: 3-11.
- Pearson, D.; Pearson, F.; Romero, C.; Miranda, J.; Suso J. (1993) *Técnicas de laboratorio para el análisis de alimentos*. 3ª edición. Zaragoza. Editorial Acribia. pp. 331.
- Peleg, M. (1988). An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. *Journal Food Sci.*, 53: 1216.
- Penner, E. (2013). Comparison of the new vapor sorption analyzer to the traditional saturated salt slurry method and the dynamic vapor sorption instrument. Thesis for the degree of Master in the Graduate College of the University of Illinois, Urbana.

- Perez-Jimenez, 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.
- Perez-Locas, C.; Yaylayan, V.A. (2010). The Maillard reaction and food quality deterioration. In Skibsted, L.H., Risbo, J., Andersen, M.L. (Eds.), *Chemical Deterioration and Physical Instability of Food and Beverages*. (pp.72-75). Boca Ratón, Florida, USA: Woodhead Publishing Limited and CRC Press.
- Peryam, D.R.; Pilgrim, F.J. (1957). Hedonic scale method of measuring food preferences. *Food Technology*, 1(9): 9-14.
- Piola, M.; Mitidieri, M. (2008). Estudio sobre incentivos y obstáculos en el consumo de frutas y hortalizas en mujeres del área metropolitana de Buenos aires. San Pedro, INTA.
- Pirone, B.; De Michelis, A.; Salvatori, D. (2014). Pretreatments effect in drying behaviour and colour of mature and immature 'napolitana' sweet cherries. *Food and Bioprocess Technology*. DOI: 10.1007/s11947-013-1238
- Pitombo, R.N.M.; Lima, G.A.M.R. (2003). Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish. *Journal of Food Engineering*, 58: 59–66.
- Pitt, R.E. (1992). Viscoelastic properties of fruits and vegetables. En: *Viscoelastic properties of foods*. M: A. Rao y J.F.Steff (Eds) (49-76). London and NY: Elsevier Applied Science
- Potter, N.; Hotchkiss, J. (1995) Food dehydration. In N. Potter & J. Hotchkiss (Eds.), *Food science* (pp. 200–243). New York: Springer.
- Prinzivalli, C.; Brambilla, A.; Maffi, D.; Lo Scalzo, R.; Torreggiani, D. (2006). Effect of osmosis time on structure, texture and pectin composition of strawberry tissue. *European Food Research and Technology*, 224: 119–127.
- Prothon, F.; Ahrne, L.; Sjöholm, I. (2003). Mechanisms and prevention of plant tissue collapse during dehydration: A critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43(4): 447–479.
- Prothon, F.; Ahrné, L.M.; Funebo, T.; Kidman, S.; Langton, M.; Sjöholm, I. (2001). Effects of Combined Osmotic and Microwave Dehydration of Apple on Texture, Microstructure and Rehydration Characteristics. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 34: 95 – 101.

- Pulido, R.; Bravo, L.; Saura-Calixto, F. (2000). Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/ antioxidant power assay. *Journal of Agriculture Food and Chemistry*, 48: 3396–3402.
- Qi, H. (1989). A study of the process parameters of a continuous contactor for osmotic treatment. M.S. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.
- Rahman, M. S.; Pereira, C. O. (2007). Drying and food preservation. In M. S. Rahman (Ed.), *Handbook of food preservation* (pp. 403– 432). New York: Marcel Dekker.
- Rahman, M.S. (2005). Dried Food Properties: Challenges Ahead, *Drying Technology*, 23: 695-715.
- Rahman, S.M.A.; Mujumdar, A. S. (2007). Effect of osmotic treatment with concentrated sugar and salt solutions on kinetics and color in vacuum contact drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, 31(6): 671-687.
- Raoult-Wack, A.L (1994). Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 5(8): 255–260.
- Rastogi, N. K.; Nguyen, L. T.; Balasubramaniam, V. M. (2008). Effect of pretreatments on carrot texture after thermal and pressure-assisted thermal processing. *Journal of Food Engineering*; 88: 541-547.
- Rastogi, N.K.; Angersbach, A.; Niranjana, K.; Knorr, D. (2000). Rehydration kinetics of high-pressure pretreated and osmotically dehydrated pineapple. *Journal of Food Sci.*, 65: 838–841.
- Rastogi, N.K.; Nayak, C.A.; Raghavarao, M.S. (2004). Influence of osmotic pretreatments on rehydration characteristics of carrots. *Journal of Food Engineering*, 65: 287-292.
- Ratti, C. (1994) Shrinkage during drying of foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, 23(1): 91-105.
- Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high value foods: a review. *Journal of food Engineering*, 49: 311-319.
- Reeve, R. M. (1970). Relationships of histological structure to texture of fresh and processed fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*; 1 (3): 247-284.
- Rein, M.J. (2005). Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins (PhD dissertation). EKT series 1331, University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology: 88-122.

- Reppa, A.; Mandala, J.; Kostaropoulos, A. E.; Saravacos, G. D. (1999). Influence of solute temperature and concentration on the combined osmotic and air drying. *Drying Technology*, 17: 1449–1458.
- Reynoso, R.O.; Michelis, A. (1994). Parameters affecting freezing, storage and transport of individually frozen Schöneneman raspberries. *International Journal of Refrigeration*, 17: 209-213.
- Rhim, J.; Somi, K. Y Kim, J.M. (2011). Effect of freezing temperature on rehydration and water vapor adsorption characteristics of freeze-dried rice porridge, *Journal of Food Engineering*, 104; 484-491.
- Richardson, S.J.; Baianu, I.C.; Steinberg, M.P. (1987). Mobility of water in starch powders determined by nuclear magnetic resonance. *Starch*, 39 (6): 198–203.
- Riva, M.; Campolongo, S.; A Leva, A.; Maestrelli, A.; Torreggiani, D. (1995) Structure–property relationships in osmo-air-dehydrated apricot cubes. *Food Research International*, 38: 533–542.
- Riva, M.; Cortellino, G.; Maestrelli, A.; Torreggiani, D. (2001). Structure collapse and colour changes in osmo-air-dehydrated peach cubes. *Food Science and Biotechnology*, 10: 598–601.
- Robards, K.; Prenzler, P. D.; Tucker, G.; Swatsitang, P.; Glover, W. (1999). Phenolic Compounds and Their Role in Oxidative Processes in Fruits. *Journal of Food Chemistry*, 66 (4): 401–436.
- Roos, Y. (2010). Crystallization, collapse and glass transition in low-water food systems. En D. S. Reid, T. Sajjaanantakul, P. J. Lillford, & S. Charoenrein (Eds.), *Water properties in food, health, pharmaceutical and biological systems: ISOPOW 10*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell.
- Roos, Y.H. (1987). Effect of Moisture on the Thermal Behavior of Strawberries Studied using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Food Science*, 52 (1): 146-149.
- Roos, Y.H. (1992). Reaction kinetics and thermodynamics in food systems; Part II, Phase transitions and transformations. In D. Lund y D. Heldman (Ed.), *Handbook of Food Engineering*. New York: Marcel Dekker.
- Roos, Y.H. (1995). Characterization of Food Polymers Using State Diagrams. *Journal of Food Engineering*, 24: 339-360.

- Roos, Y.H., Jouppila, K. & Zielasko, B. (1996). Nonenzymatic browning-induced water plasticization: Glass transition temperature depression and reaction kinetics determination using differential scanning calorimetry. *J. Thermal Anal.*, 47:1437-1450.
- Roos, Y.H.; Karel, M. (1991). Amorphous state and delayed ice formation in sucrose solutions. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 26: 553-566.
- Roos, Y.H.; Karel, M. (1992). Phase transition of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. *Journal of food science*, 56: 266-267.
- Rosas-Mendoza, M.E.; Fernández-Muñoz, J.L; Arjona-Román, J.L. (2011). Glass transition changes during osmotic dehydration. *Procedia Food Science*, 1: 814 – 821.
- Rosenthal, A. (2001). *Textura de los alimentos: medida y percepción*. Editorial Acribia.
- Ross, H. A.; McDougall, G. J.; Stewart, D. (2007). Antiproliferative activity is predominantly associated with ellagitannins in raspberry extracts. *Phytochemistry*, 68: 218–228.
- Roudaut, G.; Dacremont, C.; Vallès Pàmies, B.; Colas, B.; Le Meste, M. (2002). Crispness: A critical review on sensory and material science approaches. *Trends in Food Science & Technology*, 13(6–7): 217–227.
- Ruan, R.R.; Long, Z.; Song, A.; & Chen, P.L. (1998). Determination of the Glass Transition Temperature of Food Polymers Using Low Field NMR. *LWT*, 31: 516-521.
- Ruegg, M.; Blanc, B. (2012). The water activity of honey and related sugar solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologies*, 14:1-6.
- Ruiz Diaz, G.; Martinez-Monzo, J.; Fito, P.; Chiralt, A. (2003). Modelling of dehydration-rehydration of orange slices in combined microwave/air drying. *Innovative Food Sci Emerg Technol*, 4: 203–209.
- Sá, M.M.; Figueiredo, A.M.; Sereno, A.M. (1999). Glass transitions and state diagrams for fresh and processed apple. *Thermochimica*, 329: 31-38.
- Saarela, J.M.S.; Heikkinen, S.M.; Fabritius, T.E.J.; Haapala, A.T.; Myllylä, R.A. (2008). Refractive index matching improves optical object detection in paper. *Measurement Science and Technology*, 19: 1-7.
- Sablani, S.S. (2006). *Drying of Fruits and Vegetable: Retention of Nutritional/Functional Quality*. *Drying Technology*, 24: 123-125.
- Sagar, V.R.; Suresh Kumar, P. (2010). Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: A review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(1): 15-26.

- Salameh, A.K.; Mauer, L.J.; Taylor, L.S. (2006). Deliquescence lowering in food ingredient mixtures. *Journal of Food Science*, 71(2): E10-E16.
- Salvatori, D.; Andrés, A.; Albors, A.; Chiralt, A.; Fito, P. (1998) Structural and compositional profiles in osmotically dehydrated apple. *Journal of Food Science*, 63 (4): 606–610.
- Salvatori, D.M.; Alzamora, S.M. (2000). Structural changes and mass transfer during glucose infusion of apples as affected by blanching and process variables. *Drying Technology*, ISSN 0737-3937, 18 (1-2): 361-382.
- Santos-Buelga, C. (2001). Sustancias polifenólicas y el color del vino tinto. En: Ed. A. Mas. *Facultat d'Enologia avui*. Tarragona, 29 – 37.
- Saravacos, G.D.; Tsiourvas, D. A.; Tsami, E. (1986). Effect of Temperature on the Water Adsorption Isotherms of Sultana Raisins. *Journal of food science*, 51: 381.
- Sari, P.; Wijaya, C.H; Sajuthi, D.; Supratman, U. (2012). Colour properties, stability, and free radical scavenging activity of jambolan (*Syzygium cumini*) fruit anthocyanins in a beverage model system: Natural and copigmented anthocyanins. *Food Chemistry*, 132: 1908–1914.
- Sariburun, E.; Sahin, S.; Demir, C.; Türkben, C.; Uylaser, V. (2010). Phenolic Content and Antioxidant Activity of Raspberry and Blackberry Cultivars. *Journal of Food Science*, 75, 4: 328-335.
- Saura-Calixto, F.; Goñi, I. (2006). Antioxidant Capacity of the Spanish Mediterranean Diet. *Food Chemistry*, 94: 442–447.
- Scalbert, A.; Manach, C.; Morand, C.; Rémésy C.; Jiménez, L. (2005). Dietary Polyphenols and the Prevention of Diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45: 287–306.
- Scheffeldt, P.; Hrazdina, G. (1978). Co-pigmentation of anthocyanins under physiological conditions. *Journal of Food Science*, 43: 517-520.
- Schubert, H.; Isse, M.G. (1991). Osmotic dehydration of Mango. Preprints II. 7.6-12. Fourth World Congress of Chemical Engineering. Karlsruhe, Germany.
- Shi, J.; Pan, Z.; McHugh, T.; Wood, D.; Hirschberg, E.; Olson, D. (2008). Drying and quality characteristics of fresh and sugar-infused blueberries dried with infrared radiation heating. *LWT-Food Science and Technology*, 41: 1962-1972.
- Shittu, T.A.; Raji, A.O. (2008). Thin layer drying of African Breadfruit (*Treculia Africana*) seeds: modeling and rehydration capacity. *Food Bioprocess Technology*, doi:10.1007/s11947-008-0161-z.

- Simatos, D.; Karel, M. (1988). Characterization of the condition of water in foods: Physico-chemical aspects. In C. Seow (Ed.), *Food Preservation by Moisture Control*, 24-30. New York: Elsevier.
- Singleton, V.; Rossi, J. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal Enology Viticulture*, 16: 144-158.
- Sitkiewicz, I.; Lenart, A.; Lewicki P.P. (1996) Mechanical properties of osmotic convection dried apples. *Polish Journal of Food Nutrition and Science*, 5/46(4): 105.
- Skrede, G.; Wrolstad, R.E.; Durst, R.W. (2000). Changes in Anthocyanins and Polyphenolics during Juice Processing of Highbush Blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.). *Journal of Food Science*, 65(2): 357 – 364.
- Slade, L.; Levine, H. (1995). Glass transition and water–food structure interactions. *Advances in Food and Nutrition Research*, 38: 103–269.
- Sobral, P.J.A.; Telis, V.R.N.; Habitante, A.M.Q.B.; Sereno, A. (2001). Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermochimica Acta*, 376: 83–89.
- Somers, T. C. (1971). The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, 10: 2175–2186.
- Sosa, N.; Salvatori, D.; Schebor, C. (2012). Physico-chemical and mechanical properties of apple disks subjected to osmotic dehydration and different drying methods. *Food and Bioprocess Technology*, 5 (5): 1790-1802.
- Sousa, M. B.; Canet, W.; Alvarez, M. D.; Fernández, C. (2007). Effect of processing on the texture and sensory attributes of raspberry (cv. Heritage) and blackberry (cv. Thornfree). *Journal of Food Engineering*, 78; 9-21.
- Sousa, M.B.; Canet, W.; Alvarez, M.D.; Tortosa, M.E. (2007). Effect of processing on the texture and structure of raspberry (cv. Heritage) and blackberry (cv. Thornfree). <http://digital.csic.es/bitstream/10261/65751/4>
- Southgate, D. (1976). *Determination of Food Carbohydrates*. Applied Science Publishers, London.
- Spiazzi, E.; Mascheroni, R. (1997). Mass Transfer Model for Osmotic Dehydration of Fruits and Vegetables-I. Development of the Simulation Model. *Journal of Food Engineering*, 34; 387-410.
- Sperling, L. (1986). *Introduction to physical Polymer Science*. New York: Jhon Wiley y Sons.

- Stojanovic, J; Silva, J.L. (2007). Influence of osmotic concentration, continuous high frequency ultrasound and dehydration on antioxidants, colour and chemical properties of rabbiteye blueberries. *Food Chemistry*, 101: 898–906.
- Sun, D. (1998). Selection of EMC/ERH isotherm equations for drying and storage of grain and oilseed. En *Proceedings of CIGR XIII International Congress on Agricultural Engineering*, 6: 331-336. Rabat, Morocco
- Sun, D. (1999). Comparison and selection of EMC/ERH isotherm equations for rice. *Journal Sto. Prod. Res.*, 35 (3): 249-264.
- Sun-Waterhouse, D.; Melton, L.D.; O'Connor, C.J.; Kilmartin, P.A.; Smith, B.G. (2008). Effect of Apple Cell Walls and Their Extracts on the Activity of Dietary Antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 289–295.
- 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: 460–467.
- Szczesniak, A. S. (1973). Instrumental methods of textural measurements. En A. Kramer & A. S. Szczesniak (Eds.), *Texture measurements of foods*: 71–104. New York: Kluwer.
- Talens, P.; Martínez-Navarrete, P.; Fito N.; Chiralt, A. (2002). Changes in optical and mechanical properties during osmodehydrofreezing of kiwi fruit. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (3): 191-199.
- Tapia de Daza, M.S.; Alzamora, S.M.; Welti-Chanes, J. (1996). Combination of preservation factors applied to minimal processing of foods. *Critical reviews in food science and nutrition*, 36: 629 – 659.
- Telis, V.R.N.; Martinez-Navarrete, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43: 744–751.
- Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A. (2001). Glass transitions and state diagram for freeze-dried pineapple. *LWT*, 34: 199-205.
- Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A. (2002). Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato. *Food Research International*, 35: 435–443.
- Thybo, A.K.; Andersen, H.J.; Karlsson, A.H.; Donstrup, S.; Stodkilde-Jorgensen, H. (2003). Low-field NMR relaxation and NMR-imaging as tools in differentiation between potato sample and determination of dry matter content in potatoes. *LWT*, 36: 315-322.

- Timberlake, C.F.; Henry, B.S. (1986). Plant pigments as natural food colours. *Endeavour NS*, 10: 31-36.
- Timmermann, E. (2003). Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? *Colloids and surfaces*, 220: 235-260.
- Torreggiani, D. (1993). Osmotic dehydration in fruit and vegetables processing. *Food*
- Torreggiani, D.; Bertolo, G. (2001). Osmotic pretreatments in fruit processing: Chemical, physical and structural effects. *Journal of Food Engineering*, 49: 247-253.
- Torreggiani, D.; Forni, E.; Maestrelli, A.; Quadri, F. (1998). Influence of osmotic dehydration on texture and pectic composition of kiwifruit slices. *Drying Technology*, 17 (7): 1378-1397.
- Tsami, E.; Maroulis, Z.B.; Marinos-Kouris, D; Saravacos, G.D. (1990). Heat of sorption of water in dried fruits. *International Journal of Food Science and Technology*, 25: 350-359.
- Türkben, C.; Sariburun, E.; Demir, C.; Uylaser, V. (2010). Effect of freezing and frozen storage on phenolic compounds of raspberry and blackberry cultivars. *Food Analytical Methods*, 3: 144–153.
- Uddin, M.S.; Hawlader, M.N.A.; Ding, L.; Mujumdar, A.S. (2002). Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage. *Journal of Food Engineering*, 51: 21-26.
- Underwood, A.J. (1997). *Experiments in ecology. Their logical design and interpretation using analysis of variance*. Cambridge University Press, Cambridge: p. 504.
- Valdez-Fragoso, A.; Welte-Chanes, J.; Giroux, F. (1999). Physical–chemical characteristics of sucrose syrup used for the osmotic dehydration of apples. *Food Science Technology International*, 5 (3): 255–261.
- Van Hecke, E.; Allaf, K.; Bouvier, J. M. (1998). Texture and structure of crispy-puffed food products. Part II: Mechanical properties in puncture. *Journal of Texture Studies*, 29: 617–632.
- Vega, A.; Lemus, R. (2006). Modelado de la cinética de secado de la papaya chilena (*Vasconcellea pubescens*). *Revista Información Tecnológica*, 27 (3): 23-31.
- Vega-Gálvez, A.; Ah-Hen, K.; Chacana, M.; Vergara, J.; Martínez-Monzó, J.; García-Segovia, P.; Lemus-Mondaca, R.; Di Scala, K. (2012). Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. *Food Chemistry*, 132: 51–59.

- Venkatachalapathy, K.; Raghavan, G. S. V. (1998). Microwave drying of osmotically dehydrated blueberries. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 33: 95 – 102.
- Vial, C.; Guilbert, S.; Cuq, J.L. (1991). Osmotic dehydration of kiwi fruits: Influence of process variables on the color and ascorbic acid content. *Sciences des Aliments*, 11: 63–84.
- Voda, A.; Homan, N.; Witek, M.; Duijster, A.; Van Dalen, G.; Van Der Smán, R.; Nijse, J.; Van Vliet, L.; Van As, H.; Van Duynhoven, J. (2012). The impact of freeze-drying on microstructure and rehydration properties of carrot. *Food Research International*, 49: 687–693.
- Waldron, K.W.; Parker, M.L.; Smith, A.C. (2003). Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2: 128–146.
- Wang, S.Y.; Chen, C.; Wang, C.Y. (2009). The influence of light and maturity on fruit quality and flavonoid content of red raspberries. *Food Chemistry*, 112: 676–684.
- Warren, S. (1974). Nucleophilic addition to the carbonyl group. *En Chemistry of the Carbonyl Group*; Wiley: Chichester; 203–219.
- Watada, A. E. (1995). Methods for determining quality of fruits and vegetables. *Acta Horticulturae*, 379 (1): 559–567.
- Watts, B.M.; Ylimanki, G.L.; Jeffery L.E.; Elías, L.J. (1992). *Métodos Sensoriales Básicos para la Evaluación de Alimentos*. Canadá. International Development Centre. pp. 170.
- Weerts, A.H.; Martin, D.R.; Lian, G.; Melrose, J.R. (2006). Modelling the hydration of foodstuffs, *Simulation Modelling Practice and Theory*, 13: 119-128.
- Welti-Chanes, J.; Alzamora, S.M.; López-Malo, A.; Tapia, M.S. (2000). Minimally processed fruits using hurdle technology. *Food preservations technologies: innovations in food processing*, 123-148.
- White, G.; Cakebread, S. (1966). The glassy state in certain sugar- containing food products. *Journal Food Technol.*, 1: 73.
- Witrowa-Rajchert, D.; Lewicki, P.P. (2006). Rehydration properties of dried plant tissues. *International Journal of Food Science and Technology*, 41: 1040–1046
- Witrow-Rajchert, D.; Lewicki, P. P.; Lenart, A. (1995). Influence of osmotic dewatering on the kinetics of convection drying of apples. *En A. Lenart & P. P. Lewicki (Eds.), Osmotic dehydration of fruits and vegetables (pp. 121–130)*. Warsaw, Poland: Warsaw Agricultural University Press.

- Wojdyło, A.; Figiel, A.; Oszmianski, J. (2009). Effect of drying methods with 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.
- Wrolstad, R. E. (1976). Color and pigment analyses in fruit products. Agricultural Experiment Station, Oregon State University, Corvallis, Oregon. Station Bulletin, 624: 1–17.
- Wrolstad, R.E.; Durst R.W.; Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology*, 16: 423–428.
- Wrolstad, R.E.; Wightman, J.D.; Durst, R.W. (1994). Glycosidase activity of enzyme preparations used in fruit juice processing. *Food Technol.* 48:90, 92-98.
- Xue, K. (2004). Optimización del secado por aire caliente de pera (variedad blanquilla). Tesis para optar al título de doctor del departamento de tecnología de alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia.
- Yadav, A.K.; Singh, S.V. (2012). Osmotic dehydration of fruits and vegetables: a review. *Journal of Food Scientists & Technologists*. On-line: DOI 10.1007/s13197-012-0659-2.
- Yamaki, S.; Ino, M. (1992). Alteration of cellular compartmentation and membrane permeability to sugars in immature and mature apple fruit. *Journal of American Society for Horticultural Science*, 117(6): 951-954.
- Yan, A. P. P.; Wills, C.; Yang, T. C. S. (1987). Use of combination process of osmotic dehydration and freeze drying to produce a rapid-type lowbush blueberry product. *J. Food Sci.*, 52: 1651-1653.
- Yan, Z.; Sousa-Gallagher, M.J; Oliveira, F.A.R. (2008). Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. *Journal of Food Engineering*, 84: 430–440.
- Yang, C. S. T.; Atallah, W. A. (1995). Effect of four drying methods on the quality of intermediate moisture low bush blueberries. *Journal of Food Science*, 50: 1233-1237.
- Yanniotis, S.; Blahovec, J. (2009). Model analysis of sorption isotherms. *LWT*, 42: 1688-1695.
- Yao, W.; Yu, X.; Lee, J.W.; Yuan, X.; Schmidt, S.J. (2011). Measuring the deliquescence point of crystalline sucrose as a function of temperature using a new automatic isotherm generator. *International Journal of Food Properties*, 14: 882-893.
- Yousefi, G.; Emam-Djomeh, Z.; Askari, G.R.; Omid, M. (2014). Prediction of Physicochemical Properties of Raspberry Dried by Microwave-Assisted Fluidized Bed Dryer Using Artificial Neural Network. *Drying Technology*, 32(1): 4-12.

- Yu, X.; Kappes, S.M.; Bello-Perez, L.A.; Schmidt, S.J. (2008). Investigating the Moisture Sorption Behavior of Amorphous Sucrose Using a Dynamic Humidity Generating Instrument. *Journal of Food Science*, 73 (1): E25-E35.
- Zamora, F. (2003). El color del vino tinto. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. *Elaboración y crianza del vino: Aspectos científicos y prácticos*. Madrid, España, 13 – 46.
- Zhang, L.; Li, J.; Hogan, S.; Chung, H.; Welbaum G.E.; Zhou K. (2010). Inhibitory effect of raspberries on starch digestive enzyme and their antioxidant properties and phenolic composition. *Food Chemistry*, 119: 592–599.

# **VIII. ANEXOS**

**VIII.1. ANEXO 1: FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE PROCESOS DE INFUSIÓN**

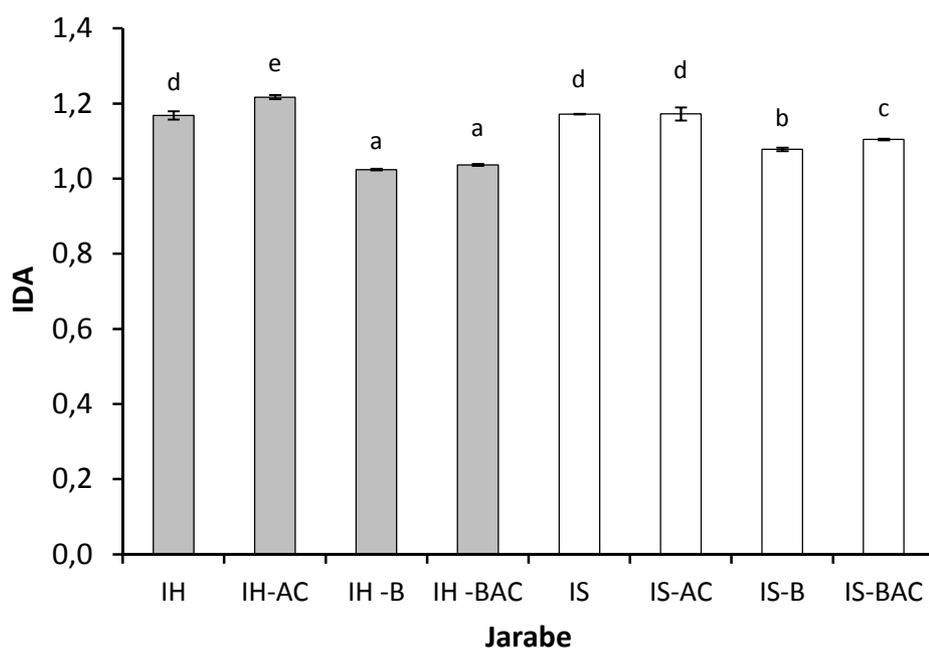
## VIII.1.1. MATRIZ DE CORRELACIÓN

**Tabla VIII.1-1.** Matriz de correlación de de las frambuesas después ser sometidas a las diferentes infusiones. (Infusiones húmedas: IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC; infusiones secas: IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

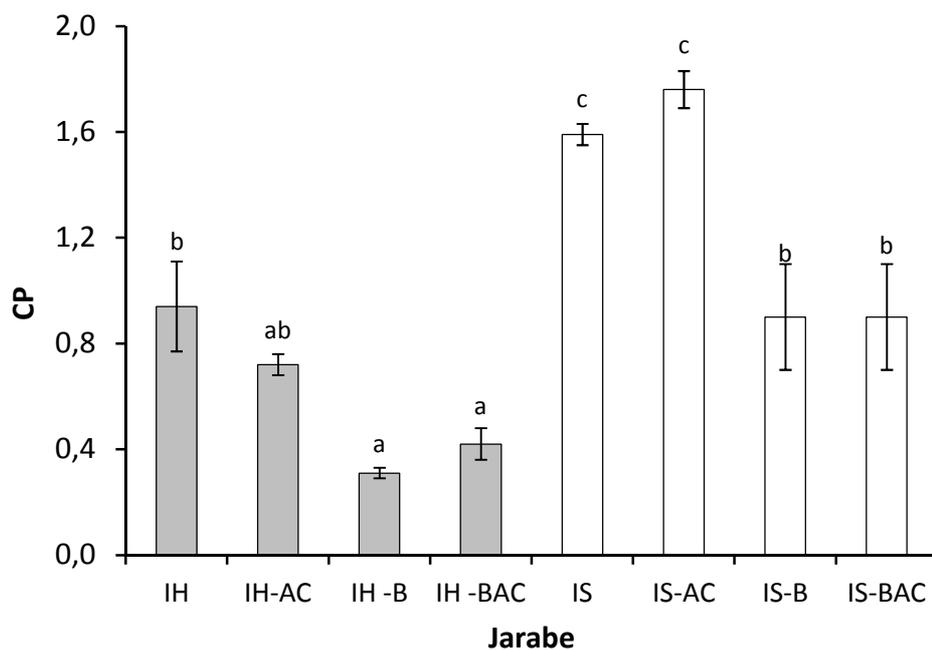
	C* <sub>ab</sub>	h <sub>ab</sub>	ΔE* <sub>ab</sub>	L*	a*	b*	E	ACY	PT	ARP	PC	IDA	FRAP	pH	AT
C* <sub>ab</sub>	1,000	-0,177	0,466	0,029	<b>0,831</b>	0,336	0,125	0,189	0,239	0,539	-0,267	-0,124	0,171	-0,664	0,577
h <sub>ab</sub>		1,000	<b>0,788</b>	<b>0,969</b>	-0,694	<b>0,866</b>	-0,610	-0,419	-0,614	<b>-0,835</b>	-0,499	0,189	-0,139	0,390	-0,364
ΔE* <sub>ab</sub>			1,000	<b>0,889</b>	-0,104	<b>0,987</b>	-0,457	-0,240	-0,401	-0,417	-0,600	0,076	-0,021	-0,051	0,018
L*				1,000	-0,524	<b>0,946</b>	-0,658	-0,445	-0,665	<b>-0,759</b>	-0,604	0,244	-0,072	0,276	-0,295
a*					1,000	-0,243	0,428	0,366	0,512	<b>0,867</b>	0,076	-0,183	0,213	<b>-0,708</b>	0,627
b*						1,000	-0,550	-0,336	-0,493	-0,540	-0,625	0,146	-0,042	0,031	-0,060
E							1,000	<b>0,931</b>	<b>0,880</b>	0,676	<b>0,867</b>	<b>-0,735</b>	0,079	-0,265	0,358
ACY								1,000	<b>0,780</b>	0,536	<b>0,819</b>	<b>-0,895</b>	-0,152	-0,074	0,176
PT									1,000	<b>0,784</b>	0,666	-0,692	-0,063	-0,458	0,606
ARP										1,000	0,342	-0,302	0,214	-0,693	<b>0,719</b>
PC											1,000	-0,696	-0,060	0,069	0,014
IDA												1,000	0,535	-0,144	-0,001
FRAP													1,000	-0,604	0,477
pH														1,000	<b>-0,962</b>
AT															1,000

### VIII.1.2. ÍNDICE DE DEGRADACIÓN DE ANTOCIANINAS (IDA) Y COLOR POLIMÉRICO (CP) DE LOS JARABES OBTENIDOS A PARTIR DE LOS PROCESOS DE INFUSIÓN CON AZÚCARES

El ANOVA realizado sobre ambas variables mostró interacción significativa entre los factores "aditivo" y "tipo de infusión" ( $F_{3,9}= 63,1$ ;  $p<0,00001$  para IDA;  $F_{3,9}= 4,63$ ;  $p<0,02$  para CP).



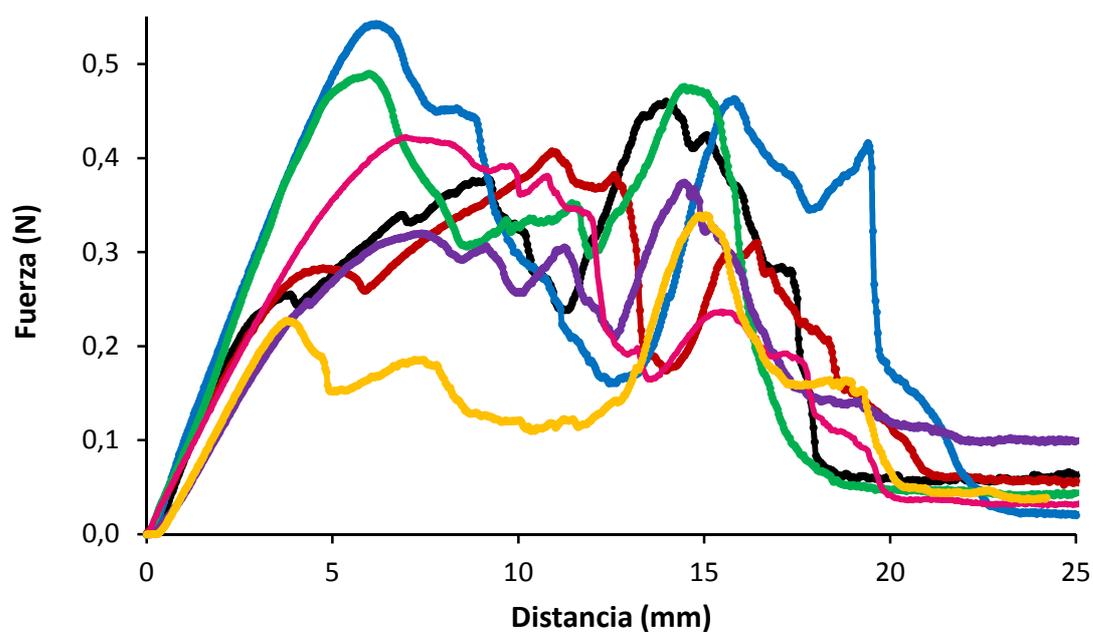
**Figura VIII.1-1.** Índice de degradación de antocianinas (IDA) de los jarabes obtenidos luego de los procesos infusión húmeda (IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC) e infusión seca (IS, IS-B, IS-AC e IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).



**Figura VIII.1-2.** Color Polimérico (CP) de los jarabes obtenidos luego de los procesos infusión húmeda (IH, IH-B, IH-AC e IH-BAC) e infusión seca (IS, IS-B, IS-AC e IS-BAC). Las barras verticales representan la desviación estándar de la media. Medias con una letra distinta son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

## VIII.1.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS FRAMBUESAS OSMOTIZADAS

VIII.1.3.1. Efecto de la variabilidad biológica sobre las curvas fuerza-distancia de las frambuesas frescas sometidas al ensayo de punción.



**Figura VIII.1-3.** Patrones de las curvas fuerza-distancia obtenidas al someter a las frambuesas frescas a ensayos de punción.

VIII.1.3.2. *Parámetros utilizados para analizar propiedades mecánicas de las frambuesas osmotizadas*

**Tabla VIII.1-2.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza/deformación obtenidos para las muestras IH-BAC (a) y IS-BAC (b)

(a)

IH-BAC			
Serie	F <sub>max</sub> (N)	Δ <sub>Fmax</sub> (mm)	W (J)
1	0,14	5,84	0,0005
2	0,18	7,70	0,0008
3	0,11	7,80	0,0006
4	0,13	6,54	0,0005
5	0,10	11,10	0,0005
6	0,09	6,87	0,0004
7	0,07	5,51	0,0002
8	0,10	6,04	0,0004
9	0,06	8,47	0,0003
10	0,14	7,80	0,0007
11	0,10	6,34	0,0004
12	0,19	10,70	0,0012
13	0,11	9,67	0,0008
14	0,16	9,27	0,0006
15	0,12	7,00	0,0005
16	0,17	12,07	0,0011

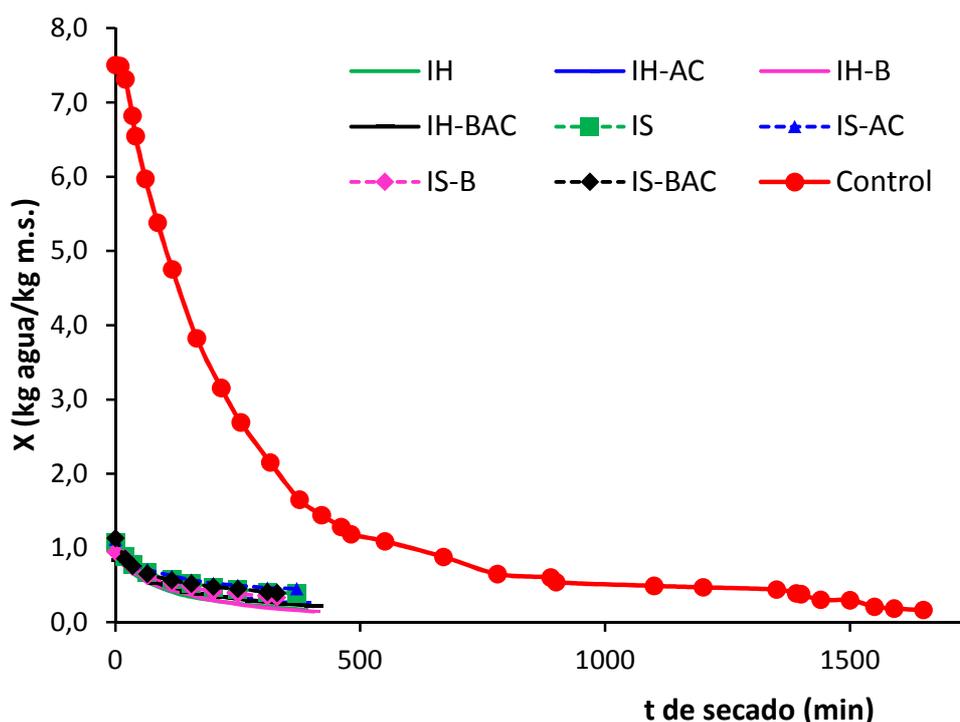
(b)

IS-BAC			
Serie	F <sub>max</sub> (N)	Δ <sub>Fmax</sub> (mm)	W (J)
1	0,24	3,80	0,00052
2	0,27	4,60	0,00076
3	0,42	7,41	0,00137
4	0,41	5,57	0,00151
5	0,47	6,41	0,00178
6	0,42	6,87	0,00172
7	0,31	6,97	0,00103
8	0,33	9,53	0,00207
9	0,40	8,30	0,00253
10	0,49	8,00	0,00177

**VIII.2. ANEXO 2: FRAMBUESAS DESHIDRATADAS MEDIANTE SECADO Y LIOFILIZADO**

### VIII.2.1. EFECTO DE PRETRATAMIENTOS SOBRE LA CINÉTICA DE SECADO POR CORRIENTE DE AIRE

No se detectó período de velocidad de secado constante y se observaron dos períodos de velocidad de secado decreciente en todas las condiciones (no se muestran las curvas). El comportamiento durante el secado fue marcadamente diferente en las muestras pretratadas en comparación con el control (**Figura VIII.2-1**) es decir, las frutas mostraron, como era de esperar, un contenido de humedad menor antes del secado y una velocidad de secado mucho más baja que las muestras control, debido a la deshidratación parcial que sufren las muestras luego de la infusión. Los tiempos de secado necesarios para alcanzar  $a_w = 0,33$  fueron algo menores para las infusiones secas ( $\approx 350$  min) que para las húmedas ( $\approx 393$  min).



**Figura VIII.2-1.** Curvas de secado experimentales obtenidas de las frambuesas sometidas a las distintas infusiones incluyendo la muestra control.

## VIII.2.2. MATRICES DE CORRELACIÓN

**Tabla VIII.2-1.** Matriz de correlación de parámetros colorimétricos y compuestos bioactivos de frambuesas pretratadas secadas por corriente de aire (S) y liofilizadas (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

	ARP	FRAP	ACY	PT	$\Delta E^*_{ab}$	$a^*$	$L^*$	$C^*_{ab}$	CP	IDA	H
ARP	1,000	0,616	0,585	0,542	0,747	0,836	0,808	0,867	-0,598	-0,553	-0,223
FRAP		1,000	0,305	0,524	0,564	0,661	0,633	0,674	-0,652	-0,442	-0,393
ACY			1,000	0,258	0,506	0,640	0,522	0,618	-0,584	-0,874	-0,138
PT				1,000	0,349	0,376	0,320	0,381	-0,068	-0,336	0,064
$\Delta E^*_{ab}$					1,000	0,631	0,967	0,722	-0,776	-0,716	-0,596
$a^*$						1,000	0,726	0,988	-0,741	-0,578	-0,144
$L^*$							1,000	0,809	-0,815	-0,669	-0,569
$C^*_{ab}$								1,000	-0,780	-0,591	-0,219
CP									1,000	0,715	0,592
IDA										1,000	0,420
H											1,000

**Tabla VIII.2-2.** Matriz de correlación de los parámetros físicos de frambuesas pretratadas secadas por corriente de aire (S) y liofilizadas (L) pretratadas mediante las diferentes infusiones (IH, IH-B, IH-AC, IH-BAC, IS, IS-B, IS-AC, IS-BAC).

	$T_g$	$T_2$	$F_{max}$	$SL_{max}$	$k$	E	H	$CR_{final}$	$CR_{15min}$
$T_g$	1,000	-0,942	0,675	0,828	-0,403	-0,704	-0,640	-0,230	0,285
$T_2$		1,000	-0,729	-0,886	0,457	0,641	0,654	0,322	-0,397
$F_{max}$			1,000	0,915	-0,310	-0,504	-0,727	-0,009	0,494
$SL_{max}$				1,000	-0,277	-0,704	-0,762	-0,150	0,528
$k$					1,000	-0,294	0,022	0,419	-0,406
E						1,000	0,661	-0,003	-0,064
H							1,000	-0,306	-0,414
$CR_{final}$								1,000	-0,147
$CR_{15min}$									1,000

## VIII.2.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Parámetros utilizados para analizar propiedades mecánicas de las frambuesas pretratadas secadas por corriente de aire y liofilizadas.

**Tabla VIII.2-3.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las frambuesas control CL (a) y CS (b) mediante ensayos de cizallamiento.

(a)		CL		
Serie	F <sub>max</sub> (N)	ΔF <sub>max</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
1	2197,43	30,12	724,50	5,72
2	1699,65	24,43	605,82	4,17
3	2068,78	29,15	733,73	5,18
4	1578,43	28,17	414,26	5,12
5	1506,39	24,66	381,33	4,86
6	1854,12	27,11	572,63	5,52
7	2133,55	34,72	674,67	6,02
8	1911,45	22,22	564,82	6,00
9	1939,44	29,48	573,88	5,94
10	2384,42	26,05	605,73	7,25
11	1830,27	23,65	656,23	4,71
12	1966,46	28,47	608,29	6,42
13	2394,74	23,01	735,99	6,54

(b)		CS		
Serie	F <sub>max</sub> (N)	ΔF <sub>max</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
1	2098,31	427,90	20,70	8,42
2	2163,73	457,11	26,29	8,13
3	2637,75	537,51	21,92	10,59
4	2450,65	505,75	19,50	9,40
5	1998,34	445,49	21,32	6,96
6	2325,79	487,16	21,13	8,70
7	2512,73	502,80	28,47	9,88
8	2026,75	487,03	29,86	7,29
9	2218,98	493,36	20,73	7,73
10	2074,40	488,63	22,08	7,00
11	2568,27	534,54	24,91	9,10
12	2156,35	536,91	23,05	7,58
13	2377,28	505,07	27,04	8,85
14	2152,27	504,92	22,78	7,40
15	2303,86	550,00	26,90	8,23

**Tabla VIII.2-4.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las frambuesas sometidas a infusiones húmedas liofilizadas (IH L, IH-AC L, IH-B L, IH-BAC L) mediante ensayos de cizallamiento.

Muestra	Serie	F <sub>max</sub> (N)	ΔF <sub>max</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
IH L	1	654,80	16,87	130,07	1,96
	2	633,89	16,58	148,67	2,01
	3	648,81	19,28	147,317	1,99
	4	673,30	17,60	158,19	2,20
	5	667,20	15,65	164,27	2,14
	6	687,45	17,16	155,72	2,64
	7	624,95	21,72	147,21	2,34
IH-AC L	1	471,30	19,58	97,60	1,52
	2	514,43	19,08	105,10	1,51
	3	357,08	21,32	67,58	1,15
	4	343,05	18,48	90,87	0,97
	5	349,93	16,53	103,07	0,90
	6	266,22	15,65	62,24	0,84
	7	282,78	15,28	57,81	0,85
	8	280,32	16,27	45,75	1,11
IH-B L	1	719,64	17,67	169,75	2,12
	2	825,61	22,98	193,52	2,96
	3	752,47	22,82	184,80	2,43
	4	617,93	23,55	141,54	2,41
	5	751,38	19,47	179,16	2,23
	6	564,75	20,32	131,33	2,10
	7	579,46	19,92	132,41	1,83
	8	605,47	17,12	155,56	1,87
IH-BAC L	1	501,15	17,62	117,21	1,49
	2	501,01	17,47	110,47	1,39
	3	458,76	18,82	104,11	1,29
	4	393,95	18,62	92,31	1,08
	5	431,20	17,42	85,12	1,38
	6	293,40	15,85	64,41	1,03
	7	404,29	14,25	110,62	0,98
	8	418,20	17,35	99,46	1,16

**Tabla VIII.2-5.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las frambuesas sometidas infusiones húmedas secadas por corriente de aire IH S e IH-AC S mediante ensayos de cizallamiento.

Muestra	Serie	F <sub>max</sub> (N)	Δ <sub>Fmax</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
IH S	1	604,79	25,57	89,99	3,65
	2	383,84	20,67	56,22	2,28
	3	323,24	19,53	38,54	1,78
	4	340,64	19,82	48,55	1,83
	5	339,40	22,10	41,25	2,09
	6	397,14	19,73	57,64	2,39
	7	348,88	20,05	46,15	1,87
	8	409,91	23,88	62,52	2,40
	9	353,36	19,97	63,22	2,00
	10	288,18	21,43	42,03	1,55
	11	351,33	21,05	43,70	1,47
	12	470,17	21,98	71,13	2,55
	13	323,51	24,05	38,76	1,45
	14	291,98	24,13	51,82	1,16
IH-AC S	1	255,47	21,15	44,09	1,03
	2	197,35	17,32	30,81	0,68
	3	309,51	20,02	44,76	1,42
	4	239,27	21,28	53,09	0,99
	5	477,80	22,33	66,96	2,71
	6	186,54	19,40	44,27	0,80
	7	235,09	24,65	28,37	1,37
	8	224,49	20,65	25,95	0,94
	9	427,15	20,18	65,74	2,32
	10	394,37	19,52	50,61	1,72
	11	358,17	19,42	47,86	1,47
	12	334,29	20,78	58,57	1,43
	13	401,23	23,53	44,55	2,07
	14	345,76	21,53	60,74	1,21
	15	332,90	27,03	52,34	1,51
	16	267,11	27,70	68,29	1,13

**Tabla VIII.2-6.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las frambuesas sometidas infusiones húmedas secadas por corriente de aire IH-B S e IH-BAC S mediante ensayos de cizallamiento.

Muestra	Serie	F <sub>max</sub> (N)	ΔF <sub>max</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
IH-B S	1	396,39	20,65	50,64	2,07
	2	465,18	20,60	68,93	2,54
	3	327,76	19,30	47,85	1,57
	4	527,14	21,23	70,47	2,59
	5	446,58	19,75	68,23	2,63
	6	513,24	21,83	70,48	3,01
	7	359,77	22,65	44,76	2,44
	8	267,41	23,46	35,30	1,63
	9	280,96	23,67	27,14	1,90
	10	484,86	21,17	53,59	2,39
	11	322,24	22,68	56,33	1,61
	12	334,31	20,40	40,11	1,45
	13	310,60	25,28	30,53	1,81
	14	347,65	25,55	27,12	2,03
IH-BAC S	1	342,08	20,82	47,14	1,64
	2	271,82	18,57	52,58	1,41
	3	239,39	22,07	32,78	1,16
	4	199,80	18,67	32,06	0,83
	5	269,47	18,73	55,49	1,12
	6	359,12	20,97	47,01	1,94
	7	288,65	20,13	38,61	1,62
	8	355,95	22,07	43,99	1,89
	9	275,66	21,08	53,64	1,13
	10	253,94	22,43	42,71	1,22
	11	216,64	21,98	38,78	0,98
	12	242,78	20,12	86,58	0,69
	13	230,89	27,78	48,98	1,05
	14	290,42	23,98	30,84	1,37

**Tabla VIII.2-7.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las infusiones secas liofilizadas (IS L, IS-AC L, IS-B L, IS-BAC L) mediante ensayos de cizallamiento.

Muestra	Serie	F <sub>max</sub> (N)	ΔF <sub>max</sub> (mm)	SL <sub>max</sub>	W (J)
IS L	1	505,87	17,30	122,75	2,01
	2	432,67	16,45	91,65	1,34
	3	396,84	17,65	83,27	1,36
	4	408,70	15,95	98,52	1,54
	5	429,04	16,08	103,87	1,55
	6	403,05	19,98	80,03	1,41
	7	445,37	21,22	93,05	1,61
	8	376,06	17,60	78,45	1,72
IS-AC L	1	524,87	18,57	114,22	2,28
	2	456,35	18,47	93,50	2,05
	3	516,27	17,68	101,47	2,16
	4	402,48	20,02	73,94	1,83
	5	422,17	16,85	79,69	1,60
IS-B L	1	581,60	17,97	128,83	2,21
	2	559,51	18,98	117,24	1,93
	3	502,05	19,12	105,77	1,96
	4	587,37	17,51	123,54	2,20
	5	615,56	22,72	128,44	2,43
	6	628,20	17,25	143,01	2,47
	7	667,42	17,32	155,71	2,50
IS-BAC L	1	544,81	23,98	91,04	2,94
	2	452,41	19,22	72,09	2,16
	3	504,49	18,70	85,922	2,49
	4	488,52	20,62	85,41	2,60
	5	597,54	17,48	94,41	3,13

**Tabla VIII.2-8.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las infusiones secas secadas por corriente de aire IS S e IS-AC S mediante ensayos de cizallamientos.

Muestra	Serie	$F_{max}$ (N)	$\Delta_{Fmax}$ (mm)	$SL_{max}$	W (J)
IS S	1	520,90	20,55	68,86	2,65
	2	341,14	20,05	42,18	1,57
	3	516,43	18,80	91,17	2,60
	4	381,51	20,28	43,01	2,02
	5	279,33	20,35	34,09	1,65
	6	297,45	19,53	49,01	1,30
	7	303,09	19,42	31,00	1,37
	8	523,41	25,67	68,57	3,23
	9	335,77	24,63	38,51	2,10
	10	460,15	20,28	63,91	2,58
	11	387,60	21,90	45,96	2,40
IS-AC S	1	316,90	22,47	57,06	1,51
	2	302,35	22,38	37,87	1,35
	3	329,62	19,67	63,25	1,36
	4	282,05	20,58	34,63	1,32
	5	243,87	19,95	36,40	0,94
	6	354,21	23,85	36,65	1,91
	7	363,84	22,95	51,69	1,98
	8	367,47	23,33	38,68	1,67
	9	302,62	21,67	39,61	1,47
	10	327,72	21,73	62,38	1,41
	11	375,33	23,17	53,92	1,58
	12	309,30	23,18	47,43	1,51

**Tabla VIII.2-9.** Parámetros determinados a partir de las curvas fuerza-distancia obtenidos para las infusiones secas secadas por corriente de aire IS-B S e IS-BAC S mediante ensayos de cizallamientos.

Muestra	Serie	$F_{max}$ (N)	$\Delta_{Fmax}$ (mm)	$SL_{max}$	W (J)
IS-B S	1	460,80	21,12	66,98	2,82
	2	573,68	22,97	68,45	3,83
	3	443,86	18,50	59,41	2,29
	4	473,73	19,92	63,83	2,46
	5	358,13	18,58	56,46	1,68
	6	330,41	17,48	67,73	1,94
	7	371,03	16,78	64,02	1,61
	8	455,23	20,63	64,30	2,81
	9	570,10	20,92	72,53	2,90
	10	550,36	19,48	77,69	2,99
	11	357,58	24,32	47,88	2,06
	12	479,90	21,82	50,67	2,58
	13	310,78	21,65	33,15	1,91
IS-BAC S	1	456,06	18,80	60,12	2,47
	2	422,21	19,72	59,10	2,42
	3	401,66	20,70	63,55	1,72
	4	389,43	21,43	41,26	2,12
	5	397,44	21,30	49,98	1,99
	6	351,21	22,23	52,75	1,89
	7	389,42	21,13	55,42	1,88
	8	385,09	23,92	45,67	1,91
	9	402,46	20,53	69,89	1,65
	10	324,44	24,15	37,31	1,48

## VIII.2.4. ISOTERMAS DE SORCIÓN DE AGUA

VIII.2.4.1. *Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua***Tabla VIII.2-10.** Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua de las frambuesas control (CS y CL)

Muestra	$a_w$	H (% b.s.)	Muestra	$a_w$	H (% b.s.)
	0	0		0	0
	0,248	12,905		0,227	12,046
	0,282	15,102		0,238	12,057
	0,338	16,802		0,286	15,072
CS	0,511	19,306	CL	0,398	18,479
	0,574	22,178		0,514	20,503
	0,717	30,257		0,67	29,909
	0,777	31,305		0,718	31,718
	0,847	32,872		0,772	32,721
	0,891	40,673		0,855	41,5

**Tabla VIII.2-11.** Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua de las frambuesas secadas por corriente de aire (S) y sometidas a infusiones húmedas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC).

Muestra	$a_w$	H (% b.s.)	Muestra	$a_w$	H (% b.s.)
	0	0		0	0
	0,224	6,703		0,238	10,101
	0,342	11,625		0,273	13,057
	0,508	15,068		0,328	16,126
IH S	0,545	16,217	IH-AC S	0,515	19,173
	0,624	17,401		0,545	20,98
	0,778	30,783		0,623	25,489
	0,809	32,751		0,752	39,413
	0,864	41,999		0,825	45,562
	0	0		0	0
	0,24	10,862		0,227	7,133
	0,277	12,698		0,275	8,885
	0,371	16,437		0,356	12,346
IH-BAC S	0,511	19,076	IH-B S	0,506	15,694
	0,562	20,379		0,538	17,165
	0,698	29,545		0,674	22,814
	0,784	39,858		0,759	32,702
	0,836	45,27		0,832	42,937

**Tabla VIII.2-12.** Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua de las frambuesas secadas por corriente de aire (S) y sometidas a infusiones secas (IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC).

Muestra	$a_w$	H (% b.s)	Muestra	$a_w$	H (% b.s)
	0	0		0	0
	0,234	7,679		0,249	7,847
	0,248	9,068		0,25	8,416
	0,269	10,044		0,265	9,964
	0,334	13,082		0,309	13,244
IS S	0,503	16,231	IS-B S	0,512	16,063
	0,564	18,361		0,556	18,19
	0,653	23,687		0,672	27,005
	0,702	27,464		0,686	28,867
	0,772	32,128		0,753	32,267
	0,826	41,934		0,816	41,807
	0	0		0	0
	0,228	7,679		0,207	10,567
	0,249	9,068		0,247	12,109
	0,265	10,044		0,262	13,207
	0,34	13,082		0,323	16,095
IS-AC S	0,507	16,231	IS-BAC S	0,509	19,739
	0,541	18,361		0,567	21,434
	0,636	23,687		0,681	27,032
	0,741	27,464		0,733	35,458
	0,787	32,128		0,757	37,921
	0,81	41,934		0,808	45,356

**Tabla VIII.2-13.** Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua de las frambuesas liofilizadas (L) y sometidas a infusiones húmedas (IH, IH-AC, IH-B, IH-BAC).

Muestra	$a_w$	H (% b.s)	Muestra	$a_w$	H (% b.s)
	0	0		0	0
	0,238	4,215		0,243	8,134
	0,24	4,511		0,251	8,796
	0,263	5,344		0,275	9,847
	0,346	7,22		0,353	12,674
IH L	0,508	12,286	IH-AC L	0,509	15,84
	0,595	15,551		0,547	17,476
	0,648	20,751		0,672	27,49
	0,707	28,726		0,695	32,503
	0,769	34,896		0,742	36,395
	0,83	39,213		0,803	45
	0	0		0	0
	0,235	8,195		0,23	4,431
	0,266	9,797		0,241	4,754
	0,272	10,268		0,264	6,019
	0,316	11,958		0,362	8,39
IH-BAC L	0,492	16,061	IH-B L	0,497	9,831
	0,557	20		0,542	11,899
	0,611	25,09		0,644	17,622
	0,71	36,68		0,696	24,006
	0,729	39,176		0,777	31,702
	0,818	45,758		0,812	40,698

**Tabla VIII.2-14.** Datos experimentales de las isotermas de sorción de vapor de agua de las frambuesas liofilizadas (L) y sometidas a infusiones secas (IS, IS-AC, IS-B, IS-BAC).

Muestra	$a_w$	H (% b.s)	Muestra	$a_w$	H (% b.s)
	0	0		0	0
	0,207	6,352		0,211	6,595
	0,24	6,66		0,239	6,865
	0,276	8,313		0,27	8,511
	0,351	11,537		0,356	11,15
IS L	0,515	15,423	IS-B L	0,502	14,551
	0,608	17,547		0,577	16,868
	0,629	19,973		0,69	21,019
	0,68	28,733		0,729	27,877
	0,742	33,485		0,795	34,139
	0,802	42,406		0,825	42,636
	0	0		0	0
	0,236	9,841		0,224	10,154
	0,243	10,939		0,247	9,925
	0,261	11,035		0,264	12,114
	0,342	15,275		0,367	14,703
IS-AC L	0,515	16,92	IS-BAC L	0,502	18,592
	0,619	20,39		0,546	19,454
	0,627	22,946		0,683	29,992
	0,721	36,992		0,73	37,357
	0,775	42,638		0,767	43,361
	0,794	47,225		0,801	47,607