Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

# Propiedades fisicoquímicas y funcionales de productos deshidratados en base a cerezas y zarzamoras de la Patagonia argentina

Franceschinis, Lorena Edith

2016

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Franceschinis, Lorena Edith. (2016). Propiedades fisicoquímicas y funcionales de productos deshidratados en base a cerezas y zarzamoras de la Patagonia argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6120_Franceschinis

Cita tipo Chicago:
Franceschinis, Lorena Edith. "Propiedades fisicoquímicas y funcionales de productos deshidratados en base a cerezas y zarzamoras de la Patagonia argentina". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.
https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6120_Franceschinis

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

**Dirección:** Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. **Contacto:** bibliotecadigital.exactas.uba.ar
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

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

# Propiedades fisicoquímicas y funcionales de productos deshidratados en base a cerezas y zarzamoras de la Patagonia argentina

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

**Lorena Edith Franceschinis**

Directores de tesis: Dra. Daniela Marisol Salvatori

Dra. Carolina Claudia Schebor

Consejero de estudios: Dra. Miryam Cassanello Fernández

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

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, 2016

# Propiedades fisicoquímicas y funcionales de productos deshidratados en base a cerezas y zarzamoras de la Patagonia argentina

El objetivo general fue obtener productos deshidratados a partir de cerezas y zarzamoras a través de la optimización de tecnologías tradicionales de deshidratación. Por un lado, se obtuvieron cerezas deshidratadas en mitades mediante secado convectivo y liofilización, con la aplicación de pretratamientos de ósmosis y escaldado. Por otro lado, se desarrollaron jugos de zarzamora en polvo mediante secado por aspersión y liofilización, utilizando dos matrices encapsulantes, maltodextrina y trehalosa. Se analizaron las propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de todos los productos.

En cuanto a las cerezas deshidratadas, se observó que el pretratamiento de ósmosis produjo cambios en el color y una disminución de los compuestos bioactivos, aunque combinado con secado condujo a muestras con buenas características físicas que podrían destinarse a la generación de golosinas más saludables o agregarse a un mix de cereales. La aplicación de escaldado y secado convectivo permitió obtener productos deshidratados de elevado contenido de polifenoles y alto poder antirradicalario, revalorizando un método tradicional de fácil implementación y menor costo. Las cerezas escaldadas y liofilizadas podrían consumirse directamente como snack, dado que presentaron una mayor preservación del color, conservando los pigmentos antociánicos y los compuestos fenólicos de la fruta fresca. Adicionalmente su baja higroscopicidad, facilita su almacenamiento. Considerando su fácil rehidratación podrían destinarse a aplicaciones que requieran un producto similar a la fruta fresca.

Los polvos de zarzamora liofilizados con maltodextrina presentaron la mayor retención de compuestos bioactivos y actividad antirradicalaria. Los polvos obtenidos por secado por aspersión presentaron las mejores propiedades físicas, con mayores valores de $T_g$ y menor movilidad molecular que los polvos liofilizados. Los estudios de almacenamiento durante un año mostraron que, envasados herméticamente, pueden ser expuestos a diferentes condiciones de luz y temperatura sin modificaciones en el color ni pérdida de los compuestos bioactivos encapsulados.

**Palabras clave:** cerezas, zarzamoras, liofilización, secado convectivo, secado por aspersión, antocianinas, polifenoles, propiedades físicas.

# Physicochemical and functional properties of dehydrated products based on sweet cherries and blackberries from Argentinean Patagonia

The objective was to obtain dehydrated products from sweet cherries and blackberries through optimization of traditional dehydration technologies. On one hand, dehydrated sweet cherry halves were obtained by convective drying and freeze drying, with the application of blanching and osmosis pretreatments. On the other hand, blackberry juice powders were developed by spray drying and freeze drying, using two carrier matrices, maltodextrin and trehalose. Physico-chemical, structural and functional properties of all the products were studied.

Regarding dried sweet cherries, osmosis pretreatment produced changes in color, and a decrease of bioactive compounds. However, when combined with convective drying, it led to samples with good physical characteristics, that could be consumed as healthier candies or incorporated into a cereal mix. The application of blanching and convective drying yielded dehydrated products with a high content of phenolic compounds and high antiradical power, reconsidering the value of a traditional method of easy implementation and lower cost. Blanched and freeze-dried cherries could be directly consumed as snacks, as they exhibited a greater preservation of the color, the anthocyanin pigments and the phenolic compounds of the fresh fruit. In addition, its low hygroscopicity facilitates the storage. Considering they also showed easy rehydration, they could be used for applications that require a product more similar to fresh fruit.

Freeze-dried blackberry powders with maltodextrin as carrier showed the highest retention of bioactive compounds and antiradical activity. The powders obtained by spray drying showed the best physical properties, with higher $T_g$ values and lower molecular mobility than freeze-dried powders. Storage studies showed that the blackberry powders can be exposed to different conditions of light and temperature for one year without relevant changes in color or loss of encapsulated bioactive compounds.

**Keywords:** sweet cherries, blackberries, freeze drying, convective drying, spray drying, anthocyanins, polyphenols, physical properties.

## *AGRADECIMIENTOS*

*A mis directoras Daniela Salvatori y Carolina Schebor, por su dedicación constante a mi trabajo de investigación y a la escritura de mi tesis, por todas las horas de dedicación, comprensión, y paciencia. Gracias por confiar en mí, permitirme el placer de trabajar con ellas iniciándome en la investigación y acompañarme en este camino de crecimiento personal y profesional.*

*A la Universidad Nacional de Comahue y en conjunto a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por haberme otorgado la beca que me permitió realizar este trabajo.*

*A la Facultad de Ciencias y Tecnología de los Alimentos de la Universidad Nacional de Comahue, al Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas (PROBIEN, CONICET-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 ayudarme y compartir muchos momentos durante estos años de trabajo.*

*Especialmente quiero agradecer a Natalia Sosa y a Paula Sette por su colaboración especial en los trabajos de mi tesis y los momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio. A Mónica Del Castillo por las horas dedicadas a ayudarme, su predisposición y energía volcadas en el laboratorio, gracias.*

*A Mabel Vullioud, por el apoyo y comprensión de todos estos años, la ayuda incondicional y la guía espiritual, muchas gracias. A Mónica Ochoa y Alicia Kesseller siempre dispuestas a darme una mano, asistirme y ser mis referencias en el laboratorio. A mis amigas Silvi y Caro que siempre están ahí para brindarme una palabra, ayuda y contención, sobre todo en los momentos que las necesito, gracias.*

*A Agus y Celi porque además de compartir el trabajo y la oficina, nos unen un montón de momentos lindos, matecitos, y charlas. Gracias por su compañía diaria, su*

*buena onda y por estar siempre que las necesito. Gracias por toda la ayuda brindada, la contención y ser mi cable a tierra tantas veces.*

*A mis hermanas, Celi, Juli, Dani y Aye, por estar siempre en las buenas y sobre todo en las malas. Especialmente a Aye, gracias por alojarme en cada viaje a Buenos Aires. Gracias a todas por todos los momentos compartidos.*

*A mis padres, por su amor incondicional, por su confianza, su apoyo y ayuda. Por haber sido mis guías, porque todo lo que soy se los debo a ellos, gracias.*

*A Martín, por el apoyo, por la comprensión, por la contención y ayuda constante para que pueda lograr esta meta. Los abrazos en tiempos críticos y su amor en cada gesto me dan fuerza e inspiran, gracias.*

*A mis hijos, Renzo y Teo, gracias por su amor y robarme mil sonrisas.*

*Y fundamentalmente quiero agradecer a todos los que han encendido la chispa en mí, mientras he transitado este camino. Como dijo Albert Schweitzer "A veces nuestra propia luz se apaga, y se vuelve a encender por una chispa de otra persona. Todos tenemos algún motivo para estar profundamente agradecidos con aquellos que han vuelto a prender la llama dentro de nosotros"*

*A mis padres,*
*a Martín, Renzo y Teo*

# ÍNDICE


I. **INTRODUCCIÓN**……..... 1

I.1. **FRUTAS FINAS DE IMPORTANCIA EN LA PATAGONIA ARGENTINA**…….. 1

I.1.1. **Frutas finas: berries y cherries**…….……..... 1

I.1.2. **Importancia de las frutas finas a nivel mundial, nacional y regional** ……... 2

I.1.2.1. ***Producción mundial de cereza y zarzamora***…….……..…… 4

I.1.2.2. ***Producción nacional y regional de cereza y zarzamora***…….……..… 6

I.1.3. **Descripción general de las materias primas utilizadas: cereza y zarzamora**…… 8

I.1.3.1. ***Generalidades de la cereza***…...…….. 8

I.1.3.1.1. *Taxonomía, morfología y composición*……..……...…… 8

I.1.3.1.2. *Fisiología y maduración de la cereza*.…….……...…… 10

I.1.3.1.3. *Índices de cosecha y parámetros de calidad de la cereza*……... 12

I.1.3.1.4. *Cereza variedad Lapins*……... 14

I.1.3.2. ***Generalidades de la zarzamora***…...……...…… 16

I.1.3.2.1. *Taxonomía, morfología y composición*……...……..….. 16

I.1.3.2.2. *Zarzamora variedad Black Satin*……...…….. 16

I.1.4. **Industrialización de cerezas y zarzamoras. Productos tradicionales**..….. 18

I.2. **PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN**….……...…… 20

I.2.1. **Secado convectivo**……...…… 21

I.2.2. **Secado por aspersión**……...……...…… 23

I.2.3. **Liofilización**…….…… 24

I.2.4. **Deshidratación osmótica**……...…. 26

I.3. **CALIDAD DE PRODUCTOS DESHIDRATADOS**..…….…… 28

I.3.1. **Compuestos bioactivos** ……..…… 29

I.3.1.1. ***Polifenoles***…...…… 29

I.3.1.1.1. *Antocianinas*...…… 31

I.3.2. **Reacciones de pardeamiento** …… 35
I. 3.3. **Propiedades físicas**…..…… 36
I.3.3.1. ***Color superficial***……..…… 36
I.3.3.2. ***Características estructurales y su relación con la textura***……..…… 38
I. 3.3.3. ***Transiciones vítreas***.……...…… 39
I. 3.3.4. ***Movilidad molecular del agua y los solutos***……...…… 41
I.3.3.5. ***Capacidad de rehidratación***.…… 42

II. **OBJETIVOS**……. 44

II.1. **Objetivo general**…….. 44
II.2. **Objetivos específicos**…… 44

III. **MATERIALES Y MÉTODOS**…..……. 45

III.1. **MATERIALES**…… 45
III.1.1. **Materias primas**…...…… 45
III.1.2. **Aditivos**……...…….. 45
III.1.2.1. ***Preparación de sistemas de infusión***…….... 45
III.1.2.2. ***Formulación de soluciones de alimentación***…… 45

III.2. **PREPARACIÓN DE MUESTRAS**…… 46
III.2.1. **Productos deshidratados de cereza**...……...… 46
III.2.1.1. ***Pretratamientos***…… 46
III.2.1.1.1. *Infusión seca en sacarosa (IS)*……..…… 46
III.2.1.1.2. E*scaldado (E*)…… 48
III.2.1.1.3. *Control (C*)…… 48
III.2.1.2. ***Procesos de deshidratación***…….…….. 48
III.2.1.2.1. *Secado en corriente de aire (S)*……..…….. 48
III.2.1.2.2. *Liofilización (L)*……..…….. 49
III.2.1.3. ***Conservación de las cerezas deshidratadas***……..…… 49

III.2.2. **Polvos de zarzamora**……..…… 50
III.2.2.1. ***Obtención de jugo***……...…….….. 50
III.2.2.2. ***Formulación de soluciones de alimentación***…...…….…… 50
III.2.2.3. ***Procesos de deshidratación***……...…… 50
III.2.2.3.1. *Liofilización*…….……. 50
III.2.2.3.2. *Secado por aspersión*…… 51
III.2.2.4. ***Conservación de los polvos***……...……...……. 51
III.2.2.5. ***Almacenamiento de los polvos***…….……. 52

III. 3. **ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS**……...…… 52

III.3.1. **Contenido de agua**…… 52
III.3.1.1. ***Materias primas y cerezas deshidratadas***……. 52
III.3.1.2. ***Polvos de zarzamora***…….……. 53
III.3.2. **Actividad acuosa**…..……...…….. 53
III.3.3. **pH**…….....…… 54
III.3.4. **Acidez total**….…….. 54
III.3.5. **Sólidos solubles**…….…… 54
III.3.6. **Cenizas**……..……...……. 55
III.3.7. **Antocianinas monoméricas (ACY)**……...……..…… 55
III.3.8. **Porcentaje de Color Polimérico (%CP)**……...…….. 56
III.3.9. **Polifenoles Totales**…… 58
III.3.10. **Capacidad antirradicalaria**…...…… 59
III.3.10.1. ***Método de decoloración del radical libre estable DPPH$^{\bullet}$***…....…… 59
III.3.10.2. ***Método de decoloración del radical catión ABTS$^{+\bullet}$***……. 60
III.3.11. **Determinación de azúcares**…...…… 61
III.3.11.1. ***Azúcares totales***……...…… 61
III.3.11.2. ***Azúcares reductores***……...……. 61
III.3.12. **Encogimiento Volumétrico**..…….. 62
III.3.13. **Color Superficial** ….……..……. 63
III.3.14. **Higroscopicidad**…….. 64
III.3.15. **Propiedades mecánicas**…….. 64
III.3.16. **Humidificación**……...…… 67
III.3.17. **Transiciones vítreas**…...…… 67

III.3.18. **Movilidad molecular**……...…….... 68
III.3.19. **Comportamiento de rehidratación**.…….. 69
III.3.20. **Solubilidad**……..…… 70
III.3.21. **Densidad aparente ($\delta_a$)**……...……..…… 71
III.3.22. **Análisis morfológico de partículas de polvo**……..……...…71

III. 4. **DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO**…… 72

IV. **RESULTADOS Y CONCLUSIONES**…….. 74

IV.1. **PARTE 1: PRODUCTOS DESHIDRATADOS EN BASE A CEREZA**…… 74
IV.1.1. **Caracterización de las cerezas frescas**……..…. 74
IV.1.2. **Cambios composicionales de los productos deshidratados**…….. 76
IV.1.2.1. ***Contenido de agua y azúcares***…….. 76
IV.1.2.2. ***Polifenoles y poder antirradicalario***..……..……..... 80
IV.1.3. **Evaluación del color**…… 83
IV.1.3.1.***Color superficial***…… 83
IV.1.3.2. ***Degradación de antocianinas y formación de compuestos pardos***…. 88
IV.1.4. **Cambios estructurales y capacidad de captación de agua**.…….. 95
IV.1.4.1. ***Encogimiento volumétrico y densidad aparente***…….……. 96
IV.1.4.2. ***Propiedades mecánicas***……...……...……..…… 99
IV.1.4.3. ***Temperaturas de transición vítrea***……..…… 106
IV.1.4.4. ***Movilidad molecular***……..…… 108
IV.1.4.5. ***Higroscopicidad***…..…… 110
IV. 1.4.6. ***Comportamiento de rehidratación***…….…… 113
IV. 1.5. **Integración de resultados**..……...…… 120
IV. 1.6. **Conclusiones**…..……...……. 123

IV. 2. **PARTE 2: POLVOS DE ZARZAMORA**…….…… 125
IV.2.1. **Propiedades de la zarzamora congelada**…...……...…… 127
IV.2.2. **Color y propiedades funcionales de los polvos**……....…… 129
IV.2.3. **Propiedades físicas de los polvos**…...……..…… 133
IV.2.4. **Estudio de estabilidad durante el almacenamiento**……..…….. 146

IV.2.4.1. ***Polvos de zarzamora obtenidos por liofilización***……..……. 147
IV.2.4.1.1. *Análisis del color*…...……..……...… 147
IV.2.4.1.2. *Porcentaje de retención de antocianinas y polifenoles*.…...…….. 149
IV.2.4.1.3. *Actividad antirradicalaria*..……...……. 151
IV.2.4.2. ***Polvos de zarzamora obtenidos por secado por aspersión***……. 153
IV.2.4.2.1. *Análisis del color*…...……. 153
IV.2.4.2.2. *Porcentaje de retención de antocianinas y polifenoles*……..…… 154
IV.2.4.2.3. *Actividad antirradicalaria*..……...……. 156
IV.2.5. **Integración de resultados**..……..……...……... 158
IV.2.6. **Conclusiones**…..……. 160

V. **CONCLUSIONES FINALES**……...……..... 163

VI. **NOMENCLATURA**...……...……... 164

VI. **BIBLIOGRAFÍA**……...……... 166

# I. INTRODUCCIÓN

## I.1. FRUTAS FINAS DE IMPORTANCIA EN LA PATAGONIA ARGENTINA

### I.1.1. Frutas finas: berries y cherries

Las denominadas "frutas finas" integran un conjunto de diferentes especies que se caracterizan por su reducido tamaño, en comparación con las frutas de pepita o las cítricas. Es una denominación práctica que se vincula al aspecto comercial de los frutos. Dentro de este grupo, se consideran al menos dos subgrupos, más claramente identificados en inglés: berries y cherries (Von Bernard y de Obschatko, 2003). Dado que las denominaciones en inglés son más claras y precisas es que se utilizan frecuentemente en forma comercial, y por tal motivo también se nombrarán de esa forma en el presente trabajo.

El subgrupo denominado "berries" está integrado por pequeñas frutas que comparten las características de poseer sabores acidulados y una rápida perecibilidad. Comúnmente, y sobre todo en aplicaciones gastronómicas, los berries son denominados también "frutos del bosque" (Bruzzone, 2007). Se encuentra conformado por frutas pertenecientes a distintos Géneros y Especies:

- Frutilla o "strawberry" (*Fragaria ananassa* e híbridos)
- Arándano o "blueberry" (*Vaccinium corymbosum*)
- Frambuesa o "raspberry" (*Rubus idaeus*)
- Mora y zarzamora o "blackberry" (híbridos del género *Rubus*)
- Grosella o "gooseberry": grosella blanca o uva espina (*Ribes grossularia*); grosella negra o casis (*Ribes nigrum*) y grosella roja o corinto (*Ribes rubrum*).

Debido a que los berries son cultivos de distinta expresión vegetativa, asimismo pueden subdividirse en:

- Berries arbustivos, que incluyen frambuesas, moras, grosellas y arándanos.
- Berries herbáceos, se encuentra la frutilla, considerada un cultivo hortícola (Gomez Riera y col., 2014).

Por otro lado, el subgrupo denominado cherries, comprende los frutos menores de las frutas de carozos, es decir la cereza (*Prunus avium*) y la guinda (*Prunus cerasus*), (Bruzzone, 2007). Ambas pertenecen al mismo género y botánicamente son drupas, es decir poseen un endocarpio leñoso no comestible.

La traducción al castellano del término "berries" es "bayas". Ambas denominaciones se utilizan para englobar numerosas frutas pequeñas, y otorgarles así un nombre comercial, lo cual no implica que estas frutas presenten una conformación estructural que botánicamente se denomine "baya". El Código Alimentario Argentino, en su Artículo 888 del capítulo XI (alimentos vegetales) en la última modificatoria del año 2013, creó el grupo "bayas y otras frutas pequeñas" para incluir a frutos muy diversos que comparten las características de poseer un tamaño reducido. Bajo esa denominación se encuentran incluidas frutas tan diversas como la uva, el mistol, la mora arbórea (fruto de la morera), distintas frutas silvestres (sauco, calafate, maqui, murra, piquillín, rosa mosqueta, zarzaparrilla, frutilla silvestre) y todas las berries (frutilla, arándano, frambuesa, mora y zarzamora, grosellas), (C.A.A., 2016). Sin embargo, no se encuentran incluidas las cherries, por lo cual el grupo no considera frutas finas sino sólo berries y otras frutas pequeñas.

En el presente trabajo se seleccionaron dos frutas finas cultivadas en la norpatagonia argentina, cereza y zarzamora, la primera pertenciente al grupo de las "cherries" y la segunda al grupo de las "berries" para desarrollar distintos productos deshidratados.

### I.1.2. **Importancia de las frutas finas a nivel mundial, nacional y regional**

Las frutas finas constituyen uno de los grupos de productos más dinámicos del comercio alimentario mundial en los últimos 20 años. Principalmente el mayor crecimiento se produjo durante la década comprendida entre 1997-2006, donde el crecimiento fue ininterrumpido en cuanto a la producción, exportación, y demanda de estas frutas (Bruzzone, 2007). La causa principal del aumento de consumo de las frutas finas ha sido un marcado cambio en los hábitos de consumo, principalmente en EEUU y Europa, promovido por el descubrimiento de nuevas propiedades nutritivas y

medicinales (COFECYT, 2016a). Diversos estudios prevén que se mantendrá una fuerte demanda de frutas finas siguiendo con la tendencia de los últimos años, y se llevará a cabo en forma consistente a través del tiempo siempre y cuando estos frutos continúen siendo considerados como un "delicatesen" por parte de cierto nicho de consumidores, y que sigan dispuestos a pagar precios superiores a los que se erogan por otras frutas tradicionales (Caminiti, 2005). El costo más elevado en comparación a la fruta tradicional radica en que debido a su alta perecibilidad un 90% del volumen mundial de frambuesas, moras y grosellas se comercializan en forma congelada (Bruzzone, 2007). El consumo creciente de berries respondió también a que mediante congelación, principalmente congelación IQF (congelado rápido individual), si bien los costos de producción y logística se incrementaron, se logró dar una oferta más extendida durante todo el año, logrando una mayor diversificación en especies y en presentaciones (Caminiti, 2005). Por ello, si bien las berries representan sólo un 2% del volumen total de fruta, el valor económico asociado a su exportación es considerable. Si se suma a las berries el cultivo de cereza, la producción mundial de fruta fina (6.620 millones de toneladas en el año 2006) representa un 3% de la producción mundial total de frutas, representando la frutilla un 52,1% del total producido para este grupo, la cereza el 30,5 %, las grosellas el 11,2%, la frambuesa el 6,3 % y el arándano un 5,6% (COFECYT, 2016b). Mundialmente los principales productores y consumidores de frutas finas son los países del Hemisferio Norte, Estados Unidos, Canadá, Europa del Norte, incluyendo Rusia, y en menor medida Japón (Gómez Riera y col., 2014). La demanda insatisfecha, a su vez promovió un crecimiento en las inversiones y plantaciones para poder otorgar una mayor oferta. En la Norpatagonia, en los últimos años existió un crecimiento debido a nuevos emprendimientos de plantaciones, ya sean grandes superficies como el caso de de cerezas en Chimpay (Valle Medio de Río Negro), o como el de algunos productores tradicionales de pera y manzana del Alto Valle de Río Negro y Neuquén que diversificaron su producción plantando 3 a 4 ha de fruta fina.

Cabe considerar que los berries arbustivos y las cerezas son perennes y una vez implantados la vida útil del cultivo es más o menos larga (entre 10 y 25 años). Su perfil de entrada en producción es variable pero en forma general, los berries arbustivos son más rápidos. Esto tiene un fuerte impacto sobre el cuadro financiero de la explotación

(Gomez Riera y col., 2014). En todos los casos se trata de producciones intensivas en mano de obra y capital, que generan alta rentabilidad en pequeñas superficies y son movilizadoras de las economías locales y regionales. Las características de perecibilidad de estas frutas imponen requerimientos muy específicos con relación a la poscosecha y al transporte (Bruzzone, 2007). Gomez Riera y col., 2014 en su documento realizado bajo un proyecto de MINCyT-BIRF, "Visión prospectiva de la cadena de frutas finas al 2030" establecieron la oferta y el consumo interno de frutas finas para nuestro país. El componente nacional de oferta de frutas finas puede describirse como una producción madura estable en cerezas y frutilla, con un componente importante de consumo interno fresco para ambos productos. Se exporta el 50% de la producción nacional de frutilla en forma congelada, mientras que la cereza se exporta en fresco. Los berries arbustivos, arándano, grosella, mora y frambuesa, poseen ritmos de producciones más activos.

#### I.1.2.1. ***Producción mundial de cereza y zarzamora***

La superficie mundial implantada con cereza supera las 376.000 ha, siendo los principales países productores todos pertenecientes al hemisferio norte. Turquía, Estados Unidos, Irán, Italia, y Bielorrusia constituyen (en orden de importancia) los 5 primeros países en cuanto a producción de cereza (FAO, 2009). La producción mundial supera los 2 millones de toneladas y presenta una tendencia creciente. En cuanto al comercio internacional de estos frutos, el crecimiento porcentual de las exportaciones considerado en millones de dólares, supera al crecimiento porcentual de las exportaciones medido en toneladas, lo cual sugiere un aumento en la relación precio/volumen debido a una alta demanda de cerezas en el mercado internacional (Profrutal, 2010). Gomez Riera y col., (2014) publicaron la evolución de la exportación mundial de cerezas (≈ 260.000 tn) indicando a los 5 primeros países exportadores: Turquía, Estados Unidos, Austria, Chile y España. La Argentina importaba tradicionalmente cerezas, en cifras cercanas al millón de dólares. Con el incremento productivo de los últimos años, no sólo aumentaron las exportaciones sino que también se sustituyeron las importaciones desapareciendo en el año 2002 (Von Bernard, y de Obschatko, 2003). Con respecto a la exportación de cereza fresca, la Argentina es el segundo país exportador del hemisferio sur (alrededor de 3.000 tn en el año 2010). En

primer lugar se encuentra Chile que comercia el 90 % del volumen total exportado desde el hemisferio sur (50.000 tn en el año 2010). Nueva Zelanda y Australia que son los restantes países exportadores del hemisferio sur, exportan volúmenes similares (1.500 tn en el año 2010). Nuestro país cuenta con la ventaja relativa que es la cercanía a los mercados de Norte América y Europa, por sobre los países de Oceanía, sumado a la posibilidad de ser unos de los primeros en ingresar al mercado (Pellegrini, 2011).

Resulta un poco más difícil obtener datos estadísticos específicos de la producción de zarzamora debido a que no es una fruta de volumen relevante dentro de las berries. Por ejemplo, es sabido que las frutillas participan con el 72% de la producción mundial de berries, le siguen los arándanos con el 10% y las frambuesas con el 9%. El resto de los berries se agrupan como no especificados y representan el 9% restante, en el que aproximadamente un 72 % es asignado a las zarzamoras (Caminiti, 2005). Por lo tanto, se estima que la producción mundial de zarzamoras ronda alrededor de 60.000 toneladas, y que el 90% de la misma se destina al procesamiento ya que por su sabor ácido característico, estas bayas no son muy populares como fruta de mesa. Estados Unidos es el principal productor mundial y su producción interna, cercana a las 13.000 toneladas, es aproximadamente el 22% del total mundial. El resto de la producción mundial se encuentra dispersa principalmente en países del Hemisferio Sur entre los que se destacan Nueva Zelanda y Chile. En Europa existen pequeñas áreas de producción en países como España, Inglaterra, Francia, Yugoslavia, Polonia y Hungría, que se destinan principalmente, a la exportación, entre los meses de junio y octubre, hacia países de Europa Occidental como Alemania y Holanda. Los mercados internacionales demandan, preferiblemente, zarzamora congelada mediante la tecnología IQF, debido a que este proceso amplía la vida útil de la fruta que es altamente perecedera, manteniendo una buena presentación en cuanto a tamaño, textura y consistencia y facilitando la utilización por parte de los consumidores. Algunas variedades de zarzamoras dulces se exportan por vía aérea, debido a su alta perecibilidad y a que se demandan volúmenes pequeños. La zarzamora congelada se exporta por vía marítima marítima. La frambuesa, moras y grosellas frescas se comercializan en clamshells de 170 g, contenidos en bandejas de cartón de 12 unidades. En tanto, el producto congelado se envasa en bolsas de polietileno (70-100 micrones)

contenidas en cajas de cartón corrugado de 10 Kg (Ministerio de Economía y Producción, 2016).

### I.1.2.2. ***Producción nacional y regional de cereza y zarzamora***

Las principales regiones productoras de cereza en nuestro país se encuentran en Mendoza y la Patagonia. Otras zonas productivas son Buenos Aires y San Juan, pero contribuyen en muy baja proporción relativa (Mamaní, 2015). Se estima que la superficie implantada con cerezos en nuestro país alcanza cifras de 2.500 ha, de las cuales la provincia de Mendoza contribuye con un 46%, con un 26% la Patagonia Sur y un 21% la Patagonia Norte. Según el Censo Frutícola Provincial 2010 y la Fundación de Desarrollo Rural (IDR), en el año 2010 se relevaron 1.151 ha de cerezos, en la Provincia de Mendoza sin embargo se observa una tendencia a disminuir la superficie plantada, en contraposición a lo que sucede en la zona Patagónica que se encuentra en pleno crecimiento (Pellegrini, 2011). Dentro de la Patagonia existen dos zonas en expansión como son los valles de Santa Cruz, Chubut, (Patagonia Sur) y el alto Valle de Río Negro y Neuquén (Patagonia Norte). Según datos del INTA y el Mercado Central de Buenos Aires (MCBA), en la región patagónica sur, en el año 2009 estaban implantadas 670 hectáreas de cerezo; de las cuales 200 ha se encuentran en el Valle Inferior del Río Chubut, y 232 ha en Los Antiguos, provincia de Santa Cruz. Estas plantaciones poseen sistemas de alta densidad, por lo que se obtienen importantes rendimientos a pesar de que la superficie cultivada no sea extensa. En la región patagónica norte, en el año 2008, según datos del Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), Neuquén poseía 274 ha de cerezo, de las cuales 152 ha se encontraban en El Chañar. La provincia de Río Negro poseía un total de 247 ha, el 50% de las cuales se encontraban ubicadas en la localidad de Chimpay (Arnal, 2009). Cabe destacar que la provincia de Río Negro contribuye con la proporción más alta de la producción que se exporta del país llegando a 60 % del volumen exportado (Pellegrini, 2011).

Acorde a las diferencias latitudinales y climáticas de las zonas productivas, existe una gran variación en el desarrollo de la fenología de este cultivo en las distintas provincias. Así, la fruta primicia se da en Mendoza en el mes de Noviembre, seguida

por Neuquén, Río Negro y Chubut en Diciembre y por último Santa Cruz en Enero. La principal variedad implantada es la Bing, pero en los últimos años y en las nuevas plantaciones se observa un cambio varietal. Así, se incrementó la participación de variedades Van, Lapins, New Star, Sweet Heart, entre otras (Raffo, y col., 2006).

El destino fundamental de las cerezas argentinas es el mercado interno, obedeciendo a una proporción promedio del 65 % para el mercado interno y del 35 % para exportación. La provincia de Buenos Aires recibe el 90 % de la cereza destinada al mercado nacional, en tanto que Córdoba y Santa Fe, el restante 10 % (Mamaní, 2015).

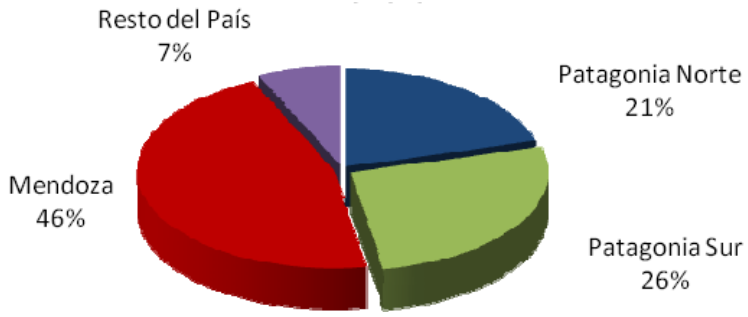


**Figura I-1** Producción de cereza en la República Argentina (Pellegrini, 2011).

El cultivo de zarzamora representa una alternativa comercial atractiva para nuestro país y la región, ya que tiene gran demanda en los países del hemisferio norte como producto fresco y congelado (Bruzzone, 2009). Si bien esta fruta era considerada tradicionalmente de la región cordillerana (la Comarca Andina del Paralelo 42°) hoy su cultivo cuenta con un creciente desarrollo en la región de los valles irrigados de Río Negro y Neuquén. La Comarca Andina del Paralelo 42º, que es la zona de mayor relevancia en cuanto a producción de fruta fina, está conformada por las localidades de El Bolsón, El Hoyo, Epuyén y Lago Puelo, y cuenta con claras ventajas comparativas para el cultivo de berries (Ministerio de Economía y Producción, 2016). Por lo tanto más del 70% de la superficie cultivada con frambuesas, zarzamoras y grosellas se concentra en territorio patagónico. Se registran implantadas aproximadamente unas 250 ha de frambuesas y 30 ha de zarzamoras, de las cuales 80 ha y 9 ha, respectivamente, se ubican a lo largo de los valles de los ríos Limay y Negro. El cultivo de zarzamoras en

particular cuenta con excelentes perspectivas de desarrollo en estos ambientes. Es una especie más plástica, adaptable a diferentes tipos de suelos y con gran potencial productivo. También existen plantaciones de frambuesa y zarzamoras en Tucumán (Tafí Viejo), en Santa Fe (Santa Isabel), y el norte de Bs. As. (Arrecifes, Baradero, Zárate, Lima y Tandil). Asimismo se producen zarzamoras en Entre Ríos (Concordia y Nogoyá), aunque la superficie cultivada es poco significativa (Bruzone, 2009). La zarzamora, al igual que el resto de los berries son una alternativa de diversificación para muchos de los pequeños productores frutícolas afectados por los avatares de la fruticultura tradicional (peras y manzanas) de la región patagónica (Caminiti, 2005). A partir de 2001, en Argentina comenzó un proceso de sustitución de importaciones que fue notorio en todos los berries, tanto frescos como congelados. Esta reactivación se vio favorecida por la demanda de la industria local, que hasta ese momento se abastecía fundamentalmente de materia prima importada de Chile. Sin embargo, aún resta sustituir con fruta producida localmente alrededor de 650 toneladas de frambuesa congelada (Ministerio de Economía y Producción, 2016).

### I.1.3. **Descripción general de las materias primas utilizadas: cereza y zarzamora**

#### I.1.3.1. ***Generalidades de la cereza***

##### I.1.3.1.1. *Taxonomía, morfología y composición*

La cereza *(Prunus avium)* es el fruto del cerezo, árbol perteneciente a la familia de las Rosáceas. Son drupas, de forma redondeada o globosa con una depresión en el ápice por lo que se asocia a una figura de corazón. Poseen un carozo redondo y casi liso (Eroski Consumer, 2013). La piel es de color rojizo a negruzco y la pulpa es blanda y jugosa, presentando un sabor ligeramente dulce (Arguiñano, 2000). El tamaño de este fruto oscila, según la categoría comercial, entre los 13-20 mm de alto, con un diámetro aproximado de 20-30 mm; el peso se encuentra en el rango de 6-12 gramos (Eroski Consumer, 2013).

Alonso y col (2005), realizaron una descripción de la morfología de la cereza mediante microscopía electrónica de barrido (**Figura I-2**). Según los autores la epidermis se encuentra compuesta por pequeñas células poligonales (40-50 μm de diámetro) y estomas. Sobre la epidermis se deposita una capa acelular que consiste de una cutícula hidrófoba delgada de 1 μm de espesor aproximadamente, y sobre su superficie se pueden observar salpicaduras de pequeñas gotas de cera. Los estomas están conformados por 2 células de guarda de aproximadamente 25 a 30 μm de longitud rodeadas por un par de células auxiliares de 40 μm de longitud. Estas células conforman ostiolos semicerrados, de aproximadamente 20 μm de diámetro. Adicionalmente, observaron un tejido subepidérmico conformado por 2 a 3 capas de células muy pequeñas de paredes celulares gruesas sin espacios intercelulares, y un tejido parenquimático interno formado por grandes células globulares (100 - 300 μm de diámetro) con espacios intercelulares de morfología triangular.

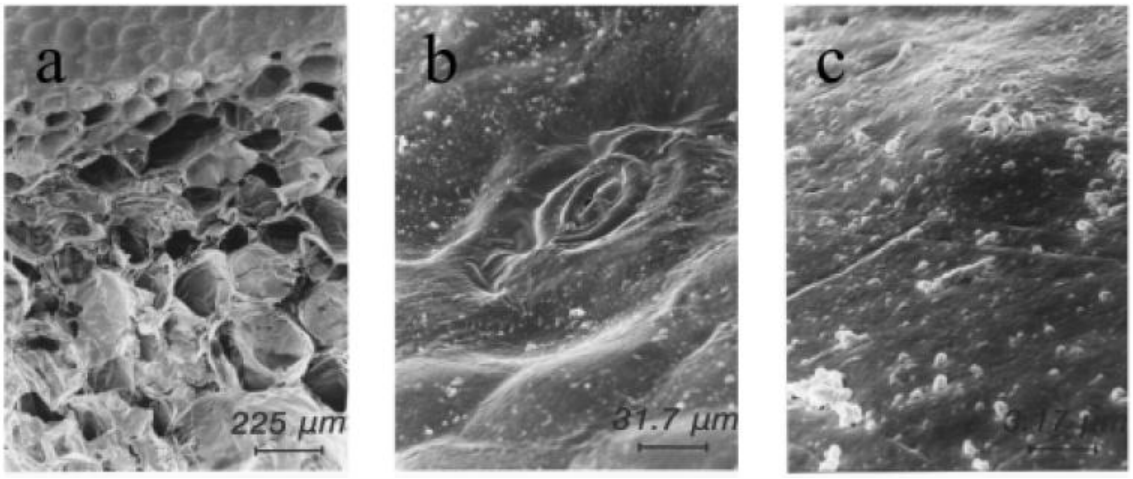


**Figura I-2** Micrografías MEB de una cereza fresca. Corte transversal donde se observan los tejidos epidérmicos y parenquimáticos (a), estoma (b), ceras epicuticulares sobre la superficie de la fruta (c) (Alonso y col., 2005).

La cereza es una fruta que además de brindar un excelente aporte nutricional posee atributos tentadores que invitan a consumirla. El consumidor las adquiere en primer lugar por lo que percibe con la vista ya que posee una superficie lisa y brillante de un color muy atractivo, y en segundo lugar por su sabor agridulce muy preciado.

Cien gramos de cerezas aportan sólo 85 calorías (Barda y Raffo, 2010). Al igual que otras frutas no contienen grandes cantidades de proteínas y lípidos, dado que su mayor componente es el agua (85%) y son ricas en fibras (1,5 %). El aporte calórico se debe a su contenido de hidratos de carbono, entre los que se destaca la fructosa. Contiene vitaminas A y C, y es importante la presencia de vitamina K, además posee pequeñas cantidades de vitaminas $B_1$, $B_2$ y $B_3$ (Arguiñano, 2000). Aporta varios minerales como potasio, hierro y calcio, mientras que su contenido en sodio es bajo. La cantidad de potasio les confiere a las cerezas la propiedad diurética que favorece la eliminación de toxinas y líquidos (Barda y Raffo, 2010). Las cerezas son nutricionalmente ricas en antocianinas, quercetina, hidroxicinamatos, potasio, fibra, vitamina C, carotenoides y la melatonina. Debido a la presencia de estos micronutrientes y componentes bioactivos la ingesta de cereza produciría potenciales beneficios para la salud previniendo el cáncer, enfermedades cardiovasculares, diabetes, procesos inflamatorios y Alzheimer (Kirakosyan y col., 2009; McCune y col., 2010).

Las cerezas maduran desde finales de primavera hasta principios de verano, siendo un período muy corto de recolección en comparación con otros frutos. Existen cientos de variedades de cerezas, las cuales se distinguen por las características de sus frutos. Cada variedad presenta en su tiempo adecuado de maduración, cerezas con una determinada forma, tamaño y color de la piel, como así también una textura, color y gusto característicos de la pulpa. Dado que el color de la piel es el atributo organoléptico de mayor importancia para este fruto, es que se agrupan las variedades teniendo en cuenta la intensidad del mismo. Por una lado están las denominadas "cerezas oscuras" que presentan un color morado a negro (Bing, Brooks, Sumele, Cristalina, Regina, Lapins, Skeena, Santina, Stella, Sweetheart), las llamadas "cerezas rojas" (Summit) poseen el color rojo característico y atractivo de estas frutas y en el otro extremo se encuentran las "cerezas bicolor" (Rainier, Royal Ann, Emperor Francis) que poseen tonos cremas o amarillos pálidos con un ligero rubor rosado (Raffo y col., 2009).

#### I.1.3.1.2. *Fisiología y maduración de la cereza*

En la **Figura I-3** se representa el desarrollo del fruto, la producción de etileno y la tasa respiratoria del mismo, proporcionada por el área de Poscosecha del INTA EEA (Candan, 2007). Se observa que el crecimiento del fruto es una curva doble sigmoidea, en la cual se pueden identificar cuatro etapas bien definidas. La etapa I (*"División Celular"*) se caracteriza por la formación de todas las células que formarán al fruto; durante esta etapa se registra una activa división celular aunque el fruto presente un tamaño muy pequeño. Como resultado de la etapa II *("Crecimiento Celular")* se observa un incremento muy importante en el diámetro del fruto dado por crecimiento celular del mesocarpio (Ferreyra y Sellés, 2002). La etapa III (*"Maduración"*), comienza una vez detenido el crecimiento, cuando se inicia el proceso de maduración, donde se acumulan azúcares solubles y se desarrollan los pigmentos que colorean al fruto (Ferreyra y Sellés, 2002). La etapa IV (*"Senescencia"*) corresponde al comienzo de los procesos degradativos del fruto. En el gráfico se indica con una flecha el momento indicado para la recolección de la cereza, que se encuentra una vez completada la maduración, antes de comenzar los procesos de senescencia.

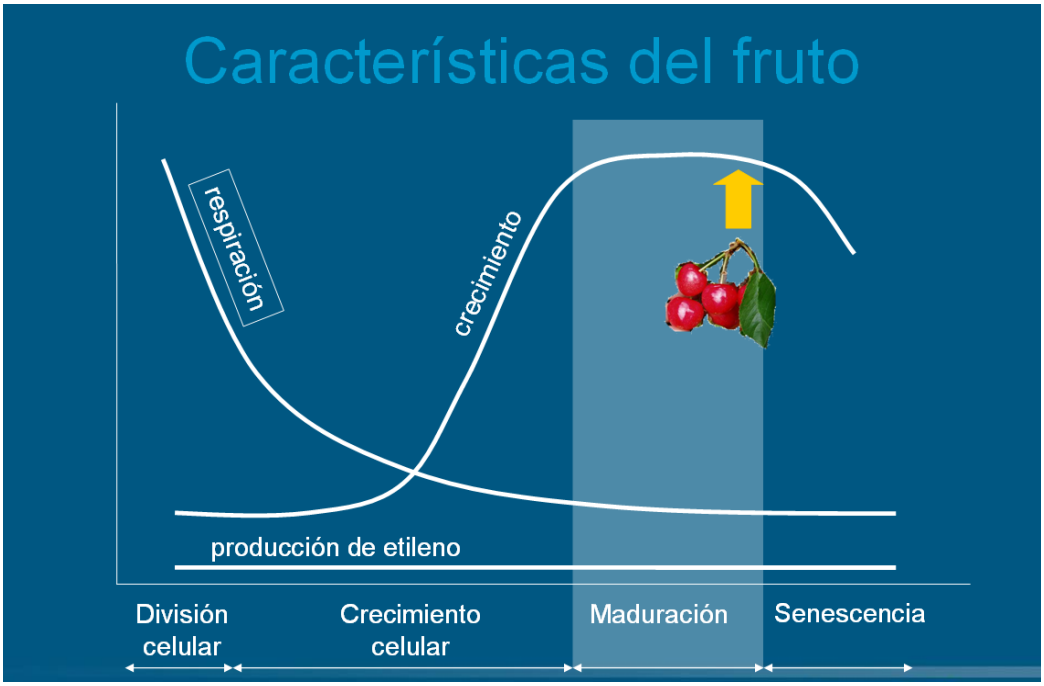


**Figura I-3** Diagrama de caracterización del fruto del cerezo (Candan, 2007).

Como puede observarse en la **Figura I-3** las curvas de intensidad respiratoria y de producción de etileno (hormona de la maduración) indican que la cereza posee un comportamiento característico de maduración no climatérica (Fomesa, 2013). En la cereza, la producción de etileno es escasa por lo que la maduración no está relacionada con esta hormona (Zoffoli, 2002). La intensidad respiratoria de las cerezas es en función de la variedad y de las condiciones agroclimáticas presentes durante el desarrollo de los frutos. A 20ºC, la intensidad respiratoria de las diferentes variedades de cerezas está comprendida entre 30 y 50 mg de $CO_2$/Kg/h, observándose una mayor intensidad respiratoria en los cultivares tempranos como Burlat y una menor intensidad respiratoria en variedades de recolección tardía (Alonso y Alique, 2006).

I.1.3.1.3. *Índices de cosecha y parámetros de calidad de la cereza*

La consistencia de la pulpa, el color de la piel y los contenidos de azúcares y ácidos totales son factores que normalmente se utilizan para determinar la madurez en las frutas (Westwood, 1982). Al tratarse de un fruto no climatérico, el momento de cosecha debe ser bien definido, ya que se combinan dos premisas; por un lado es necesario complementar la expresión óptima en calidad exigida por el mercado, y a su vez lograr el tiempo máximo de conservación de la variedad (Zoffoli, 1995). Los parámetros más importantes que determinan el índice de madurez al momento de la cosecha son el incremento en sólidos solubles y el color del fruto (Westwood, 1982). El color de la epidermis es producido por la acumulación de antocianinas y actúa como el principal indicador de madurez utilizado en recolección. Los frutos deben tener una apariencia viva y lustrosa, con un rango de color acorde a la variedad (Alonso y Alique, 2006). Básicamente, a medida que la cereza madura en la planta aumenta el contenido de sólidos solubles, el calibre y el color, mientras que disminuyen la acidez y en menor medida la firmeza (Pellegrini, 2011). En función de los valores obtenidos se establece cuándo cosechar según la madurez de consumo y la preferencia de los consumidores (Candan, 2007).

La Estación experimental del INTA Alto Valle estableció los índices de cosecha para las diferentes variedades de cereza de la zona, indicando los parámetros a medir:

- **Calibre**: es la medida expresada en mm del diámetro ecuatorial.
- **Color:** se evalúa comparando con carta de color. La observación se hace con luz natural (sol), y se tiene en cuenta el color que cubre la mayor parte del fruto.
- **Firmeza**: se mide con durómetros que registran en una escala de 0-100. Siendo los valores requeridos para la exportación mayores a 70 y los de una fruta que no se puede cosechar porque se encuentra blanda o pasada menores a 60.
- **Sólidos solubles totales**: se miden por refractometría.
- **Acidez titulable:** se determinan los ácidos totales mediante una titulación ácido-base.

En general, los parámetros ideales de cosecha para una cereza son: sólidos solubles 17 a 19º Brix, relación sólidos solubles-acidez de 1,5 a 2 y firmeza de 70 a 75 (Kappel y col. 1996). En la **Figura I-4** se presenta la "Carta de color y calibre para cosecha de cerezas" desarrollada por el área de poscosecha del INTA Alto Valle (Candan y Calvo, 2009).

**Figura I-4** Carta de color y calibre para cosecha de cerezas (Candan y Calvo, 2009).

En cuanto al color, cuanto más oscuro es en la piel, mayor es el porcentaje de consumidores que quieren comprar este fruto (Candan, 2007). Sin embargo en el momento de la cosecha se buscan los colores rojo o rojo-caoba con índices ideales de sólidos solubles y firmeza y se evita la fruta caoba oscuro, permitiendo cero tolerancia de fruta color negro (FDF, 2010). El color de las cerezas está muy relacionado con los

valores de firmeza y el contenido de sólidos solubles, por lo cual la cosecha de cada variedad dentro de un rango de colores recomendados permite cumplir con los requerimientos de crocantez y sabor (Candan y Calvo, 2009).

La frescura, el tamaño y el color de las cerezas, son los principales parámetros de calidad valorados por el consumidor, el cual prefiere frutos con un color desarrollado, un tamaño comprendido entre los 26-28 mm, y una textura firme y crujiente. Uno de los principales indicadores de frescura del fruto es el pedúnculo, el cual debe tener una apariencia verde, turgente y fresca, carente de pardeamientos y decoloraciones, fácilmente identificable con la fruta recién recolectada (Alonso y Alique; 2006).

El sabor o la calidad organoléptica de la cereza está determinada por sus azúcares simples y la concentración de ácido, los cuales se van degradando a medida que avanza su maduración (Zoffoli, 1995). Después de la cosecha, la cereza pierde más rápidamente acidez que azúcar, lo que resulta favorable a la palatabilidad del fruto (Gil, 2000). El dulzor que presenta el fruto al momento de consumo debe ser adecuado porque el azúcar no aumenta después de la recolección. Si se cosechan cuando están verdes luego las cerezas no maduran, sólo se ponen blandas. Si los frutos se cosechan demasiado tarde estarán muy blandos para tolerar la manipulación que requiere su comercialización. La existencia de variedades con fecha de maduración temprana, media y tardía permite escalonar la cosecha y efectuarla en el momento oportuno. Actualmente la oferta varietal de cerezas es muy amplia y la incorporación de nuevas variedades se realiza a un ritmo muy dinámico (Raffo y col., 2009).

#### I.1.3.1.4. *Cereza variedad Lapins*

Es una variedad que se creó en el Centro de Investigación de Summerland, Canadá; se obtuvo mediante el cruzamiento de las variedades Van y Stella. Es un árbol autofértil, vigoroso y de hábito muy erecto; es considerado medianamente precoz lo que origina buenas producciones a edades tempranas (Bargioni, 1996). En la **Figura I-5** se muestran fotografías del cerezo, conducido en forma de espaldera (a), su floración (b) y sus frutos (c). La fruta es de tamaño grande a muy grande y por lo general se encuadra

dentro de la categoría “Extra Large” (XL) y Jumbo (J) con un peso promedio de 10,6 g y diámetros que van desde 24-26 a los 26-28 mm. Posee forma de corazón y sutura ausente; la epidermis es de color rojo oscuro, se debe cosechar al menos con un color 3 de la tabla de color porque tarda en desarrollar sabor (Raffo y col., 2009). La pulpa es coloreada, presenta buena firmeza (70-75 valor Durofel), con contenido de sólidos solubles totales entre 17-20 ºBx y una acidez titulable de 0,9-1% lo que le otorga en combinación un buen sabor (Kappel, 1996; Raffo y col., 2009). Presenta un pedúnculo de grosor medio y corto. Su cosecha es entre fines de noviembre y principios de diciembre. Presenta buena conservación, se considera algo resistente al cracking y poco sensible al pitting.

**Figura I-5** Cerezo variedad Lapins conducción en espaldera (a), flores (b), y frutos (c).

### I.1.3.2. ***Generalidades de la zarzamora***

#### I.1.3.2.1. *Taxonomía, morfología y composición*

Las plantas de zarzamoras son nativas de América del Sur. Son arbustos perennes pertenecientes a la familia de las Rosáceas y al género *Rubus* (Anderson, 2012). Poseen un crecimiento de hábito rastrero a erecto, conformando una planta arbustiva, que puede tener o no espinas. La zarzamora cultivada se puede propagar asexualmente por diversos procedimientos, entre los cuales se destacan el enraizamiento de tallos rastreros unidos a la planta madre y la propagación a partir de raíces en almacigueras (Oliger y col., 1995). El fruto llamado zarzamora (*Rubus fructicousus)*, de color rojo transformándose en negro en la madurez, es un fruto agregado desde el punto de vista botánico; está formado por pequeñas drupas unidas entre sí (polidrupa).

Nutricionalmente la zarzamora es una fruta con escaso aporte de carbohidratos, es decir es de bajo aporte calórico, debido a que del 75 a 90% de su peso total es agua, mientras que solo alrededor de un 1% es proteína, careciendo prácticamente de grasa (Bonilla, 2008). Es una excelente fuente de vitaminas, en especial de las vitaminas C y A (Charley, 1989), que convierten a este fruto en un buen antioxidante, además de la abundancia de antocianinas y carotenoides (Green, 1971). Las zarzamoras se consideran una de las fuentes más importantes de antocianinas en la dieta, con un contenido medio de 154,8 mg/100 g de fruta, que le confiere su color característico. En la alimentación humana, la zarzamora se ha apreciado mucho desde tiempos muy remotos a causa de su atractivo, aspecto, variedad y de su utilidad nutritiva y medicinal (Mazza y Miniati, 1993).

#### I.1.3.2.2. *Zarzamora variedad Black Satin*

La zarzamora variedad Black Satin se muestra en la **Figura I-6**, el cultivo conducido en espaldera (a) y sus frutos (b). El arbusto se caracteriza por sus tallos sumergidos, vigorosos y carentes de espinas, por poseer grandes racimos y presentar

maduración tardía. Se considera de alta productividad y posee la ventaja de facilitar las labores de cosecha (Oliger y col., 1995).

**Figura I-6** Zarzamora variedad Black Satin, cultivo de conducido en espaldera (a), frutos (b). Fotografías tomadas en el establecimiento Talzauber de Colonia Valentina Sur, Neuquén.

En la **Figura I-6 b**, se observan zarzamoras con diferente grado de maduración, lo que exige una cosecha escalonada. La fruta es esférica o elipsoidal de tamaño variable (1,5 a 2,5 cm en su diámetro más ancho), de color verde cuando se está formando, pasando por un color rojo hasta morado oscuro cuando madura. El fruto se encuentra conformado por pequeñas drupas adheridas a un receptáculo que al madurar es blanco y carnoso y forma parte del mismo (Cavero, 2016).

### I.1.4. **Industrialización de cerezas y zarzamoras. Productos tradicionales**

La cereza permite obtener varios tipos de productos procesados. Dentro de los más tradicionales se pueden citar dulces y mermeladas, y cerezas en conserva, tanto en almíbar, como al marrasquino y licores (Casanovas y col., 1990). En la actualidad se pueden encontrar líneas de productos gourmet como salsas dulces (confituras), o agridulces como el chutney, cerezas confitadas, vinos, y vinagres (Pirone, 2014). Hay bebidas alcohólicas a base de cerezas que han sido reconocidas mundialmente tales como el Kirsh, y el aguardiente del Valle del Jerte de España (Arguiñano, 2000). Por otro lado el Marasquino, muchas veces mal llamado licor de cerezas, en realizad se obtiene de guindas variedad Marrasca, que crecen en el norte de Italia, Croacia, Bosnia y Eslovenia (Pirone, 2014). Generalmente los frutos a industrializar se definen de acuerdo a las características de las variedades del cerezo; por ejemplo variedades como la Rainier se plantan exclusivamente para industrializar y no se venden en fresco (Pirone, 2014). Tradicionalmente el mayor volumen de cereza producida se destina al consumo en fresco. Sin embargo, la perspectiva para su transformación industrial mejora día a día. En primer lugar, la cantidad de frutos de descarte aumenta notablemente debido a las exigencias impuestas por el consumidor. Efectivamente, cualquier pequeño defecto presentado por el fruto, calibres pequeños, frutos con daño (cracking, pitting), frutos dobles, pérdida de pedúnculo, provoca su rechazo sistemático (Casanovas y col., 1990). En la Argentina, el grado de industrialización es bajo, y muchos productos como dulces, mermeladas y licores se realizan a escala artesanal (Pirone, 2014). Tradicionalmente, la provincia de Mendoza fue la zona productora en la

cual se le dio un destino industrial de relevancia a esta fruta debido a que allí se encuentran la mayor cantidad de industrias conserveras. Los productores conservan la cereza en las fincas a través del sulfitado. Utilizan tambores con anhídrido sulfuroso, donde pueden mantener las cerezas para poder disponer de la fruta cuando se crea el momento oportuno para entregar a la industria (Pellegrini, 2011). En el valle los Antiguos, se cuenta con implementos industriales modernos, pero la capacidad operativa es baja. La producción es variable y limitada a la cantidad de fruta de descarte y segunda selección de la temporada.

Dentro de las posibilidades de industrialización, la deshidratación de cerezas ha sido muy poco explorada (Pirone, 2014). Este proceso resulta una opción no sólo para el desarrollo de nuevos productos diversificando la gama de productos existentes de esta fruta, sino también para el aprovechamiento de los excedentes de los empaques que no reúnen los parámetros de calidad deseables para el consumo en fresco en cuanto a calibre, color, textura y presencia de daños y defectos.

En el caso de la zarzamora, se sabe que cerca del 90% de la producción de zarzamora se destina al procesamiento y sólo el 10% se consume como fruta fresca. Básicamente, esto se debe a que no es una fruta de consumo muy popular debido a su relativo poco dulzor y alta acidez. Por lo general se consume acompañando a otras berries y de allí que muchos productos también se elaboren combinados con frambuesas, arándanos y grosellas, y que sean directamente comercializados como frutos del bosque. Los supermercados y el sector gastronómico son los principales compradores de berries frescos y congelados en el mercado local. Los restaurantes, servicios de catering, repostería, heladerías y hoteles incluyen estas frutas en sus platos y postres durante todo el año (Ministerio de Economía y Producción, 2016). Dentro de los productos industrializados más tradicionales se encuentran las confituras, mermeladas, salsas, frutos en conserva o en almíbar, zumos, vinos y licores pulposos (Arguiñano, 2000). La mayoría de estos productos se elaboran a escala artesanal o en empresas tipo pyme cercanas a los establecimientos productores ubicados en la zona cordillerana de Bariloche, La Comarca Andina del Paralelo 42º, y en el alto Valle de Río Negro y Neuquén. En La Comarca Andina del Paralelo 42º funcionan actualmente 20 dulcerías, 2 de las cuales certifican su producción como orgánica. En estas empresas

se realiza también la producción de pulpa de frutos del bosque (frambuesas, moras, grosellas y frutilla), las cuales son altamente demandadas por la industria láctea para la elaboración de helados y yogur. Cabe destacar, que si bien fue significativa la disminución en las ventas de lácteos en 2001 en nuestro país luego de la devaluación, la única línea de productos que mantuvo su demanda fue la que incluía frutos del bosque Siguiendo a esta tendencia de preferencia del consumidor, son cada vez más las industrias que incorporan berries en sus alimentos, como sucede con los lácteos, golosinas, cereales en barra, bebidas sin alcohol y té, entre otros (Ministerio de Economía y Producción, 2016). Por cuestiones de calidad y perecibilidad del fruto, existe un volumen considerable de fruta no comercializable, motivo por el cual surge la necesidad de desarrollar nuevos productos industrializados en base a estas frutas. Los jugos procedentes de fruta congelada constituyen una alternativa para el aprovechamiento de este fruto. Dentro de las opciones se encuentra el desarrollo de productos en polvo que pueden ser utilizados como ingrediente funcional y colorante, con aplicaciones en la industria alimentaria en reemplazo de los colorantes sintéticos, así como también en las industrias farmacéutica y cosmética.

## I.2. **PROCESOS DE DESHIDRATACIÓN**

La deshidratación es una de las técnicas más utilizadas para la preservación de alimentos. La eliminación de una parte del agua del alimento permite prolongar su vida útil, evitando o limitando el crecimiento de microorganismos perjudiciales, la ocurrencia de algunas reacciones químicas, y de cambios en el estado físico durante el almacenamiento. El proceso de secado también contribuye a reducir el costo de embalaje, el manejo, el almacenamiento y el transporte, dado que se reduce el peso y el volumen del producto (Lewicki y Jakubczyk, 2004; Vega y Lemus, 2006; Araya-Farías y Ratti, 2009).

Existe una amplia variedad de métodos de secado, entre ellos, secado al sol, liofilización, atomización, aire caliente, microondas, deshidratación osmótica. Estos métodos se pueden aplicar por separado o también como una combinación de varias

técnicas (Vega y Lemus, 2006, Vega-Galvez y col., 2012). Es importante destacar que en el empleo de estos métodos de conservación debe minimizarse la pérdida de calidad. Una ventaja de la deshidratación es que aumenta la disponibilidad de los productos estacionales como las frutas, pudiendo utilizarse durante todo el año (Vega-Galvez y col., 2011). Además otra de las ventajas de los alimentos deshidratados (como las frutas) es su gran versatilidad, dado que pueden incorporarse en productos lácteos, galletitas, productos de confitería, etc.

### I.2.1. **Secado convectivo**

Este tipo de secado es uno de los más empleados en la deshidratación de alimentos. El secado convectivo es muy versátil, se puede emplear tanto en alimentos sólidos como líquidos y también en papillas y suspensiones (Aguado Alonso y col., 2002). En la **Figura I -7** se muestra un esquema del proceso de transferencia de calor y materia que ocurre durante el secado convectivo, se trata de un mecanismo de transporte simultáneo de calor y materia. El calor se transfiere al alimento mediante una corriente de aire caliente que transmite el calor necesario para la evaporación del agua, y también es el agente transportador del vapor de agua que se elimina del alimento (Fito y col., 2001). Si la energía suministrada es suficiente para la evaporación del agua, el vapor producido se transportará desde la superficie de la capa húmeda en el interior del producto hacia la superficie del mismo. La difusión del vapor de agua desde el interior hacia la superficie del alimento se produce por el gradiente de presión de vapor existente entre la superficie del agua en el interior y en el aire exterior al alimento. Por lo tanto, el gradiente de temperatura es opuesto al gradiente de humedad. El movimiento del agua durante el secado se produce por varios mecanismos como: fuerzas de capilaridad, difusión debido a gradientes de concentración, difusión superficial, flujo debido a gradientes de presión, etc. (Astigarraga-Urquiza y Astigarraga-Aguirre, 1995). En general, el secado convectivo es un proceso lento y requiere temperaturas elevadas para lograr las diferencias de concentración necesarias (Fito y col., 2001). Por lo tanto, los mecanismos de transferencia de calor y materia que ocurren durante el secado dependerán de diferentes variables tanto inherentes al aire de secado como al producto.

En consecuencia, la velocidad de secado dependerá de numerosas variables, entre ellas: a) La velocidad con la que se aporta calor (que está en función de la temperatura del medio de secado); b) la resistencia del producto a la transferencia de calor; c) la velocidad de migración de solutos y agua en el interior del alimento; d) la velocidad de eliminación del vapor de agua en la superficie; e) la relación entre la cantidad de producto a secar y el medio de calefacción; f) las temperaturas máximas que admite el alimento; g) la velocidad de evolución de las reacciones de deterioro; h) la tendencia a la formación de capas impermeables en la superficie del producto.

En el diseño del proceso es importante tener en cuenta la ocurrencia de fenómenos de degradación, dado que se trabaja a temperaturas elevadas. Los principales factores que se afectan son la ocurrencia de: reacciones químicas como 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.

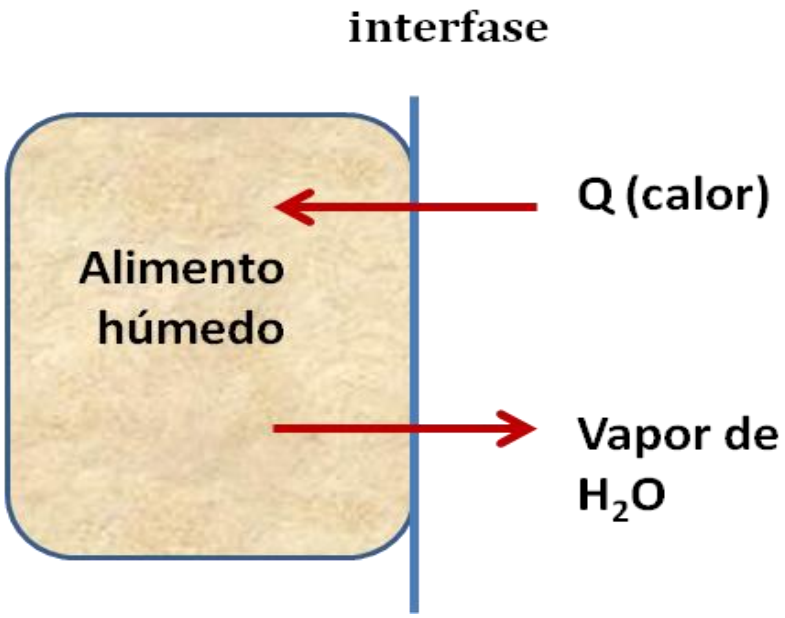


**Figura I -7** Esquema del proceso de transferencia de calor y materia durante el secado convectivo.

### I.2.2. **Secado por aspersión**

El Secado por aspersión o secado spray es un método de deshidratación usado para la preservación de los alimentos líquidos o semisólidos (Masters, 2004). Se lleva a cabo mediante una operación continua para convertir una solución líquida, suspensión o papilla, en un polvo seco mediante la deshidratación de gotas minúsculas o nebulización, por lo general de 10 a 500 µm de diámetro. Mediante este proceso simple y ultrarápido, se consigue secar los sólidos y sólidos solubles, con alta calidad, preservando las características esenciales de los mismos, ofreciendo las ventajas en la reducción de los pesos y volúmenes. Este método de conservación ha sido estudiado para deshidratar alimentos ricos en azúcares, frutas y productos lácteos (Truong y col., 2005).

En la **Figura I -8** se presenta el esquema de una planta de secado por aspersión u atomización. En el punto A se encuentra el producto líquido el cual se bombea hasta el tanque secador, donde el líquido se atomiza, y en contacto con el aire caliente se produce la vaporización del solvente, logrando un sólido seco, el cual decanta por un ciclón y finalmente se obtiene el polvo en el punto B.

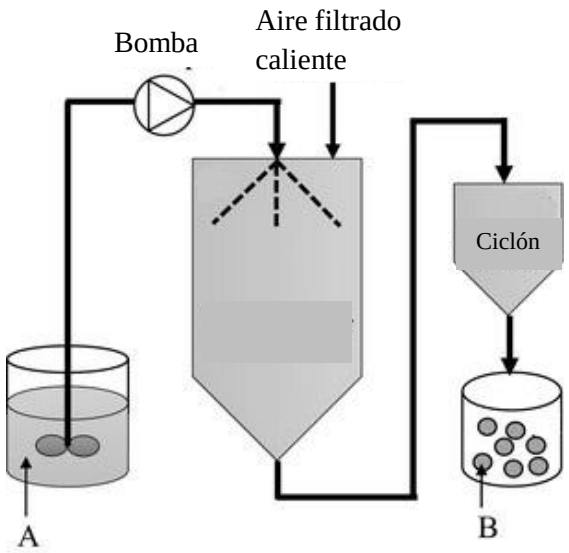


**Figura I -8** Esquema de una planta de secado por aspersión.

En el proceso, la etapa de pulverización es clave, se realiza en la parte superior de la cámara sometida a una corriente controlada de aire caliente **Figura I –9**. El fluido se atomiza en millones de micro gotas individuales mediante un disco rotativo o boquilla de pulverización. A través de este proceso el área de la superficie de contacto del producto pulverizado se aumenta enormemente y cuando se encuentra dentro de la cámara con la corriente de aire caliente produce la vaporización rápida del solvente del producto, generalmente agua, provocando frigorías en el centro de cada micro gota donde se encuentra el sólido, que se seca suavemente sin gran choque térmico, transformándose en polvo y terminando el proceso con la colecta del mismo (Sprayprocess, 2006). El tiempo de residencia del producto a secar es muy corto (entre 5 y 100 seg.), y esto sumado a que el intercambio de calor y de masa es muy rápido por la gran superficie creada por la atomización, hace que este proceso sea aplicable al secado de materiales sensibles al calor (Masters, 1991).

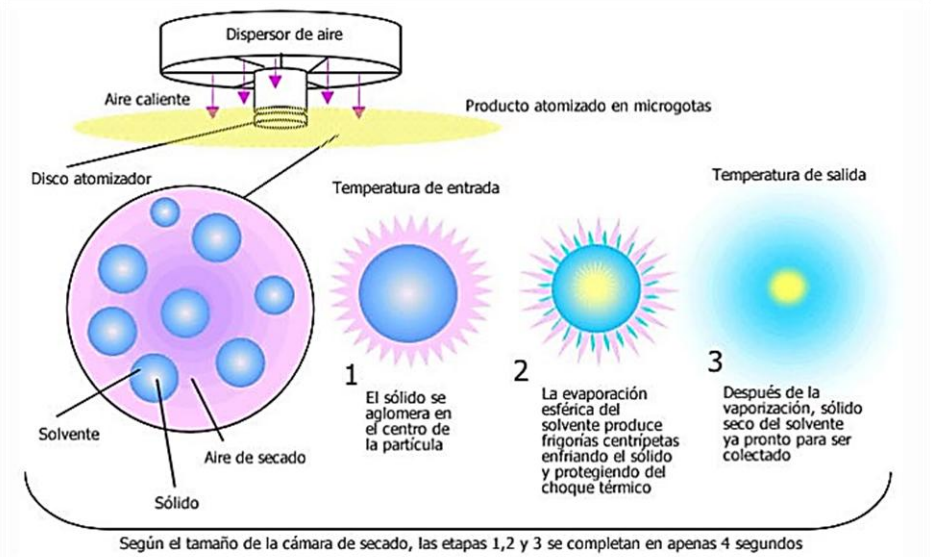


**Figura I –9** Esquema del proceso de pulverización y secado.

### I.2.3. **Liofilización**

La liofilización consiste en un proceso de secado por sublimación, a muy bajas temperaturas y bajo vacío. Se trata de un proceso simultáneo de transferencia de calor y

masa, en el cual el calor se entrega a la materia prima congelada y el vapor de agua se retira continuamente (Koroishi, 2005).

En la **Figura I -10** se presenta un esquema del proceso de liofilización. La primera etapa del proceso es el congelado del producto. Luego sigue la etapa de secado primario en la que el hielo se remueve por sublimación. De acuerdo a la fuente de calor disponible, la transferencia de calor se puede dar a través de la capa congelada, a través de la capa seca o a través de ambas. El calor se transfiere hacia el frente de hielo, lo cual promueve la sublimación y el vapor de agua se elimina a través del producto seco. La última etapa del proceso o secado secundario, ocurre por desorción. Esta consiste en evaporar parte del agua no congelable, que es aquella que interactúa fuertemente con los sólidos y que se congeló previamente. De esta forma se logra alcanzar muy bajos contenidos de agua. Es importante controlar la humedad final del alimento de manera de garantizar su estabilidad (Parzanese, 2011). En general los alimentos liofilizados presentan una estructura rígida, crujiente, conservan la forma y el volumen originales y preservan las características nutritivas y organolépticas. Cuando se rehidratan, se logra recuperar la textura, el aroma y el sabor, muy similares al alimento original.

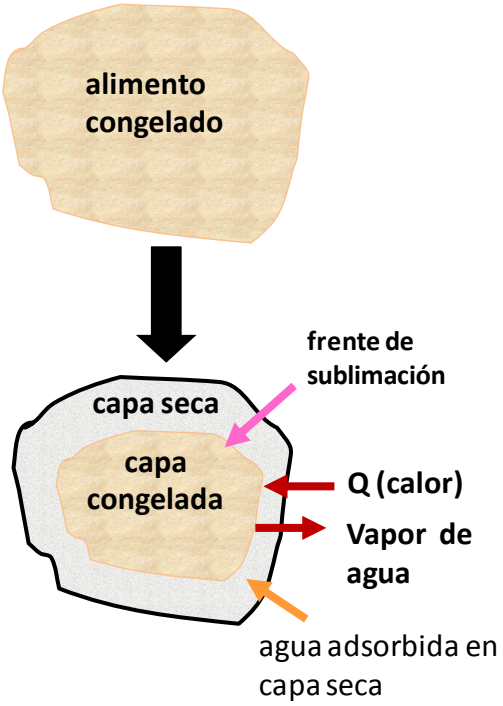


**Figura I -10** Esquema del proceso de transferencia de calor y materia durante la liofilización

La liofilización presenta una serie de ventajas con respecto a otras técnicas de secado, tales como la obtención de productos con alta capacidad de rehidratación, muy buena retención de aromas (90-100%), pigmentos y vitaminas (80-90%). Dado que se trabaja en condiciones de temperatura y presión reducidas, no hay pérdidas significativas de sustancias volátiles o termosensibles. Por lo tanto, la liofilización constituye un método efectivo para preservar células, enzimas, vacunas, virus, levaduras, sueros, algas, frutas, vegetales y alimentos en general.

### I.2.4. **Deshidratación osmótica**

La deshidratación osmótica es un tratamiento no térmico que se emplea en alimentos para reducir el contenido de agua, logrando extender la vida útil y además conservar características sensoriales, funcionales y nutricionales. En los últimos años surgió un renovado interés en esta técnica, para la generación de frutas procesadas que sean saludables y sabrosas, que se puedan consumir en forma directa o como ingredientes en formulaciones (Prinzivalli y col., 2006).

La deshidratación osmótica se puede realizar por: a) Infusión húmeda: inmersión en soluciones de azúcares y otros aditivos; b) Infusión seca: agregado directo de humectantes y aditivos. A través de este proceso se logra reducir la actividad de agua hasta un rango 0,93 – 0,97. También se pueden incorporar aditivos que cumplirán diferentes funciones como antimicrobianos, antipardeamiento y mejoradores de la textura, entre otros (Sette y col. 2015).

En la **Figura I-11** se esquematiza el proceso de deshidratación osmótica para un fruto. Cuando el alimento se pone en contacto con la solución osmótica, se producen tres tipos de flujo simultáneo: a) el desplazamiento de agua desde el alimento hacia la solución concentrada; b) el movimiento de solutos desde la solución hacia el alimento; y c) la transferencia de aquellos solutos capaces de atravesar las membranas semipermeables del fruto hacia la solución, este tipo de flujo es el minoritario (Torregiani y Bertolo, 2001).

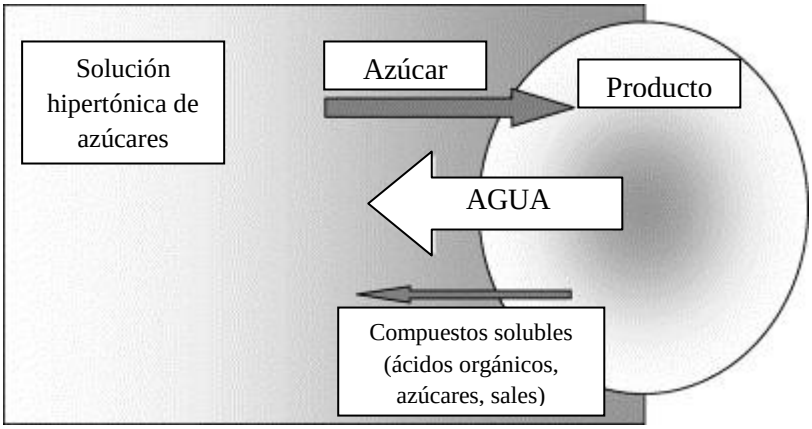


**Figura I-11** Esquema del proceso de deshidratación osmótica (Torregiani y Bertolo, 2004).

La selección del agente osmótico a emplear depende de varios factores como el costo, la masa molecular y las características sensoriales del producto que se va a deshidratar. Los agentes osmodepresores más comúnmente empleados son: cloruro de sodio, sacarosa, lactosa, glicerol, etanol y alanina. Cuando se emplean azúcares en la deshidratación osmótica de frutas, se logra reducir el pardeamiento, incrementar la retención de volátiles y reforzar el sabor dulce. Por otro lado, cuando se emplea glicerol, se logra mejorar la textura de la fruta, y el etanol impide el crecimiento de microorganismos deteriorativos y patógenos (Barbosa-Canovas y Vega-Mercado, 2000).

En el caso de frutas, la deshidratación osmótica suele aplicarse empleando como soluto azúcares. De esta manera, las frutas alcanzan en su tejido una concentración de azúcares que dependerá de las condiciones del proceso (Chiralt y Fito, 2003). Según el tipo de alimento, se puede lograr conservar las características de color, sabor, y aroma en gran medida, evitando por lo general la pérdida de la mayor parte de los nutrientes. La estructura de cada tipo de fruta es muy variable, lo cual conduce a diferencias importantes en la textura al cabo del proceso. Por ejemplo, hay frutas que poseen membranas más porosas que logran eliminar mayor cantidad de agua y absorber más sólidos, lo que podría favorecer al proceso pero también podría afectar la textura. Por lo tanto, es importante tener en cuenta los cambios de textura causados por el proceso en sí mismo, para una mejor comprensión del efecto de la transferencia de masa en la

estructura biológica celular. Además, esta información contribuye a la predicción del comportamiento de los alimentos deshidratados osmóticamente en el procesamientos y el almacenamiento (Prinzivalli y col., 2006).

La deshidratación osmótica se emplea industrialmente como un tratamiento previo a otras técnicas como congelación, liofilización, secado (por microondas, por convección, etc.). En este caso, el objetivo es lograr estabilidad del producto manteniendo sus características organolépticas (Torregiani y Bertolo, 2004). Por otro lado, la deshidratación osmótica no presenta un gran requerimiento energético ya que en general se realiza a bajas temperaturas.

## I.3. **CALIDAD DE PRODUCTOS DESHIDRATADOS**

Durante los procesos 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 (propiedades físicas, humedad, temperatura máxima que puede soportar, etc.), de las etapas de procesado previas a la deshidratación y del proceso de deshidratación utilizado (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 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 esta sección se analizan algunos aspectos que se pueden afectar durante el procesamiento de deshidratación osmótica, secado en corriente de aire, secado por

atomización y liofilización, con consecuencias sobre la calidad sensorial, funcional y estructural, y sobre la estabilidad de los productos en el almacenamiento.

### I.3.1.**Compuestos bioactivos**

En los últimos años han evolucionado los conocimientos y la evidencia que reconoce que el consumo de algunos componentes activos de los alimentos que no son macro ni micronutrientes se asocia a un gran número de beneficios para la salud. Estos componentes se denominan fitoquímicos, fitonutrientes o componentes bioactivos. Son más de 8000 compuestos que poseen propiedades fisiológicas. Su agrupación puede hacerse según su estructura química, sus orígenes o teniendo en cuenta las actividades biológicas que resultan beneficiosas para la salud. Según su estructura, los tres principales grupos de fitoquímicos son los polifenoles, los glucosinolatos y los compuestos sulfurados (Suarez y Lopez, 2012).

#### I.3.1.1. ***Polifenoles***

Los compuestos fenólicos, también llamados polifenoles, son un número considerables de sustancias que comparten ser metabolitos secundarios de las plantas y poseer en su estructura química común: un anillo aromático con un grupo hidroxilo, o más, como sustituyente (Macheix y col., 1990). Se hallan preferentemente en las capas más superficiales de verduras, frutas, cereales y otras semillas, para proteger de la oxidación a los tejidos de las capas inferiores. En las plantas cumplen muchas funciones benéficas, como por ejemplo, proteger contra los rayos UV, inducir a cicatrización en los tejidos dañados y proteger contra la invasión de patógenos dadas sus propiedades antimicrobianas y antivirales (Wrolstad, 2005).

Los mismos, en algún tiempo fueron considerados como anti nutrientes porque se acomplejan con proteínas, en la actualidad son de gran interés y razón de estudio debido a los beneficios que aportan a la salud por su acción antioxidante, ya que pueden reducir la peroxidación de los lípidos. En el organismo humano su acción antioxidante reside en proteger las membranas celulares de la acción de los radicales libres. El consumo frecuente de frutas y vegetales frescos se asocia con una menor incidencia de

cáncer en humanos, además se ha comprobado en numerosos estudios que son anticoagulantes, antimicrobianos, inmunoestimulantes y reguladores de la presión arterial y de la glucemia (Wrolstad, 2005).

Los varios miles de polifenoles descriptos en vegetales, se pueden agrupar en diferentes clases, la mayoría encontrados en frutas. La distinción entre esas clases se hace en primer lugar teniendo en cuenta el número de carbonos constitutivos de la molécula y la estructura del esqueleto básico. Además de los compuestos fenólicos simples que se encuentran en vacuolas, hay también formas polimerizadas de solubilidad variables (taninos) y hay fenoles totalmente insolubles (ligninas).

En la **Tabla I-1** se presenta la clasificación de compuestos fenólicos en frutas (Macheix y col., 1990). Cada una de las frutas mencionadas como ejemplo para cada clase se caracteriza por tener ese compuesto fenólico particularmente abundante, lo cual no excluye la presencia de otros compuestos fenólicos en la misma fruta.

**Tabla I-1** Clasificación de compuestos fenólicos presentes en algunas frutas.

| **N° átomos de carbono** | **Esqueleto básico** | **Clasificación** | **Ejemplo** | **Fruta (ejemplo)** |
|---|---|---|---|---|
| 7 | $C_6$-$C_1$ | ácidos hidroxibenzoicos | p-hidroxibenzoico | frutilla |
| 9 | $C_6$-$C_3$ | ácidos hidroxicinámicos | cafeico | manzana |
| | | cumarinas | escopolina | cítricos |
| 13 | $C_6$-$C_1$-$C_6$ | xantonas | mangiferina | mango |
| 14 | $C_6$-$C_2$-$C_6$ | estilbenos | resveratrol | |
| 15 | $C_6$-$C_3$-$C_6$ | flavonoides | quercetina, cianidina | cereza |
| n | $(C_6$-$C_3$-$C_6)_n$ | taninos | | kaki |
| | $(C_6$-$C_3)_n$ | ligninas | | frutas de carozo |

Sin embargo hay frutas que se destacan del resto por acumular solo una o dos clases de compuestos, por ejemplo en la cereza se presentan derivados del ácido hidroxicinámico y antocianinas, o particularmente taninos para el kaki. En estos casos,

la cantidad de fenoles totales refleja muy cercanamente el contenido de sus compuestos mayoritarios (Macheix y col., 1990).

Los tres grupos más importantes de fenoles son los flavonoides, los ácidos fenólicos (derivados del ácido hidroxibenzoico y del ácido hidroxicinámico) y los taninos (taninos hidrolizables y taninos condensados). Los flavonoides son el grupo más grande de fenoles vegetales y el más estudiado. Los flavonoides se pueden subdividir en antocianinas y antoxantinas. Las antocianinas son moléculas de pigmentos rojos, azules y púrpuras. Las antoxantinas, que incluyen flavonoles, flavonas, flavanoles, e isoflavonas, son moléculas incoloras o de colores que oscilan desde el blanco hasta el amarillo (Ott, 1992). Los flavonoides son solubles en agua, metanol y etanol, con característica de glucósidos; contienen como aglucona un núcleo flavilio al cual se une una molécula de azúcar por medio de un enlace beta-glucosídico. Los flavonoles pertenecen al grupo más importante de los flavonoides, la quercetina es el flavonol que se encuentra en las cerezas y dada su capacidad de capturar radicales libres y de crear complejos con los iones metálicos, tienen una actividad antioxidante muy alta (Dergal, 2006).

Los compuestos fenólicos cumplen roles funcionales de mucha importancia en la calidad de los alimentos. Ellos pueden impartir flavor amargo y astringente en bebidas, los cuales son importantes para atributos sensoriales en la boca (mouth-feel) y textura. Son sustratos de la polifenoloxidasa, pudiendo generar compuestos pardos. La polimerización y condensación con proteínas puede llevar a la formación de sedimentos que provocan turbidez en bebidas (Wrolstad, 2005).

#### I.3.1.1.1. *Antocianinas*

En esta sección se analizarán los pigmentos antociánicos, dado que son los responsables del color tanto en cerezas como en zarzamoras. Las antocianinas son pigmentos vegetales que presentan tonalidades que van desde el color rojo al violeta, como por ejemplo en frutas finas (frambuesas, arándanos, cerezas), ciruelas y uvas. Dada la gran variedad de colores que ofrecen, las antocianinas poseen un gran potencial de aplicación para diversas industrias (alimenticia, farmacéutica y cosmética).

- Estructura de las antocianinas

Las antocianinas están formadas por una aglicona (antocianidina) que contiene azúcares unidos covalentemente (**Figura I-12**) (Fennema, 1996). Las antocianinas difieren en: a) el número de grupos hidroxilo y/o metoxilo; b) el/los azúcar/es y sus sitios de unión a la molécula; y c) el tipo y número de ácidos que están unidos a los azúcares. Los azúcares más frecuentes son: glucosa, galactosa, arabinosa, xilosa y di y trisacáridos formados por combinación de estos azúcares. Los ácidos más comunes son: cafeico, p-cumárico, sinápico, p-hidroxibenzoico, ferúlico, malónico, málico, succínico y acético (Fennema, 1996).

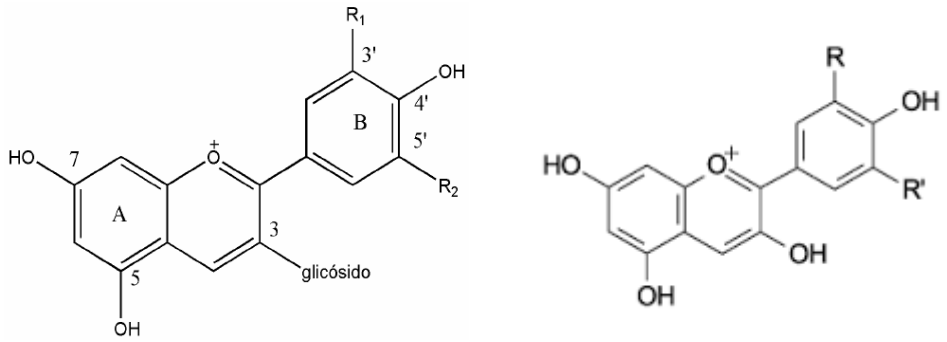


**Figura I-12** Estructura básica de la antocianina (a) y antocianidina (b) (Fennema, 1996).

- Estabilidad y degradación de las antocianinas

Las antocianinas se pueden degradar tanto durante el procesado como en el almacenamiento de los tejidos vegetales. La degradación de este tipo de pigmentos puede ocurrir de diversas formas. Por un lado por acción de enzimas como polifenoloxidasa, peroxidasa y glicosidasa, las cuales pueden ser nativas del tejido vegetal, o provenir de alguna contaminación (Wrolstad y col., 1994). Por otro lado, las antocianinas son sensibles a la presencia de diversos compuestos químicos como: el ácido ascórbico, que acelera su degradación (Skrede y col., 2000); y el bisulfito, con el cual las antocianinas monoméricas forman aductos sulfónicos incoloros, en una reacción que revierte en medio ácido (Wrolstad y col., 2005).

Además, la estabilidad de estos compuestos se ve comprometida por diversos factores físicos como la exposición a la luz, que acelera la degradación (Skrede y col.,

2000); y otros factores como el pH, la temperatura, la presencia de azúcares, y la presencia de oxígeno, entre otros. A continuación se detallan los principales factores que influyen en la estabilidad de las antocianinas y que están relacionados con el presente trabajo:

a) pH

Las antocianinas monómericas presentan un cambio reversible de color con el pH (Wrolstad, 2005). Se observa mayor estabilidad en condiciones ácidas, medio en el cual predomina es la forma del catión flavilio, de color rojo. Al elevar el pH, las antocianinas se transforman en una base quinoidal de color azul (**Figura I-13**). En condiciones básicas fuertes se produce un daño irreversible en la molécula con la aparición de una chalcona de color amarillo. Por lo tanto, el uso práctico de las antocianinas como colorantes naturales se encuentra limitado a alimentos ácidos (Francis, 1995).

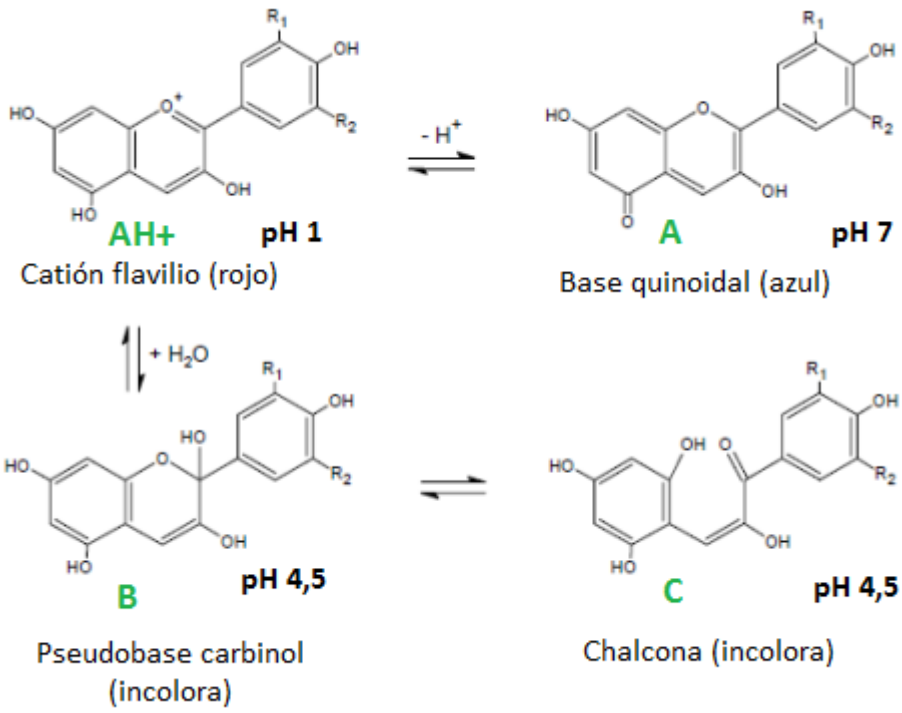


**Figura I-13** Transformación estructural de la antocianina con el pH (Fennema, 1996).

b) Temperatura

Las antocianinas se destruyen a altas temperaturas durante el procesamiento y el almacenamiento (Wrolstad, 2005). Además, a altas temperaturas el equilibrio se desplaza hacia las formas incoloras carbinol y chalcona (**Figura I-13**) de la molécula (Timberlake, 1986), conduciendo a una reducción en la intensidad del color, aparte de la posibilidad de formación de compuestos poliméricos pardos (Sari y col., 2012).

c) Presencia de azúcares

Los azúcares a altas concentraciones causan una disminución de la actividad de agua, que estabiliza las antocianinas, como ocurre en conservas de frutas. Los azúcares en concentraciones bajas, que tienen poco efecto sobre la actividad de agua pueden acelerar la degradación de las antocianinas. Se observó que la velocidad de degradación de las antocianinas sigue la velocidad de degradación del azúcar a furfural (Fennema, 1996).

d) Concentración de Oxígeno

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

- Copigmentación

La copigmentación es un fenómeno que conduce a un efecto hipercrómico, que provoca la intensificación del color en los tejidos vegetales (Scheffeldt y Hrazdina, 1978). Como consecuencia de este proceso disminuye la luminosidad y aumenta la saturación o croma, 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). El fundamento de la copigmentación se basa en que las moléculas de antocianinas son planas y pueden formar asociaciones entre ellas o con otras moléculas denominadas copigmentos por interacciones débiles hidrofóbicas (Zamora, 2003). El ión flavilio de las antocianinas, por su forma planar, es la única especie capaz de copigmentar. Existen distintos compuestos que pueden actuar como copigmentos, entre ellos: ácidos fenoles, 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.

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 hipercrómico), así como un desplazamiento a longitudes de onda mayores del máximo de absorbancia (efecto batocrómico). 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.

### I.3.2. **Reacciones de pardeamiento**

Este tipo de reacciones puede darse de dos maneras en matrices vegetales, como pardeamiento enzimático y no enzimático. Las frutas contienen azúcares reductores, proteínas y aminoácidos libres, que actúan como reactivos en las reacciones de pardeamiento. Las principales causas de deterioro relacionadas al pardeamiento son la coloración parda/marrón y la pérdida del valor nutricional.

El pardeamiento enzimático se produce principalmente durante las operaciones tecnológicas, como pelado o trituración y es muy específico de las primeras etapas de los procesos tecnológicos (Es-Safi y col., 2003). La reacción se produce cuando se

produce la ruptura de las células vegetales, hecho que ocurre cuando los tejidos se cortan o se dañan. La polifenoloxidasa es principal enzima responsable del pardeamiento enzimático. Ésta enzima cataliza diferentes reacciones de acuerdo con el sustrato y produce intermediarios inestables que luego se oxidan en presencia de oxígeno molecular, y se polimerizan para dar melaninas.

Por otro lado, el desarrollo de pardeamiento no enzimático prevalece en las etapas posteriores de la elaboración de alimentos y en el almacenamiento de los productos (Es-Safi y col., 2003). Las reacciones de pardeamiento no enzimático incluyen: a) reacciones de caramelización; b) degradación de ácido ascórbico; y c) reacción de Maillard (Fennema, 1996). En este tipo de reacciones intervienen grupos carbonilo llamados “activos” provenientes principalmente de azúcares reductores.

Las reacciones de pardeamiento no enzimático se ven afectadas por numerosos factores como la temperatura, que tiene un efecto acelerador dado que favorece cada una de las etapas de la reacción. Es importante considerar que, además, la temperatura afecta otras reacciones paralelas a las de pardeamiento, en las que se pueden generar grupos reactivos que participan en las reacciones de pardeamiento (Fennema, 1996).

El desarrollo de la reacción de Maillard a temperaturas elevadas y/o en condiciones ácidas conduce a la degradación de los azucares y luego a la formación de productos intermedios como furfural y 5-hidroximetil-furfural (Pérez-Locas y Yaylayan 2010). El furfural se condensa fácilmente con las antocianinas, para formar compuestos poliméricos pardos (Fennema, 1996; Es-Safí y col., 2003).

### I.3.3. **Propiedades físicas**

#### I.3.3.1. ***Color superficial***

El color de los alimentos es una de las primeras sensaciones que percibe el consumidor. Es una característica asociada a la calidad de los alimentos, que usualmente determina la aceptación o rechazo por parte del consumidor (León y col., 2006).

Los factores responsables del color en los alimentos son: a) la presencia de pigmentos naturales; b) la generación de pigmentos por reacciones de pardeamiento; y c) la adición de pigmentos sintéticos (Hutchings, 1994).

Los cambios de color afectan la apariencia de los alimentos y pueden indicar la pérdida de propiedades funcionales y nutricionales (Wrolstad y col. 2005). Las frutas deshidratadas sufren modificaciones importantes en el color durante los procesos de secado, humidificación y almacenamiento (Uddin y col., 2002).

En la **Tabla I-2** se resumen los principales factores que contribuyen a los cambios de color durante el secado convectivo (Hii y Law, 2010).

**Tabla I-2.** Factores que contribuyen a los cambios de color durante el secado (Hii y Law, 2010).

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

El estudio del color en los alimentos después de su transformación industrial representa un desafío (Bodelón y col., 2013). Para investigar de manera completa el color de los alimentos, es necesario medir el color superficial, la concentración de pigmentos, y la presencia de otros compuestos que pueden implicar tanto la degradación como la estabilización del color. En el caso de frutos rojos, algunos estudios sugieren el uso de pretratamientos para conservar el color durante el secado de frutas (Sosa y col.,

2012; Pirone y col., 2014). Sin embargo, en el caso de pretratamientos de deshidratación osmótica que implican la inmersión de la fruta en un líquido, puede haber pérdida de pigmentos por difusión al medio, lo cual puede producir un cambio significativo del color de la fruta (Osorio y col., 2007). Existen varios estudios sobre el efecto de la deshidratación en los niveles de antocianinas y los cambios de color en algunas frutas como cerezas (Pirone y col., 2014), frambuesas (Sette y col., 2016a) y frutillas (Wojdyło y col., 2009), sin embargo, el conocimiento disponible sobre los cambios en las características cromáticas en frutos rojos es aún limitado.

#### I.3.3.2 ***Características estructurales y su relación con la textura***

El encogimiento es la principal modificación estructural que sufren las frutas y los vegetales durante los procesos de secado, particularmente en el secado convectivo. Cuando se aplica este tipo de secado, se producen cambios en la porosidad del tejido y por lo tanto en sus propiedades mecánicas (Márquez y De Michelis, 2008; Hii y Law, 2010).

Durante la deshidratación osmótica se producen cambios en la estructura que luego pueden afectar el comportamiento mecánico de las frutas. Las principales alteraciones en la estructura que pueden ocurrir son: 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; Nieto y col., 1998; Alzamora y col., 2000). A altas concentraciones de solutos osmóticos, se puede producir la ruptura de la estructura celular, lo cual puede alterar el comportamiento de ganancia de sólidos y pérdida de agua. Cuando no se producen los cambios mencionados en la estructura, ocurre una mayor deshidratación y encogimiento de las células, que dificulta los fenómenos de transporte (Lenart y Flink, 1984). Por otro lado, las frutas de mayor porosidad presentan una mayor ganancia de sólidos, que influye sobre la capacidad del alimento para retener líquido durante la deshidratación osmótica, y por lo tanto sobre las variaciones de volumen que ocurren durante el proceso (Fito y Chiralt, 1997).

Cuando se emplean métodos combinados de deshidratación osmótica y secado convectivo, los alimentos suelen presentan mejor textura y un menor encogimiento con respecto a los productos que secados únicamente por secado convectivo (Lazárides y col., 1999). Hay numerosas evidencias de la disminución del colapso estructural cuando las frutas se impregnan con azúcares antes del proceso de secado (Lozano y col., 1983; Riva y col., 2005; Witrow-Rajchert y col., 1995; Nieto y col, 1998; del Valle y col., 1998; Reppa y col, 1999; Riva y col., 2001).

En el caso de aplicar el proceso de liofilización, debido a las condiciones favorables del método, por lo general los materiales liofilizados conservan el volumen de su estado congelado, lo cual conduce a obtener una estructura muy porosa luego de la sublimación del hielo (Bellows y King, 1973; Roos, 1995, 2010; Harnkarnsujarit y col., 2012). Las condiciones de congelación, primer paso de la liofilización, pueden afectar la porosidad de la estructura, y por lo tanto las propiedades estructurales de los alimentos al cabo del proceso (Roos, 2010).

En muchos casos, al cabo de la deshidratación, los alimentos se encuentran, parcial o completamente, en estado vítreo, pudiendo cambiar de acuerdo a las condiciones ambientales al estado sobreenfriado (Karel y col., 1994; Slade y Levine, 1995). Los alimentos de baja humedad en estado vítreo suelen presentar una textura firme y crujiente, obteniéndose un producto frágil. Sin embargo, en algunos casos, alimentos como las frutas y vegetales deshidratados no alcanzan el estado vítreo al cabo del secado, y permanecen en estado sobreenfriado, mostrando una textura más blanda y gomosa a temperatura ambiente.

Con respecto a los frutos rojos, los estudios de textura y estructura se realizaron principalmente sobre fruta fresca o congelada, entre ellos: cerezas (Alonso y col., 1994), arándanos y moras (Martí y Aguilera, 1991), frambuesas (Reynoso y De Michelis, 1994; Sousa y col.; 2007) y frutillas (Delgado y Rubiolo, 2005). Algunos estudios realizan la evaluación de la estructura y la relacionan con la textura en procesos de secado (Fraeye y col.; 2009; Bruijn y Borquez, 2014).

### I.3.3.3 ***Transiciones vítreas***

Los materiales no cristalinos pueden existir en el estado vítreo o en el estado líquido sobreenfriado ("gomoso"). Se trata de estados que no están en equilibrio termodinámico sino que pueden alcanzar estados de equilibrio metaestable. La estabilidad de algunas propiedades de 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. El cambio entre estos dos estados, vítreo y sobreenfriado, se conoce como transición vítrea. La temperatura de transición vítrea ($T_g$) es característica de cada material. A temperaturas inferiores a $T_g$, el material es un vidrio (sólido amorfo) que presenta una viscosidad muy alta. En los vidrios, la movilidad molecular está limitada a vibraciones y movimientos rotacionales de rango corto (Sperling, 1986), y solamente ocurren cambios muy lentos relacionados con el "envejecimiento físico" (Roos y col., 1996). Al atravesar la transición vítrea, el material se encuentra en el estado de líquido sobre-enfriado que sufre una gran disminución de la viscosidad respecto del material vítreo (Sperling, 1986), con el consecuente aumento en la movilidad molecular y en la susceptibilidad a la ocurrencia de cambios físicos o químicos. Los principales cambios se presentan en las características mecánicas y en la difusión de solutos (Roos, y col., 1996). Los cambios mecánicos son: colapso, pegajosidad, apelmazamiento y pérdida de porosidad (White y Cakebread, 1966; Bellows y King, 1973; Flink, 1983; Levine y Slade, 1990). En cuanto a los cambios relacionados con la difusión de solutos, se destacan los efectos sobre las cinéticas de cristalización de azúcares y de ocurrencia de algunas reacciones químicas (ej: Maillard), y también la liberación de aromas (White y Cakebread, 1966; Iglesias y Chirife, 1978; Slade y Levine, 1990; Roos y Karel, 1992; Roos, 1995)..

En el caso de los alimentos en polvo, la $T_g$ cobra especial importancia debido a la necesidad de conservar el estado vítreo para evitar la ocurrencia de cambios físicos indeseables. En este caso el deterioro físico estaría asociado a la ocurrencia de apelmazamiento, colapso y cristalización. Las propiedades del polvo están relacionadas con la estructura de la matriz, que a su vez está directamente relacionada con la $T_g$ del material. Para tener temperaturas de transición vítrea elevadas, usualmente se utilizan polímeros de alto peso molecular como matrices (**Figura I-14**).

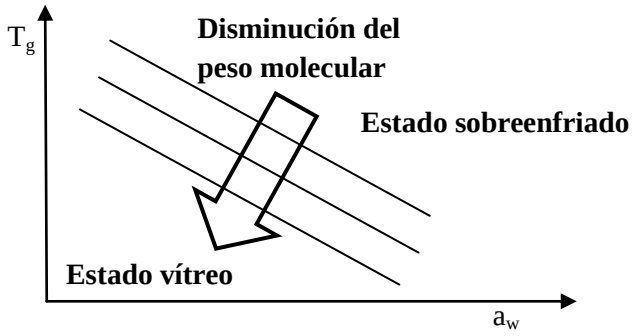


**Figura I-14** Representación esquemática de la dependencia del peso molecular de sistemas de encapsulación formadores de estructuras vítreas sobre la temperatura de transición vítrea. Adaptado de Ubbink y Schoonman (2003).

Sin embargo, este efecto positivo de aumentar el peso molecular para incrementar la $T_g$ de la matriz se ve contrarrestado por un aumento en el volumen libre y la porosidad residual. Estos efectos conducen a la obtención de una estructura menos densa que en el caso de emplear moléculas más pequeñas, dado que es más complejo que se empaquen las moléculas grandes de los polímeros debido a su mayor viscosidad. Este tipo de matrices facilitan la entrada de oxígeno y por lo tanto disminuyen la vida útil de algunos compuestos encapsulados. Por lo tanto, en general se debe hacer un compromiso entre la estabilidad física de la matriz, que se favorece con el aumento del peso molecular, y la permeabilidad al oxígeno, que usualmente se minimiza reduciendo el peso molecular. En los productos comerciales preparados por secado por aspersión se emplean habitualmente matrices compuestas por mezclas de hidratos de carbono de peso molecular intermedio/alto (almidones, maltodextrinas, etc.) e hidratos de carbono de bajo peso molecular (disacáridos como sacarosa) (Whorton y Reineccius, 1995; Reineccius, 2014).

### I.3.3.4. *Movilidad molecular del agua y los solutos*

La resonancia magnética nuclear resuelta en el tiempo, es una herramienta muy útil para estudiar las modificaciones estructurales y la dinámica del agua en alimentos (Thybo y col., 2003). La movilidad molecular se puede estimar mediante los tiempos de

relajación de la magnetización nuclear ($^1$H RMN). Se debe considerar que la movilidad molecular se modifica al atravesar la $T_g$ de un dado sistema, tanto por el aumento de la temperatura de almacenamiento como del contenido de agua.

La movilidad molecular del agua y de los sólidos presentes en un alimento deshidratado puede ayudar en la interpretación de las características de textura afectadas por la plastificación del agua. Este tipo de análisis 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). En alimentos de humedad reducida, el movimiento más lento del agua refleja fuertes interacciones sólido-agua a través de enlaces de hidrógeno (Chen y col. 1997; Sosa y col., 2012).

La movilidad molecular del agua y los sólidos se relaciona con aspectos cinéticos y su análisis tiene amplias aplicaciones en la predicción de estabilidad de alimentos (Le Meste y col., 1991). En este sentido se realizaron estudios en distintos 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).

### I.3.3.5. ***Capacidad de rehidratación***

La capacidad de rehidratación es la propiedad relacionada con el grado y la velocidad con que un alimento deshidratado adquiere agua hasta alcanzar un contenido cercano al de su estado fresco (Aguado Alonso, 2002). El nivel de rehidratación alcanzado depende del grado de ruptura celular y estructural, y se puede considerar como una medida de daño provocado durante el secado (Shittu y Raji, 2008). Cuando el encogimiento volumétrico es bajo, la presencia de poros intercelulares bien definidos aumenta la velocidad de rehidratación (Krokida y col., 1999). Durante el proceso de rehidratación coexisten tres procesos: a) la absorción de agua dentro del material deshidratado, b) la lixiviación de solutos, y c) el hinchamiento del material. El cambio

de volumen del producto será proporcional a la cantidad de agua absorbida, recuperando (en algunos casos) su tamaño y volumen inicial (Lewicki, 1998).

La velocidad de rehidratación es una medida útil de la calidad del producto deshidratado. Los alimentos deshidratados bajo condiciones óptimas son los que se deteriorarán menos y permitirán un mayor grado de rehidratación (Weerts y col., 2006).

El grado y velocidad de rehidratación dependen principalmente de: a) la estructura del tejido. Los alimentos con una estructura porosa como los liofilizados suelen rehidratarse con facilidad; b) el grado de alteración sufrido por los componentes del alimento que retienen agua. El daño producido durante el procesamiento (térmico en el secado, o el causado por una congelación inadecuada en la liofilización) puede causar una disminución en la capacidad de retención de agua, llevando a productos de características inadecuadas luego de la rehidratación (Ordoñez Pereda y col., 1998).

La aplicación de tratamientos previos al secado tiene una influencia importante sobre las características del producto final rehidratado. Los pretratamientos que ayudan a mantener la integridad de los tejidos contribuyen a evitar mayores pérdidas de sólidos solubles hacia el medio de rehidratación (Lewicki, 1998).

Entre los medios de rehidratación más ampliamente empleados en alimentos se encuentran: agua, soluciones azucaradas (glucosa, sacarosa), leche, yogur, jugos de fruta y verduras. Los tiempos de inmersión deben ser cortos, y se pretende que los medios de rehidratación contribuyan a lograr productos de características similares al producto fresco (Rastogi y col., 2004).

# II. OBJETIVOS

## II.1. **Objetivo General**

El objetivo general de este trabajo fue obtener productos deshidratados de frutas finas a través de la optimización de tecnologías tradicionales de deshidratación. Se realizó un estudio integrando características fisicoquímicas, estructurales y funcionales.

## II.2. **Objetivos específicos**

### II.2.1. PARTE 1: **PRODUCTOS DESHIDRATADOS EN BASE A CEREZA**

1) Desarrollo de productos deshidratados a partir de cerezas en mitades mediante procesos tradicionales de deshidratación como secado convectivo y liofilización.

2) Análisis del efecto de la aplicación de pretratamientos de ósmosis y escaldado sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de los productos.

3) Selección de condiciones adecuadas de procesamiento para obtener productos de óptima calidad fisicoquímica y nutricional según las posibles aplicaciones.

### III.2.2. PARTE 2: **POLVOS DE ZARZAMORA**

1) Desarrollo de productos en polvo a partir de zarzamora mediante secado por aspersión y liofilización.

2) Estudio de la influencia de distintas matrices encapsulantes sobre las propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales de los polvos obtenidos.

3) Estudio de la estabilidad de los polvos obtenidos durante el almacenamiento en diferentes condiciones.

4) Selección de la formulación y método de deshidratación más adecuados para la obtención de polvos que puedan ser utilizados como colorantes naturales y/o ingredientes funcionales.

# III. MATERIALES Y MÉTODOS

## III.1. **MATERIALES**

### III.1.1 **Materias primas**

Se utilizaron cerezas *(Prunus avium*, var. Lapins*)* y zarzamoras (Rubus fructicosus, var. Black Satin) cultivadas en el establecimiento productor Talzauber, ubicado en la zona rural de Colonia Valentina Sur (Neuquén, Patagonia Argentina). Las cerezas, luego de cosechadas, se conservaron a 4°C durante 48 h hasta el momento del procesamiento. Las zarzamoras se adquirieron congeladas desde el establecimiento y se conservaron en freezer comercial a -18°C hasta el momento de su utilización.

### III.1.2. **Aditivos**

Se utilizaron diferentes aditivos para someter a las cerezas al pretratamiento de infusión seca, y se adicionaron matrices sólidas para realizar las formulaciones de alimentación de los jugos de zarzamora a los procesos de deshidratación.

#### III.1.2.1. ***Preparación de sistemas de infusión***

En los pretratamientos de infusión seca de las cerezas se empleó sacarosa (azúcar comercial) como agente osmótico y se adicionaron dos conservantes de grado alimentario: sorbato de potasio y bisulfito de sodio (Saporiti S.A., Argentina).

#### III.1.2.2. ***Formulación de soluciones de alimentación***

En la obtención de jugos de zarzamora en polvo, se adicionaron dos matrices sólidas como material encapsulante y protector: a) maltodextrina (MD) DE 12 (Givaudan S.A., Argentina) y b) trehalosa dihidrato (T) (Cargill Inc., Wayzata, MN, USA).

## III.2 **PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

### III.2.1. **Productos deshidratados de cereza**

La fruta se lavó, secó y descarozó manualmente mediante un descarozador comercial ("cherry pitter"). Las cerezas una vez descarozadas se cortaron en mitades.

#### III.2.1. 1. ***Pretratamientos***

##### III.2.1. 1. 1. *Infusión seca en sacarosa (IS)*

Se realizó una deshidratación osmótica, denominada infusión seca en sacarosa. Consistió en mezclar las frutas cortadas con una mezcla seca de sacarosa comercial y aditivos alimentarios con el objeto de disminuir la actividad acuosa para favorecer la posterior deshidratación (**Figura III-1**). El procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente y la cantidad de azúcar y agentes químicos preservadores se determinaron acorde al peso inicial de fruta y a la concentración final requerida luego de la equilibración de los componentes del sistema para lograr el valor deseado de actividad acuosa ($a_w$ = 0,87). Se empleó la ecuación de Ross para calcular la concentración de sacarosa en la mezcla, necesaria para alcanzar en el equilibrio el valor de $a_w$ deseado tanto en la fruta como en el jarabe formado (Alzamora y col., 1993; Tapia de Daza y col., 1996):

$$a_{w\,equilibrio} = (a_w{}^o)_{cereza} \times (a_w{}^o)_{sacarosa} \qquad \text{(III.1)}$$

Donde,

$(a_w{}^0)_{cereza}$= actividad de agua de la fruta fresca

$(a_w{}^0)_{sacarosa}$ = actividad de agua de la solución de sacarosa

Ambas $a_w$ deben encontrarse a la misma molalidad que se encuentra el agua en la fruta. Para ello se considera que la actividad acuosa de la cereza fresca es

aproximadamente igual a 1 (≈0,97), mientras que la $a_w$ de la solución de sacarosa puede predecirse con exactitud utilizando la ecuación de Norrish:

$$(a_w{}^o)_{sacarosa} = x_1 exp\,(-K{x_2}^2) \qquad \text{(III.2)}$$

Donde,

$x_1$= fracción molar del agua

$x_2$= fracción molar del azúcar

K= constante de correlación. El valor de K para la sacarosa es 6,47 (Chirife y col., 1980).

La relación fruta/azúcar utilizada en los sistemas preparados fue de 0,7. Se utilizaron sorbato de potasio y bisulfito de sodio debido a sus propiedades antimicrobianas y antipardeantes (Leistner 2000).

**Figura III-1** Preparación de infusión seca de cerezas descarozadas y cortadas en mitades, agregado de mezcla seca de sacarosa comercial y aditivos alimentarios.

Los sistemas se mezclaron cuidadosamente dos veces al día para facilitar la disolución del azúcar y los aditivos a medida que el jarabe se iba formando gracias al

desarrollo del proceso osmótico. Al trabajar con la fruta cortada fue evidente la formación de jarabe desde las primeras horas de infusión, donde se pudo apreciar que el contenido de las vacuolas (jugo celular compuesto de agua, sales, azúcares, ácidos y pigmentos) migraba al exterior del tejido hacia el medio hipertónico. Una vez alcanzada la disolución total de todos los cristales de sacarosa, se midió la actividad acuosa y el contenido de sólidos solubles sobre el jarabe formado. El tiempo requerido para el proceso de equilibración fue de 15 días, y se estableció cuando las variables monitoreadas en el jarabe alcanzaron valores constantes, verificando a su vez la igualdad de $a_w$ entre la fruta y el jarabe. Cumplido este plazo, se procedió a separar las frutas de los jarabes formados, las cuales se drenaron y las frutas se secaron con papel tissue para remover el líquido residual de la superficie.

III.2.1. 1. 2. *Escaldado (E)*

El escaldado se realizó por exposición a vapor de agua a 100ºC durante 90 segundos, y posterior enfriamiento en agua a 4° C durante 90 segundos.

III.2.1. 1. 3. *Control (C)*

Se utilizaron cerezas cortadas en mitades sin pretratamientos como control.

III.2.1.2. ***Procesos de deshidratación***

III.2.1. 2.1. *Secado en corriente de aire (S)*

El secado en corriente de aire, se realizó en estufa de convección. Las muestras se secaron hasta alcanzar un valor de $a_w$ final de 0,33. Se mantuvieron durante aproximadamente 24 h a una temperatura de 60±1ºC y una humedad relativa promedio del 10%. Se utilizó un higrómetro marca Hygro Palm (Rotronic Instruments, West Sussex, UK), para controlar las variables de temperatura y humedad relativa.

III.2.1. 2.2. *Liofilización (L)*

El proceso de liofilización se realizó en un liofilizador Alpha 1-4 LD/2-4 LD-2 (Martin Christ Gefriertrocknungsaniagen GmbH, Osterode, Alemania) durante 48 h, tiempo necesario para alcanzar una actividad de agua de 0,33 en el producto. Se utilizaron condiciones de temperatura de placa condensadora de -84ºC y de presión en la cámara de 0,04 mbar. Las muestras a liofilizar se congelaron previamente por conducción a través de placas metálicas (en contacto con nitrógeno líquido) y luego se almacenaron a -18º C en un freezer comercial hasta el momento de ser liofilizadas (**Figura III-2**).

**Figura III-2** Liofilización de cerezas control a) congelación por conducción sobre placas metálicas con nitrógeno líquido, b) muestras en el liofilizador.

III.2.1.3. ***Conservación de los productos deshidratados***

Al finalizar la deshidratación se controló la actividad de agua de los productos de cereza obtenidos y se almacenaron en forma hermética hasta su posterior análisis.

### III.2.2. **Polvos de zarzamora**

#### III.2.2.1. ***Obtención de jugo***

El jugo se obtuvo una vez descongelada la fruta en condiciones controladas. Para ello se colocaron los frutos en monocapa sobre un recipiente en contacto con agua a 40-45°C. Luego se procedió a la molienda, utilizando un procesador manual HR I 362 (Philips, CABA, Argentina) donde se accionó el botón turbo durante 1 min 30 seg. Posteriormente se realizó una centrifugación en frío durante 15 min con una centrífuga modelo 5804 R (Eppendorf, Hamburg, Alemania) programada a 6 °C y 10.000 rpm. El sobrenadante obtenido se filtró por vacío utilizando papel de filtro colocado sobre un embudo buchner. Al jugo filtrado se le midieron los sólidos solubles y el pH, obteniendo un promedio de todos los lotes de jugo producido de 5,1±0,6 Brix y 2,87±0,02 respectivamente.

#### III.2.2.2. ***Formulación de soluciones de alimentación***

Al jugo filtrado se le adicionaron las matrices sólidas protectoras. Se utilizaron maltodextrina (MD) y una mezcla de trehalosa y maltodextrina (TMD) en iguales proporciones. Para la obtención de polvos liofilizados se colocaron sólidos en un 20% (p/v) de jugo, mientras que para los polvos secados por aspersión la concentración de las matrices se elevó a un 40% (p/v). En todos los casos la matriz sólida se disolvió en el jugo mediante la ayuda de agitación magnética y luego de la disolución total se procedió a los diferentes procesos de deshidratación.

#### III.2.2.3. ***Procesos de deshidratación***

##### III.2.2.3.1. *Liofilización*

El jugo con las matrices adicionadas se colocó (2 ml) en viales de vidrio de 5 ml mediante una pipeta repetidora. Luego se congeló y se mantuvo a -18°C en un freezer comercial durante al menos 48 h. Posteriormente se liofilizó en un liofilizador Alpha 1-

4 LD/2-4 LD-2 (Martin Christ Gefriertrocknungsaniagen GmbH, Osterode, Alemania). El proceso se llevó a cabo durante 48 h en las siguientes condiciones: $T_{placa\ condensadora}$ = -84 ºC, $P_{cámara}$= 0,04 mbar.

III.2.2.3.2. *Secado por aspersión*

El secado por aspersión se realizó en un secador spray de laboratorio Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Flawil, Suiza) (**Figura III-3**). Las condiciones operacionales del proceso de secado fueron: temperatura del aire de entrada 175 ± 3°C, velocidad de flujo de 8 ml/min, presión de aire 3,2 bar y pulverizador de 1,5 mm de diámetro. Fijadas dichas condiciones el secado se realizó en cocorriente y la temperatura de salida del aire se encontró entre 85-89°C.

**Figura III-3** Secador por aspersión de laboratorio, Mini Spray Dryer B-290 Büchi.

III.2.2.4. ***Conservación de los polvos***

A la salida del secado por aspersión los jugos se recogieron en bolsas plásticas y se envasaron herméticamente en viales de vidrio de 5 ml. Se procedió a pulverizar mecánicamente cada taco de jugo liofilizado obtenido utilizando una varilla de vidrio

durante 30 segundos, luego se procedió al sellado de los viales. Todas las muestras se almacenaron en un freezer a -18°C hasta el momento del análisis **(Figura III-4**).

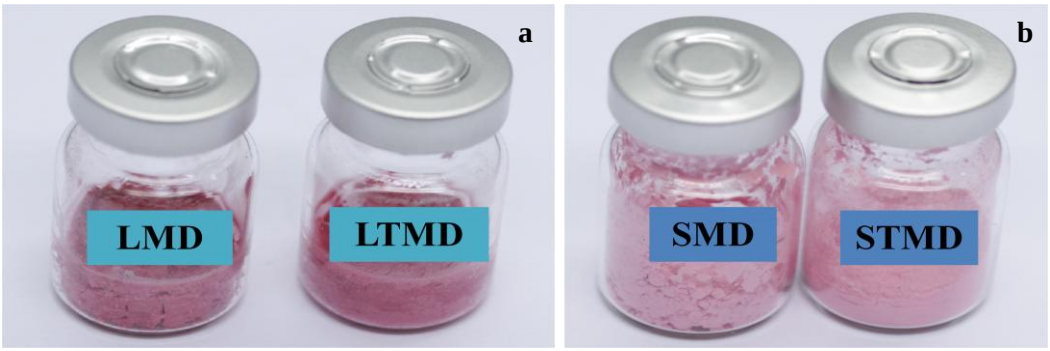


**Figura III-4** Polvo liofilizado (L) con matrices MD y TMD (a) y polvo secado por aspersión (S) con matrices MD y TMD (b).

III.2.2.5. ***Almacenamiento de los polvos***

Los jugos en polvo envasados en viales herméticos de 5 ml se almacenaron en 4 condiciones diferentes: exposición a la luz y 20º C (I), oscuridad y 20º C (O), oscuridad y 30º C (T), oscuridad y -18ºC (F). El estudio se llevó a cabo durante 12 meses. El número de muestras expuestas fue calculado con el objetivo de retirarlas mensualmente por triplicado para las determinaciones químicas del contenido de antocianinas, polifenoles y actividad antirradicalaria. También se midió el color a lo largo del almacenamiento.

## III.3. **ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS**

### III.3.1. **Contenido de agua**

#### III.3.1.1. ***Materias primas y cerezas deshidratadas***

El contenido de agua se determinó por gravimetría. La muestra se colocó en presencia de un agente desecante en una estufa de vacío VCV 204, (Dalmau, CABA,

Argentina) a una temperatura de 60 °C y con una presión de 50 mmHg hasta pesada constante. Antes de cada pesada las muestras se enfriaron en un desecador conteniendo gel de sílice. Los pesos se registraron en una balanza analítica digital de precisión: 0,0001g modelo Explorer (Ohaus corporation, Parsippany, USA). En el caso de las materias primas, cereza fresca y zarzamora congelada, y de los productos de cereza deshidratados el contenido de agua (H) se expresó en base húmeda (Kg de agua/Kg de masa total). Además, también se obtuvo para las cerezas deshidratadas el contenido de agua (X) en base seca (Kg de agua/Kg de masa seca), porque se introdujo en los cálculos del resto de las propiedades analizadas.

#### III.3.1.2. ***Polvos de zarzamora***

El contenido de agua de los polvos (X) , expresado en base seca (Kg de agua/Kg de masa seca) se determinó mediante titulación por el método de Karl Fischer. La determinación se llevó a cabo a 20 ± 1°C con un titulador de Karl Fischer DL 31 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza). Se aplicó la técnica de un componente con titulante Hydranal compuesto 5. Se utilizó como solvente etanol puro o una mezcla (1:1) de metanol:formamida. Se analizaron aproximadamente 100 mg de polvo que se pesaron en una microbalanza. Los resultados del contenido de agua se utilizaron para expresar el resto de las variables en base seca.

### III.3.2. **Actividad acuosa**

Se determinó utilizando un higrómetro de punto de rocío AquaLab, modelo 3TE (Aqua-Lab, Decagon Devices Inc., Pullman, WA) de sensibilidad de 0,003. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, con control de temperatura en la celda de medición (25± 0,1ºC). La calibración se realizó con solución sobresaturada de cloruro de sodio.

### III.3.3. **pH**

Se midió pH según AOAC 1990 (981.12) utilizando un analizador de iones, modelo EA 940 (Orion, Beverly, USA), con electrodo combinado de pH. Las materias primas se midieron pesando 10 g de fruta triturada (cerezas frescas o zarzamora descongelada) a la que se le incorporó 40 ml de agua destilada hervida y enfriada y se midió el pH de la mezcla. Los jugos filtrados de zarzamora se midieron en forma directa.

### III.3.4. **Acidez total**

Se midió según AOAC 1990 (942.15). Se realizó un triturado de un pull de fruta, se pesaron 10 g y se le adicionaron 40 ml de agua destilada hervida y enfriada. Se realizó una titulación con solución 0,1 N de NaOH (previamente normalizada) hasta pH 8,1, utilizando un analizador de iones, modelo EA 940 (Orion, Beverly, USA) y un electrodo combinado de pH. El resultado se expresó en g de ácido cítrico cada 100 g de muestra.

### III.3.5. **Sólidos solubles**

Se midieron los sólidos solubles refractométricos según AOAC 1990 (932.12). En el caso de las materias primas, se realizó una trituración de las muestras, se tomó una porción de pulpa y se colocó sobre una tela filtrante; se hizo presión obteniendo un jugo filtrado que se midió en refractómetro. Los jarabes de la ósmosis y los jugos de zarzamora se midieron directamente. Se utilizó un refractómetro ABBE, modelo DR A1 (Atago, Tokyo, Japon) con sensibilidad de 0,01 °Brix. El refractómetro se calibró con agua destilada ajustando la escala a 0°Brix.

### III.3.6. **Cenizas**

Se determinaron mediante el método según AOAC 1990 (940.26). Las muestras previamente deshidratadas se carbonizaron y luego se sometieron a una temperatura de 525 °C en una mufla modelo 272 (Indef, Córdoba, Argentina) hasta peso constante. El resultado se expresó en % p/p.

### III.3.7. **Antocianinas monoméricas (ACY)**

El contenido de antocianinas monoméricas (ACY) se determinó utilizando el método de pH diferencial propuesto por Giusti y Wrolstad (2005). Se preparó el extracto con una solución de etanol acidificada (95%-HCl 1,5 N) en una proporción (85:15). A las diferentes muestras, (5 g de fruta fresca triturada, ó 1 g de producto deshidratado), se le adicionaron 50 ml de la solución de etanol acidificada), se machacó el material con varilla de vidrio durante 3 min y se agitó durante 5 min mediante agitador magnético (500 rpm). Se dejó reposar a 4°C durante 12 h. Transcurrido ese lapso se procedió a filtrar. Se realizó una segunda extracción sobre el retenido, llevando a cabo el mismo procedimiento. Los dos extractos se combinaron y se adicionó etanol 95%-HCl 1,5 N hasta completar volumen 100 ml. Una alícuota de 1 ml del extracto se llevó a pH 1,0 con el agregado de 4 ml de una solución buffer cloruro de potasio 0,025 M. Se procedió de la misma forma con otra alícuota del extracto que se llevó a pH 4,5 utilizando un buffer acetato de sodio 0,4 M. Se dejaron en reposo a temperatura ambiente al resguardo de la luz durante 15 min y se procedió a medir la absorbancia a 510 nm (máxima longitud de onda donde absorben los pigmentos antociánicos) y 700 nm (para eliminar absorbancia dada por turbidez). Se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). El método se basa en las transformaciones estructurales de la antocianina como una función del pH; a pH 1,0 las antocianinas existen en la forma oxonio o flavilium muy coloreado y a pH 4,5 predomina la forma carbinol incoloro. Por lo tanto, la diferencia en la absorbancia

entre las dos soluciones a distinto pH resulta proporcional al contenido de antocianina monomérica (ecuación III.3).

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4,5} \quad \text{(III.3)}$$

Se utilizó la ecuación III.4 para expresar el contenido de antocianinas monoméricas.

$$ACY = \frac{A \times PM \times FD \times 1000}{\varepsilon \times l} \quad \text{(III. 4)}$$

Donde,

A= es la absorbancia obtenida por la ecuación III.3

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

FD= factor de dilución

l= paso óptico (1cm)

ε= coeficiente de extinción molar de cianidina-3-glucosido (29.600 L $cm^{-1}$ $mol^{-1}$)

Los resultados se expresaron como mg Cyd-3-glu/100 g de masa seca.

En el caso de las cerezas, se determinó el índice de degradación de antocianinas (IDA) siguiendo el procedimiento propuesto por Fuleki y Francis (1968). El índice de degradación es indicativo de la proporción de antocianinas degradadas en la muestra. Consiste en hacer el cociente entre el contenido de antocianinas totales (degradadas y no degradadas) calculadas por el método de pH simple (absorbancia medida a pH 1) y el contenido de antocianinas monoméricas (no degradadas) utilizando el método de pH diferencial.

### III.3.8. **Porcentaje de Color Polimérico (%CP)**

El porcentaje de color polimérico se determinó utilizando el método del bisulfito (Giusti y Wrolstad, 2005). Se realizó un extracto etanólico al 80% (v/v) etanol

absoluto:agua de la fruta fresca y deshidratada. Se pesó la muestra triturada (4g de fruta fresca ó 1g de producto deshidratado), se agregaron 5 ml de agua destilada. Se colocó en agitador magnético a una velocidad de 500 rpm durante 20 min, a continuación se machacó la muestra con una varilla de vidrio durante un minuto y se continuó agitando durante 10 min adicionales. Luego se agregaron 6 ml de etanol absoluto y se continuó la agitación durante 5 minutos. Posteriormente se realizó una filtración por vacío utilizando un embudo Büchner. El rechazado de la filtración se volvió a tratar dos veces consecutivas adicionando en cada extracción 6 ml de etanol absoluto. Se recogió el filtrado de las tres extracciones en un matraz de 25 ml y se enrasó con etanol absoluto. 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 etanólico. 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 (λ de detección de compuestos pardos) y a 510 nm ($\lambda_{max}$ de la antocianina). También se realizaron lecturas de absorbancia a 700 nm para corregir la turbidez por lo que dichos valores fueron sustraídos (ecuaciones III.5 y III.6). Se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). El color polimérico (CP) es un indicador de la presencia de pigmentos polimerizados; incluye a los complejos taninos-antocianinas y los compuestos pardos. CP se obtiene mediante la ecuación III.5 con las mediciones de absorbancia realizadas sobre las muestras blanqueadas y la corrección por el factor de dilución (FD) utilizado.

$$CP = \left[\left(\mathrm{Abs}_{420\mathrm{nm}} - \mathrm{Abs}_{700\mathrm{nm}}\right) + \left(\mathrm{Abs}_{510\mathrm{nm}} - \mathrm{Abs}_{700\mathrm{nm}}\right)\right] \mathrm{x\ F.D.} \qquad \text{(III.5)}$$

El fundamento reside en que sólo las antocianinas monoméricas se vuelven incoloras por la adición del bisulfito en la posición del $C_4$, mientras que las antocianinas poliméricas no sufren esta reacción debido a que la posición del $C_4$ no está disponible por encontrarse covalentemente unida a otro compuesto fenólico (Wrolstad y col., 2005).

La densidad de color total (DC) representa la suma de todo lo que proporciona color en la muestra, es decir las antocianinas totales (monoméricas y poliméricas) y los compuestos pardos. Se determina utilizando la ecuación III.6 sumando las absorbancias de la muestra control y la corrección por el factor de dilución (FD) utilizado.

$$DC = \left[\left(\mathrm{Abs}_{420\mathrm{nm}} - \mathrm{Abs}_{700\mathrm{nm}}\right) + \left(\mathrm{Abs}_{510\mathrm{nm}} - \mathrm{Abs}_{700\mathrm{nm}}\right)\right] \mathrm{x\ FD} \qquad \text{(III.6)}$$

El % CP, se expresó como un porcentaje de la densidad de color total, utilizando la ecuación III.7:

$$\%\mathrm{CP} = \frac{\mathrm{CP}}{DC} \times 100 \qquad \text{(III. 7)}$$

Donde,

CP = es el color polimérico, calculado según ecuación III.5

DC = es la densidad de color total, calculada según ecuación III.6

### III.3.9. **Polifenoles Totales (PFT)**

El contenido de polifenoles totales se determinó mediante la técnica de Folin-Ciocalteau (Singleton y Rossi, 1965), con algunas modificaciones usando el reactivo de Folin-Ciocalteau (FC). La técnica se fundamenta en su carácter reductor. El conjunto de los compuestos fenólicos de las muestras se oxidan por el reactivo Folin-Ciocalteu (mezcla de ácido fosfotúngstico y fosfomolíbdico), dando una coloración azul directamente proporcional al contenido de polifenoles. Se colocaron dentro de un tubo de ensayos 1075µL de agua destilada, 100 µL de reactivo FC, 25 µL del extracto etanólico de la muestra (para conseguir una absorbancia en el rango de 0,200-0,600). El extracto etanólico se obtuvo siguiendo la metodología descripta en el punto III.3.8. Antes de superar 5 minutos, se agregaron 600 µL de carbonato de sodio, luego se incubó en baño de agua termostatizado a 40 ±0,1ºC durante 30 minutos. Inmediatamente la muestra se retiró del baño y se realizó la lectura de absorbancia a 765 nm con un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos

Aires, Argentina). Se realizó una curva estándar de ácido gálico (mg/L). Los resultados finales se expresaron como miligramos de Ácido Gálico Equivalente por cada 100 gramos de masa seca (mg AGE/100 g de m.s.).

### III.3.10. **Capacidad antirradicalaria**

#### III.3.10. 1. ***Método de decoloración del radical libre estable DPPH•***

En el caso de las cerezas se utilizó el método de decoloración del radical libre 2,2-difenil-1-1picril-hidracilo (DPPH•), propuesto por Brand-Williams y col. (1995). Este radical es estable y tiene un color púrpura que se pierde progresivamente al añadir una muestra que contiene antioxidantes. El consumo del radical por el agregado de alícuotas de los extractos se monitoreó por espectrofotometría visible en su máximo de absorción a 515 nm hasta alcanzar el estado estacionario. Se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). En la técnica, se preparó una solución de DPPH• en etanol absoluto de una absorbancia de 1±0,01 UA leída a 515 nm. En una cubeta de vidrio, se colocaron 3 ml de solución de DPPH• de absorbancia ≅1, y una alícuota del extracto etanólico obtenido según la metodología descripta en el punto III.3.8. Inmediatamente se realizó la lectura espectrofotométrica a 515 nm cada 1 minuto durante los primeros 30 min, luego cada 5 minutos hasta completar los 60 minutos. Toda la serie de mediciones realizada para una misma muestra (3 a 5 alícuotas), se llevó a cabo con corrección de volumen. Es decir, que teniendo en cuenta el volumen mayor de la alícuota utilizada para cada extracto (100 o 200 µL), al ensayar volúmenes de alícuotas menores los mismos se completaron con etanol hasta el volumen máximo de extracto utilizado (100 o 200 µL). Además para la absorbancia en tiempo cero, se hizo un blanco con corrección de volumen colocando 3 ml de solución de DPPH• de absorbancia ≅1 con 100 ó 200 µL de etanol (según sea el volumen máximo de la alícuota utilizado en cada serie). La absorbancia a tiempo infinito o en estado estacionario, para cada alícuota, se calculó por ajuste de la gráfica de absorbancia vs tiempo, con la función decaimiento exponencial de segundo orden

con el programa ORIGIN PRO 8. La concentración del extracto de la muestra necesaria para disminuir el 50% de absorbancia del $DPPH^{\bullet}$ se denominó EC50 y se obtuvo mediante regresión lineal de la gráfica %$DPPH^{\bullet}$ remanente vs volumen de muestra utilizado. Se utilizó la información de 3 a 5 alícuotas. Debido a que un mayor EC50 indica menor capacidad de captación y estabilización de radicales libres, los resultados se expresaron como poder antirradicalario (ARP) realizando el cociente $1/E_{C50}$. Los resultados se refirieron a la masa seca de las muestras.

### III.3.10. 2. ***Método de decoloración del radical catión ABTS+•***

En el caso de los polvos de zarzamora, se aplicó el método de decoloración del radical catión del ácido 2,2′-azinobis-[3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) ($ABTS^{+\cdot}$), siguiendo la metodología propuesta por Coria Cayupán y col. (2011). Se preparó una solución 7mM en agua destilada de ABTS. La solución stock del catión radical ($ABTS^{+\cdot}$) se obtuvo por incubación de la solución 7 mM de ABTS con una solución 2,45 mM de persulfato de potasio durante 16 h, almacenada a temperatura ambiente y al resguardo de la luz. El persulfato de potasio y el ABTS durante el tiempo de activación, reaccionan estequiométricamente en una relación (1:0,5), formando un radical de color verde intenso ($ABTS^{+\cdot}$). La solución stock se diluyó con agua destilada hasta lograr una absorbancia de 1,00 ±0,01 medida a 734 nm, para conformar la solución de radical $ABTS^{+\cdot}$de color verde esmeralda. Se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). Para la determinación de la actividad antirradicalaria, en una cubeta que contiene 2 ml de solución de radical $ABTS^{+\cdot}$ de absorbancia de 1,00 ±0,01, se agregaron 50 μL de extracto de cada polvo, se agitó rápidamente y se midió la absorbancia a 734 nm monitoreando su descenso en ciclos de 1 minuto durante 30 minutos. Se trabajó todo el tiempo al resguardo de la luz para evitar deterioro de la solución de radical $ABTS^{+\cdot}$. Se calculó el porcentaje de inhibición del radical $ABTS^{+\cdot}$ por parte de los extractos de los jugos de zarzamora en polvo, utilizando la siguiente ecuación:

$$ARA\% = 100 \times (1 - A_{ee}/A_0) \qquad \text{(III.8)}$$

Donde,

Aee = es la absorbancia de la solución en la cubeta (2ml de radical $ABTS^{+\cdot}$ + 50 μL de extracto acuoso) en el estado estacionario, a tiempo infinito.

$A_0$ = es la absorbancia inicial de la solución del radical $ABTS^{+\cdot}$ con corrección de volumen (2ml de solución de $ABTS^{+\cdot}$ + 50 μL de agua destilada).

La absorbancia del sistema en el estado estacionario, $A_{ee}$, se obtuvo por estimación a través de un ajuste matemático a cada curva de decoloración obtenida utilizando el software ORIGIN PRO 8.

Los resultados se expresaron como ARA%/100 g de masa seca.

### III.3.11. **Determinación de azúcares**

#### III.3.11. 1. ***Azúcares totales***

El contenido de azúcares totales se determinó mediante el método antrona/ácido sulfúrico (Southgate, 1976). Este método se basa en que la antrona (9,10-dihidro-9-oxoantraceno) con el hidroximetilfurfural (HMF), producido por la deshidratación de hidratos de carbono por ácido sulfúrico, da un hemiacetal de color verde que se determina espectrofotométricamente con un máximo de absorción a 620 nm luego de 20-30 min. Se preparó una solución antrona/tiourea disolviendo 10 g de tiourea y 0,5 g de antrona en 1 litro de solución stock (66% v/v $H_2SO_4$ en agua), calentando la mezcla a 80-90°C. A 0,2 ml de extracto etanólico de la muestra (obtenido según la metodología descripta en el punto III.3.8.) se le agregaron 2 ml de solución antrona/tiourea. Se incubó en un baño de agua a ebullición durante 15 minutos y luego se enfrió a temperatura ambiente, y se mantuvo en oscuridad durante 15 minutos. Inmediatamente se midió la absorbancia a 620 nm con un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). Se realizó simultáneamente una curva patrón de glucosa. Los resultados se expresaron como g de glucosa/100 g de masa seca.

#### III.3.11. 2. ***Azúcares reductores***

Los azúcares reductores se determinaron espectrofotométricamente según el método propuesto por Nelson y Somogyi (1944). Se adicionó 0,5 ml de reactivo de cobre a una alícuota de 0,5 ml de extracto etanólico de la muestra (obtenido según la metodología descripta en el punto III.3.8.). Se incubó en agua hirviendo durante 40 minutos y luego se enfrió en baño de agua a temperatura ambiente durante 5 minutos. Posteriormente se añadió 0,5 ml de reactivo de arsenomolibdato, se mezcló y llevó a 5 ml finales con agua destilada. Se procedió a medir la absorbancia a 610 nm, $\lambda_{max}$ de absorción del complejo azul formado por la reacción. Se empleó un espectrofotómetro UV/Vis, modelo 1700 (Metrolab Instruments, Buenos Aires, Argentina). Se realizó simultáneamente una curva patrón de glucosa. Los resultados se expresaron como g de glucosa/100 g de masa seca.

### III.3.12. **Encogimiento Volumétrico**

El volumen de las cerezas deshidratadas y frescas se determinó por picnometría líquida con tolueno (Yan y col., 2008). Se utilizó un picnómetro de boca ancha para muestras sólidas y una balanza analítica modelo Explorer (Ohaus corporation, Parsippany, USA) para las mediciones gravimétricas. El volumen de cada muestra se calculó de acuerdo a la ecuación (III.9).

$$V = \frac{(M_m + M_{p+t} - M_{p+t+m})}{\rho_t} \qquad \text{(III.9)}$$

Donde,

V = volumen de la muestra

$M_m$ = masa de la muestra

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

$M_{p+t+m}$ = masa del picnómetro, tolueno y muestra

$\rho_t$ = densidad del tolueno, corregida por temperatura

El encogimiento volumétrico (E%), que sufrieron las cerezas luego de la deshidratación se calculó a partir de la ecuación (III.10).

$$E\% = \left( \frac{V_f - V_d}{V_f} \right) \times 100 \qquad \text{(III.10)}$$

Donde,

$V_d$: volumen de la fruta deshidratada

$V_f$: volumen de la fruta fresca

### III.3.13. **Color Superficial**

El color se evaluó con los parámetros triestímulo del espacio de color CIELAB utilizando un fotocolorímetro Minolta modelo CR 400 (Konica Minolta Sensing Inc, Osaka, Japon), con iluminante C y 2° de ángulo de observador. El instrumento se estandarizó con una placa de cerámica blanca (L*=95,55; a*= -0,10 y b*=+2,69). Debido a la naturaleza bicolor de las cerezas cortadas en mitades, las mediciones se realizaron sobre la epidermis y sobre la pulpa. En el caso de la zarzamora, se colocaron varios frutos en una caja de Petri de 100 mm de diámetro y la medición de color (en diez puntos diferentes) se realizó en el momento en que se verificó la descongelación de los mismos. Los polvos obtenidos por ambos métodos de deshidratación se dispusieron en viales de 5 ml para la medición de color. En todos los casos, se registraron los parámetros L*, a*, b* del espacio CIELAB. L* indica luminosidad, que se representa en una escala que toma valores entre 0 y 100, correspondientes a negro y blanco respectivamente. El parámetro a* indica cromaticidad sobre un eje que va del verde (-) al rojo (+), mientras que el parámetro b* indica cromaticidad sobre un eje que va del azul (-) al amarillo (+). A partir de estos valores numéricos se calcularon las funciones de color "croma" ($C^*_{ab}$) y "ángulo de tono" ($h_{ab}$) usando las siguientes ecuaciones:

$$h_{ab} = \arctan (b^*/a^*) \qquad \text{(III.11)}$$

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{(III.12)}$$

Se calculó también la función "cambio global de color" ($\Delta E^*_{ab}$) utilizando la ecuación III.13:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{(III.13)}$$

Donde,

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

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

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

$\bar{L}^*_0$, $\bar{a}^*_0$, $\bar{b}^*_0$; son los valores medios triestímulo de la muestra inicial (cereza fresca o polvo a la salida del proceso de deshidratación .

### III.3.14. **Higroscopicidad**

Se evaluó la higroscopicidad de las cerezas deshidratadas y los polvos de zarzamora por exposición de las muestras a una atmósfera saturada a 75 % HR a 25°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 la humedad relativa ambiente deseada. Las muestras se pesaron y se introdujeron en el interior del desecador, el cual se almacenó en una incubadora con control frío-calor, (F.A.C., Pilar, Argentina) programada a 25ºC. Se registró el incremento de peso a lo largo del tiempo utilizando una balanza analítica (Ohaus corporation, Parsippany, USA). Se obtuvo una cinética de adsorción de vapor de agua promedio. Se expresó % de higroscopicidad (% H) como el promedio de los registros de peso consecutivos en la zona del equilibrio.

### III.3.15. **Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de las cerezas deshidratadas se analizaron mediante ensayos de punción realizados con un equipo Instron Machine Modelo 3344 (Instron Corporation, Canton, MA, USA), conectado por medio de una computadora al software Instron Bluehill Material Testing Software. Este ensayo se realizó sobre las cerezas cortadas en mitades, las cuales se colocaron dentro de un dispositivo diseñado especialmente de modo de sostener la muestra durante el ensayo mientras la punta de medición penetraba el centro de la misma. Se realizaron 20 mediciones de cada condición experimental. En la **Figura III-5** se muestra un esquema del dispositivo que consiste en un disco contenedor cilíndrico de acrílico con tapa que se ajusta con un sistema a rosca, la muestra se apoya sobre el hueco central, espacio anular por donde traspasa la punta de penetración.

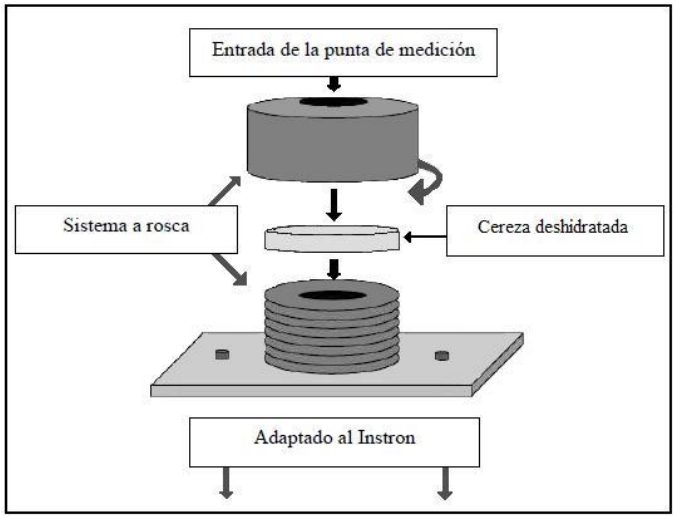


**Figura III-5** Dispositivo soporte de muestras utilizado en el ensayo de punción.

Se utilizó una punta de penetración cilíndrica de 2 mm de diámetro y una velocidad de penetración de 50 mm/min (**Figura III-6**). En el ensayo se obtuvieron las curvas de fuerza (F) versus desplazamiento (**Figura III-7**). De las curvas obtenidas se evaluaron los siguientes parámetros: fuerza máxima de ruptura ($F_{máx}$), la distancia o deformación correspondiente a la fuerza máxima ($\Delta_{Fmáx}$), y la energía o el trabajo (W) de fractura. El pico correspondiente a la fuerza máxima se relaciona 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. Por otro lado, el área bajo la curva hasta el punto de $F_{máx}$ es el trabajo de fractura o energía de deformación liberada por unidad de área de fractura.

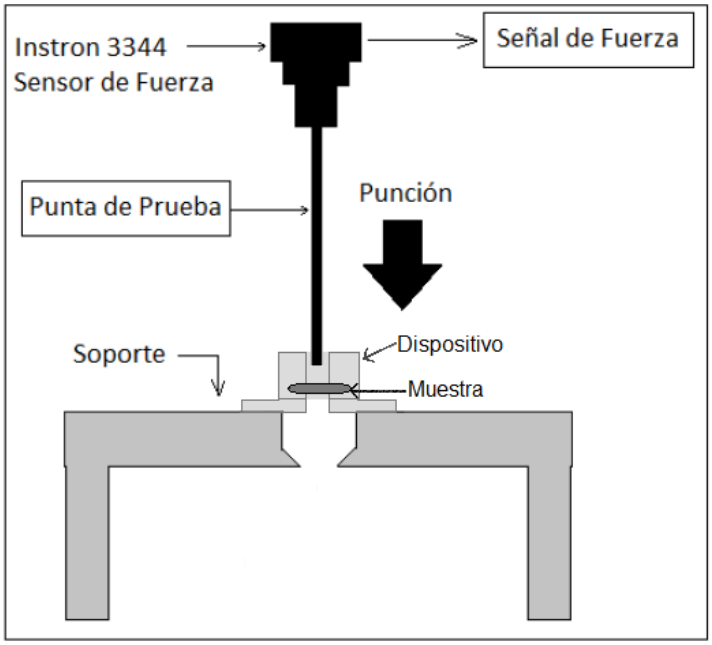


**Figura III-6** Esquema del equipo para el ensayo de punción de cerezas deshidratadas.

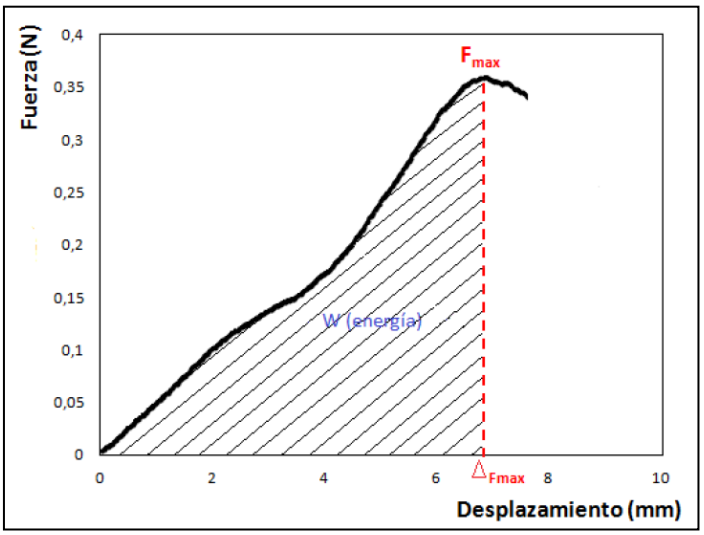


**Figura III-7** Curva típica de fuerza-desplazamiento obtenida mediante el ensayo de punción indicando las variables evaluadas para la caracterización de las propiedades mecánicas.

### III.3.16. **Humidificación**

Las muestras se almacenaron en desecadores a 25°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). Se determinó el contenido de agua de las muestras humidificadas según los métodos descriptos en los ítems III.3.1.1 y III.3.1.2, para cerezas deshidratadas y polvos de zarzamora, respectivamente.

### III.3.17. **Transiciones vítreas**

Las transiciones vítreas de las muestras humidificadas, según la metodología descripta en el punto III.3.16., se determinaron utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo 822e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza) y los termogramas se evaluaron empleando un software para análisis térmico Star$^{e}$ Thermal Analysis System version 3.1 software (Mettler Toledo AG). El instrumento se calibró con indio (punto de fusión 156,6 ºC), plomo (punto de fusión 327,5 ºC) y zinc (punto de fusión 419,6 ºC). Las determinaciones se realizaron a una velocidad de calentamiento constante de 10 ºC/min en un rango de temperatura comprendido entre -130 y 80 ºC (para cerezas) y entre -50 y 100°C (para polvo de zarzamoras). Todas las mediciones se realizaron en cápsulas de aluminio de 40 µL, donde se pesaron las muestras con una precisión de ± 0,01 mg. En el caso de cerezas, se utilizaron aproximadamente 10-40 mg, mientras que en el caso de polvo de zarzamora se emplearon entre 9 y 15 mg. Para la medición, las cápsulas se sellaron herméticamente y se utilizó una cápsula vacía y perforada como referencia, se empleó nitrógeno gaseoso como purga (para evitar condensaciones en el sensor del equipo). En la **Figura III-8** se muestra una transición vítrea de un termograma típico. La temperatura de transición vítrea ($T_g$) se determinó

como la temperatura en donde se observa el comienzo de la discontinuidad (valor onset) en la curva de flujo de calor versus temperatura, lo cual indica un cambio en el calor específico. 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 $T_g$.

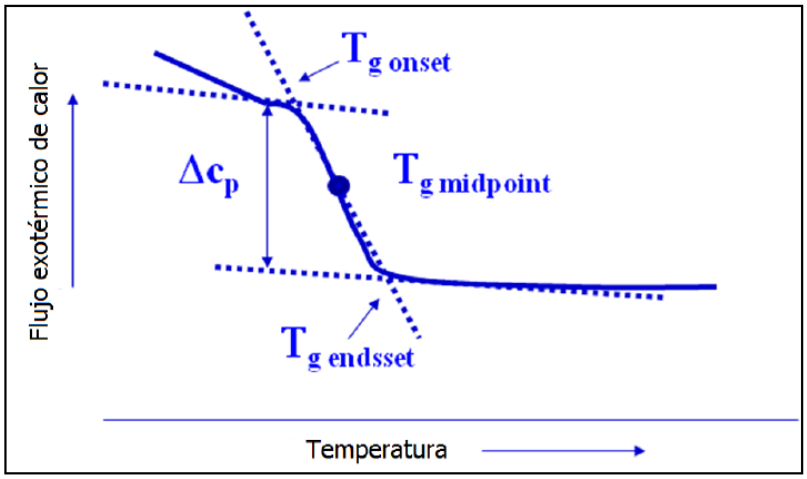


**Figura III-8** Termograma típico obtenido por DSC mostrando el cambio de la capacidad calorífica $\Delta C_p$ y la transición vítrea $T_g$.

### III.3.18. **Movilidad molecular**

La movilidad molecular de los sólidos y el agua de las muestras se estimó mediante la determinación de los tiempos de relajación spin-spin ($T_2$) por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear de protón resuelta en el tiempo ($^1$H-RMN). Se empleó un equipo Bruker Minispec modelo mq20 (Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten, Alemania) de resonancia magnética nuclear (RMN) pulsada, con un campo magnético de 0,47 Teslas equivalente a una frecuencia de resonancia de 20 MHz para el núcleo de $^1$H. El equipo se calibró con patrones provistos por Bruker. Las muestras de cereza se analizaron a la salida de los procesos de deshidratación. Los polvos se humidificaron a 11%, 22% y 33% de HR según el ítem III.3.16. Las cerezas cortadas en pequeños trozos y los polvos de zarzamora humidificados se colocaron en tubos de vidrio de 10 mm de diámetro y se compactaron con varilla de vidrio hasta lograr una altura de 4 cm de muestra. En el caso de los polvos, una vez preparados los tubos se los colocó

nuevamente en los desecadores durante 24 h antes del análisis. Las determinaciones se realizaron cada 5 ºC en un rango de temperaturas entre 20 y 35 ºC para el caso de las cerezas, y entre 5 y 50°C para el caso de los polvos de zarzamora. Se utilizó un baño de agua termostático modelo Phoenex II C35P (Haake, Alemania) para la equilibración a diferentes temperaturas donde se sumergieron los tubos durante 15 minutos antes de realizar las mediciones.

El tiempo de relajación $T_2$ se estimó mediante el método de decaimiento libre de la inducción (FID, Free Induction Decay) que consiste en la aplicación de un pulso de 90° y la medición del decaimiento exponencial de la señal. Las curvas obtenidas se ajustaron matemáticamente a un comportamiento mono-exponencial para obtener los valores de $T_2$, utilizando el programa ORIGIN PRO 8.0.

### III.3.19. **Comportamiento de rehidratación**

La capacidad de rehidratación se determinó sumergiendo la muestra (de cereza) deshidratada (1 mitad) en agua destilada, y registrando el incremento de peso a lo largo del tiempo. Se utilizó la relación 1 g de muestra en 20 ml de agua destilada y se estudiaron 2 temperaturas de rehidratación 25±0,1°C y 80±0,1°C. En cada intervalo de tiempo 5, 15, 30 min y luego cada 15 min, se realizó un drenado del agua superficial que consistió en colocar la muestra sobre papel de filtro depositado en un embudo Büchner conectado a un Kitasato al cual se le aplicó vacio durante 1 minuto (30 segundos de cada lado). El procedimiento se repitió tantas veces como fuera necesario hasta alcanzar un plateau y/o un descenso de la ganancia de peso. La capacidad de rehidratación CR (% p/p) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$CR = \frac{W_r}{W_d} \times 100 \qquad \text{(III. 14)}$$

Donde,

Wr = masa de la muestra rehidratada

Wd = masa de la muestra deshidratada.

Se modelaron las cinéticas de rehidratación con la ecuación no exponencial propuesta por Peleg (1998), ecuación III.15.

$$X = X_o + \frac{t}{(k_1 + k_2 \times t)} \qquad \text{(III. 15)}$$

Donde,

$t = 0,\ \frac{dX}{dt} = \frac{1}{k_1}$

$t \rightarrow \infty,\ X_e = X_o + \frac{1}{k_2}$

Siendo:

X el contenido de agua (b.s) a los diferentes tiempos del proceso t (min)

$X_o$ el contenido inicial de agua en la muestra

$X_e$ el contenido de agua en el equilibrio

t el tiempo del proceso,

$k_1$ la constante de velocidad de Peleg min (g $H_2O$/g m.s)$^{-1}$

$k_2$ la constante de capacidad de Peleg (g $H_2O$/g m.s)$^{-1}$.

Las cinéticas de rehidratación se modelaron mediante regresión no lineal utilizando el software estadístico STATGRAPHIC PLUS 5.

### III.3.20. **Solubilidad**

La solubilidad de los polvos se determinó acorde al procedimiento descripto por Cano-Chauca y col. (2005), con algunas modificaciones. Se le adicionaron 100 ml de agua destilada a 1 g de jugo en polvo y se mezcló a alta velocidad mediante un agitador magnético durante 5 minutos. El jugo reconstituido se centrifugó a 3000 g durante 5 min. 25 ml de sobrenadante se transfirieron a una cápsula de porcelana que se llevó a

estufa de convección a 105°C hasta obtener peso constante. La solubilidad se expresó en porcentaje y se calculó por diferencia de peso.

### III.3.21. **Densidad aparente ($\delta_a$)**

La densidad aparente ($\delta_a$) de las cerezas en mitades frescas y tratadas se midió por el método de desplazamiento de volumen (Mohsenin, 1986) mediante un picnómetro, utilizando tolueno como líquido de referencia. Se obtuvo un valor de densidad aparente debido a que la muestra no se desaireó. Los valores de $\delta_a$ se obtuvieron aplicando la siguiente ecuación:

$$\delta_a = \frac{P_f}{P_L + P_f - P_{f+L}} \times \delta_L \qquad \text{(III. 16)}$$

Donde:

$\delta_L$= densidad del líquido de referencia

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

$P_f$= peso de la muestra

$P_{f+L}$= peso del picnómetro y de la muestra enrasado con el líquido de referencia

La densidad aparente de los polvos de zarzamora se determinó registrando la masa y el volumen ocupado por el mismo. Se utilizó una balanza analítica digital, de precisión: 0,0001g, modelo Explorer (Ohaus corporation, Parsippany, USA) para el registro de la masa y una probeta graduada de 5 ml para el registro del volumen. Los polvos dispuestos en la probeta se sometieron a agitación con un agitador vortex durante 1 minuto antes de proceder a las mediciones.

### III.3.22. **Análisis morfológico de partículas de polvo**

Las características microestructurales de los polvos se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un microscopio modelo Supra 40

(Zeiss, Oberkochen, Alemania). Las muestras se colocaron sobre un soporte de aluminio utilizando una cinta conductiva doble faz adhesiva de carbono, e inmediatamente se procedió a cubrir la superficie con nanopartículas de oro mediante el uso de un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica (Cressington Scientific Instruments 108). Las imágenes se tomaron mediante un detector que se encuentra dentro de la lente, utilizando una aceleración de voltaje de 3,00 kV.

## III.4. **DISEÑO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

El diseño de experimentos en todos los casos corresponde a un diseño completamente aleatorizado (DCA).

En el estudio de cerezas deshidratadas, se aplicó un análisis de la varianza (ANOVA) multifactor a todas las variables de acuerdo a los dos factores del modelo: "método de deshidratación" y "pretratamiento".

En el análisis de caracterización fisicoquímica de los polvos de zarzamora se aplicó un ANOVA de un factor. En el estudio de estabilidad durante el almacenamiento de los polvos, en la medición de color se utilizó un ANOVA de un factor para comparar las medias de muestras de una misma matriz y método de deshidratación al inicio y al final del almacenamiento. En el caso de las variables "Porcentaje de retención de antocianinas" y "Porcentaje de retención de polifenoles" se evaluó el efecto de los factores "Condición", "Matriz" y "Tiempo de exposición". La variable "Actividad antirradicalaria" se analizó comparando las pendientes de las curvas de ajuste a las cinéticas obtenidas durante el almacenamiento, y los factores utilizados fueron "Matriz" y "Condición".

Todas las determinaciones se llevaron a cabo por triplicado, excepto para las determinaciones de encogimiento volumétrico (n=5), color superficial (n=40), propiedades mecánicas (n=20), comportamiento de rehidratación (n=2), densidad aparente (n=5) realizadas sobre cerezas, y para la determinación de color superficial de zarzamora congelada (n=10) y de los diferentes polvos (n=10). Todos los resultados se expresaron en términos de la media y su desvío estándar ó el error estándar. En todos

los casos, para evaluar las diferencias entre tratamientos, se aplicó un test de comparaciones múltiples (test de Tukey) con un nivel de significancia de 5% ($p < 0,05$).

Además como integración de resultados de cada parte, se realizó un análisis de componente principales (ACP) para ilustrar la relación entre todas las variables medidas y las muestras.

Todos los resultados se analizaron mediante el software estadístico STATISTICA versión 8.0. (StatSoft, Inc.2007).

# IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

## IV.1. PARTE 1: PRODUCTOS DESHIDRATADOS EN BASE A CEREZA

Es ampliamente conocido que el secado convectivo, cuando se realiza a altas temperaturas durante largo tiempo, puede causar daños sobre los nutrientes y las características sensoriales, afectando el sabor, el color, el contenido de vitaminas y compuestos bioactivos, etc. (Lin y col., 1998; Kaminski y Tomczak , 2000; Di Scala y Crapiste, 2008; Orak y col., 2012). Entre las técnicas de deshidratación de alimentos, la liofilización es conocida por producir productos deshidratados de alta calidad (Khalloufi y Ratti, 2003; Muthukumaran y col., 2008; Orak y col., 2012), siendo más eficaz en la preservación de componentes valiosos de los alimentos que otros métodos tradicionales de secado. Una forma de obtener frutos deshidratados de buena calidad es el uso de pretratamientos, como por ejemplo la "deshidratación osmótica", técnica que ha sido también denominada "infusión con azúcares" (IS) (Torregiani y Bertolo, 2001; Sosa y col., 2012; Yadav y Singh, 2012). Al utilizar IS como pretratamiento, es posible no sólo producir una depresión parcial de la actividad del agua antes de la etapa de deshidratación en sí, sino también obtener productos con características mejoradas, más similares a las frutas frescas originales (Raoult-Wack, 1994; Torreggiani y Bertolo, 2001).

### IV.1.1 Caracterización de las cerezas frescas

Las propiedades fisicoquímicas de la cereza fresca (var. Lapins) se describen en la **Tabla IV.1-1**. Los datos de sólidos solubles totales y la acidez total coinciden con los valores publicados por Raffo y col. (2009) para la misma variedad de cereza que se cultiva en el norte de la Patagonia argentina. Varios autores de distintas regiones del mundo han publicado las propiedades fisicoquímicas de esta variedad de cereza (Kappel y col., 1996; Drake y Elfving, 2002; Jakobek y col., 2009; Usenik y col., 2008; Raffo y col., 2009; Serra y col., 2011).

**Tabla IV.1-1** Propiedades fisicoquímicas de cereza fresca variedad Lapins.

| Caracterización fisicoquímica de cereza fresca | Media ± D.E. |
|---|---|
| Contenido de agua (g $H_2O$/100 g fruta) | 77,5 ± 1,8 |
| Actividad acuosa ($a_w$ a 25°C) | 0,974 ± 0,005 |
| pH | 3,54 ± 0,07 |
| Acidez total (g % ácido cítrico ) | 0,82 ± 0,06 |
| Sólidos solubles totales (ºBrix) | 20 ± 2 |
| Cenizas (%) | 0,499 ± 0,009 |
| Azúcares totales (g glucosa/100 g fruta) | 13,3 ± 0,4 |
| Azúcares reductores (g glucosa/100 g fruta) | 11 ± 2 |
| Antocianinas monoméricas (mg Cyd-3-glu/100 g fruta) | 47± 7 |
| Polifenoles totales (mg AGE/100 g fruta) | 98 ± 9 |

Los resultados informados presentaron algunas diferencias, principalmente en cuanto al contenido de compuestos bioactivos tales como antocianinas y polifenoles. Sin embargo, es sabido que la síntesis de compuestos bioactivos está regulada por factores tanto medioambientales como posteriores a la cosecha, incluidos las condiciones climáticas, la madurez de la fruta y el almacenamiento (Serra y col. 2011). Por ejemplo, Jakobek (2009) reportó variaciones significativas en el contenido de compuestos fenólicos entre cerezas de la misma variedad que crecen en árboles injertados en diferentes portainjertos. Serra y col. (2011) estudiaron la actividad antioxidante de diferentes variedades de cerezas incluida la Lapins. Según estos autores, el elevado contenido de polifenoles, antocianinas y, en particular, de catequina, epicatequina, ácido neoclorogénico, ácido clorogénico, y quercetina, explicaría la elevada actividad antioxidante de la cereza variedad Lapins, que resultó ser más eficaz que otras variedades en la inhibición de la oxidación de LDL humana, presentando el mayor

efecto antiproliferativo en el crecimiento de células cancerosas gástricas y del colon humano. En el estudio mencionado se concluyó que, entre las distintas variedades consideradas, la cereza variedad Lapins resultó ser la más adecuada para su aplicación en el diseño de alimentos funcionales.

### IV.1.2 **Cambios composicionales de los productos deshidratados**

#### IV.1.2.1. ***Contenido de agua y azúcares***

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 la deshidratación, así como también sufren cambios los componentes de la matriz celular soluble. Estas alteraciones, muy dependientes de las variables del proceso, afectan las interacciones moleculares en cada fase, y por lo tanto las propiedades fisicoquímicas del producto deshidratado.

En la **Figura IV.1-1** se muestra el contenido de agua de las cerezas luego de los procesos de deshidratación. Del ANOVA multifactor realizado se observó interacción significativa entre los factores "Pretratamiento" y "Método de deshidratación", por lo que el contenido de agua de las cerezas deshidratadas es el resultado de la combinación del agua extraída durante el pretratamiento y la posterior deshidratación, y no se puede concluir sobre los efectos principales de cada factor individual. Los procesos de deshidratación se realizaron de forma de alcanzar una misma actividad de agua ($a_w$ = 0,33). Sin embargo, se observaron algunas diferencias en el contenido de agua final según el método de procesamiento utilizado. La combinación de infusión seca y secado en corriente de aire permitió extraer agua del tejido en forma mucho más efectiva que el resto de los tratamientos a pesar de la menor fuerza impulsora inicial presente antes del secado en estas muestras. Giovanelli y col. (2013) observaron un comportamiento similar en arándanos enteros deshidratados con pretratamientos de deshidratación osmótica con sacarosa, los cuales se deshidrataron a mayor velocidad con una humedad residual al final del secado mucho menor que su respectivo control. Estos autores afirman que durante el pretratamiento, si bien puede producirse una concentración

superficial de azúcares por fuera de la piel lo que dificulta normalmente la pérdida de agua durante el secado posterior, las diferencias de comportamiento se deben fundamentalmente al menor tamaño de las frutas osmotizadas con respecto a las frutas control, lo que permite reducir el tiempo de secado posterior. En las cerezas de este trabajo si bien pudo haberse formado durante la deshidratación la típica barrera superficial por presencia de sacarosa, se agrega el hecho de que la fruta está cortada en mitades con una exposición directa de la pulpa al aire caliente de secado.

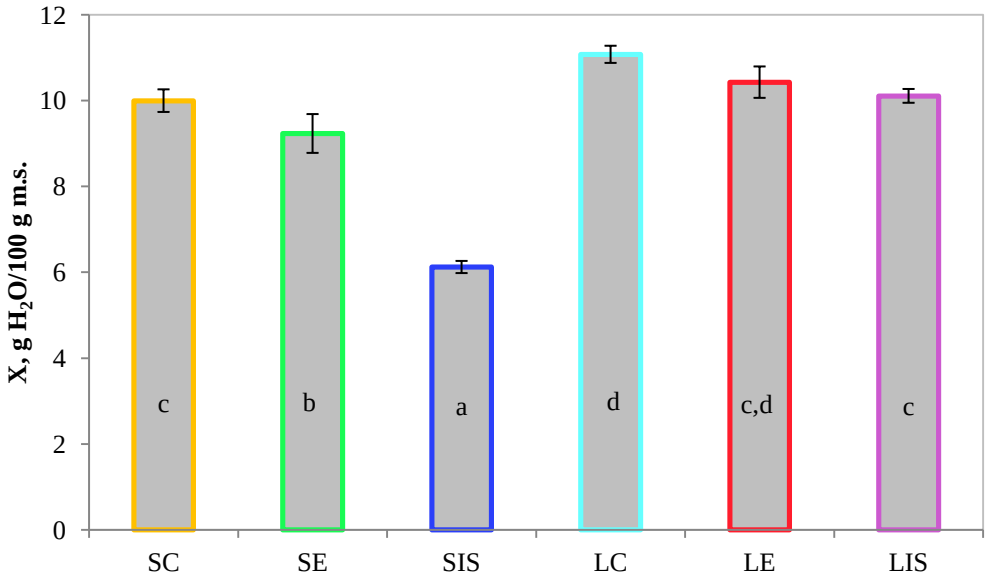


**Figura IV.1-1** Contenido de agua (X) de cerezas secadas en corriente de aire (S) y liofilizadas (L) con pretratamiento de deshidratación osmótica (IS), escaldado (E) y sin pretratamiento (C). Las barras representan el desvío estándar de la media. Medias con la misma letra no presentan diferencias significativas ($p< 0,05$).

Por otro lado durante los procesos de infusión, la inmersión de la fruta en los medios osmóticos produce no sólo una deshidratación parcial con ganancia de solutos, sino también cambios en la estructura celular con ablandamiento del tejido. Varios autores observaron estos cambios estructurales en tejido de frutilla sometido a deshidratación osmótica (Brambilla y col., 2000; Chiralt y col., 2001; Prinzivalli y col., 2006). Entre ellos, Prinzivalli y col. (2006) detectaron una acción diferente de los dos tratamientos (secado en corriente de aire y deshidratación osmótica) sobre la estructura

debido a distintos mecanismos que operan sobre las pectinas. Los procesos largos como los osmóticos provocan degradación de pectinas (solubilización y despolimerización de los polisacáridos de la pared celular, en particular de la laminilla media) que podría ser debida a una maduración acelerada por la condición de anaerobiosis que sufre el tejido. En cambio la deshidratación con aire caliente provoca solamente una desorganización y una posterior reestructuración de las pectinas debido al efecto de las altas temperaturas. Probablemente, los efectos conjuntos de la infusión y el secado hayan causado modificaciones estructurales que condujeron a alcanzar una menor humedad final en las muestras SIS. En el caso de las cerezas LIS, sólo se observó una leve disminución de la humedad con respecto al control, lo que podría deberse al colapso que sufre la estructura durante la liofilización (ver más adelante la discusión sobre las propiedades físicas estructurales de los productos).

La **Figura IV.1-2** muestra el contenido de azúcares reductores (AR) y azúcares totales (AT) de cerezas deshidratadas con y sin aplicación de diferentes pretratamientos. Los análisis estadísticos no mostraron interacción significativa entre los factores, para ambas variables, por lo tanto en cada caso, pueden observarse los efectos principales de los factores "Pretratamiento" y "Método de deshidratación". No se encontraron diferencias significativas en el contenido de AT debido al método de deshidratación aplicado. Por otro lado, como era de esperar, se observó un incremento importante en el contenido de azúcares debido a la aplicación del pretratamiento de infusión seca (≈ 80-82 g de glucosa / 100 g m.s.) considerando los azúcares totales presentes en la cereza fresca (66,4 g de glucosa / 100 g m.s.). Las muestras que recibieron el resto de los pretratamientos (E y C) no mostraron diferencias significativas en cuanto al contenido de AT entre ellas y con respecto a la fruta fresca.

Todas las muestras deshidratadas presentaron un elevado contenido de azúcares reductores (**Figura IV.1-2**). Cabe considerar que el contenido de azúcares reductores de la fruta fresca representa un 80% del contenido total de azúcar. Usenik y col. (2008) publicaron una proporción de azúcares reductores de 88,8% con respecto al contenido total de azúcar para la misma variedad de cereza. En las cerezas con pretratamiento de IS se observó un incremento en el contenido de azúcares reductores, lo que estaría evidenciando que durante el largo proceso de infusión se produjo la hidrólisis del disacárido dando lugar a los monosacáridos reductores (glucosa y fructosa) que

conforman la molécula de sacarosa. Varios autores referenciaron hidrólisis de la sacarosa introducida en distintas frutas por deshidratación osmótica (Torreggiani, y col. 1995; Viberg y Sjoholm, 1998; Salvatori y Alzamora, 2000; Riva y col. 2005). La sacarosa se hidroliza fácilmente por el pH ácido y la invertasa endógena de la fruta que se encuentra activa durante el proceso osmótico (Kader y col. 1993, Plowman y col. 2007, Giovanelli y col. 2013).

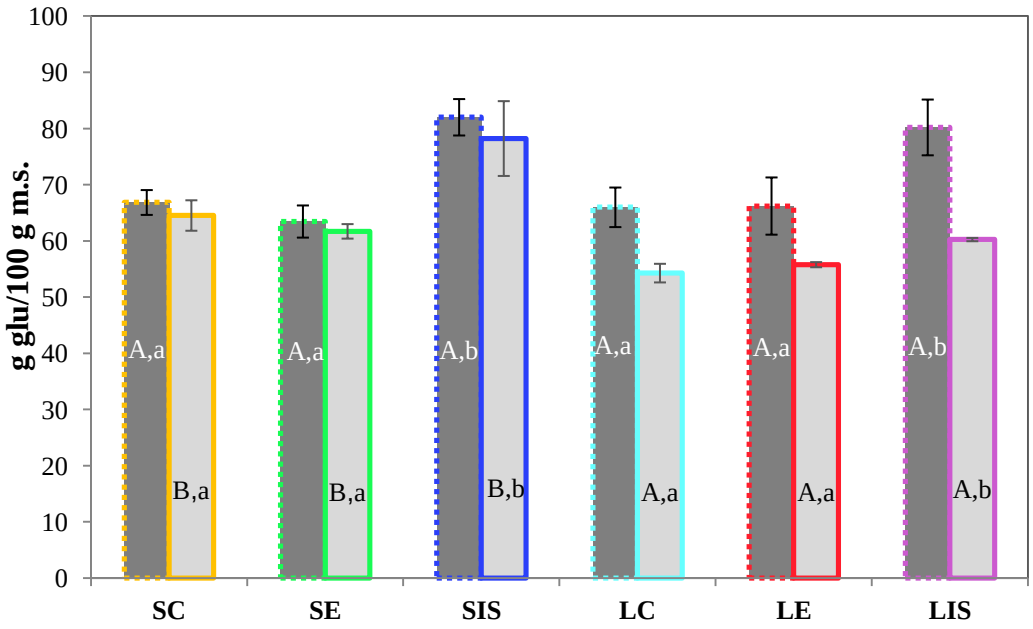


**Figura IV.1-2** Contenido de azúcares totales ( ■AT) y contenido de azúcares reductores ( □AR) de cerezas secadas en corriente de aire (S) y liofilizadas (L) con pretratamiento de deshidratación osmótica (IS), escaldado (E) y sin pretratamiento (C). Medias con la misma letra no presentan diferencias significativas ($p < 0,05$). Las letras mayúsculas y minúsculas representan efectos principales de los factores "Método de deshidratación" y "Pretratamiento" respectivamente.

Al comparar los distintos métodos de deshidratación, en muestras secadas por corriente de aire se observó un contenido significativamente mayor de AR que en cerezas liofilizadas, independientemente del pretratamiento utilizado, probablemente por la hidrólisis de la sacarosa nativa de la fruta favorecida en este caso por las altas temperaturas y la acidez propia de la fruta. Según Usenick y col. (2008), la variedad Lapins posee sacarosa en cantidades de 7,54 ± 0,28 g/Kg de peso fresco.

### IV.1.2.2. ***Polifenoles y poder antirradicalario***

La **Figura IV.1-3** muestra el poder antirradicalario (ARP) versus el contenido polifenólico total (PFT) de la cereza fresca y de las diferentes cerezas deshidratadas. El ANOVA factorial realizado mostró que los factores "Pretratamiento" y "Método de deshidratación" no presentaron interacción significativa para ambas variables: polifenoles totales y poder antirradicalario. En general, a mayor contenido fenólico mayor fue el poder antirradicalario observado. Se encontró una correlación positiva entre las variables ARP y PFT (0,87).

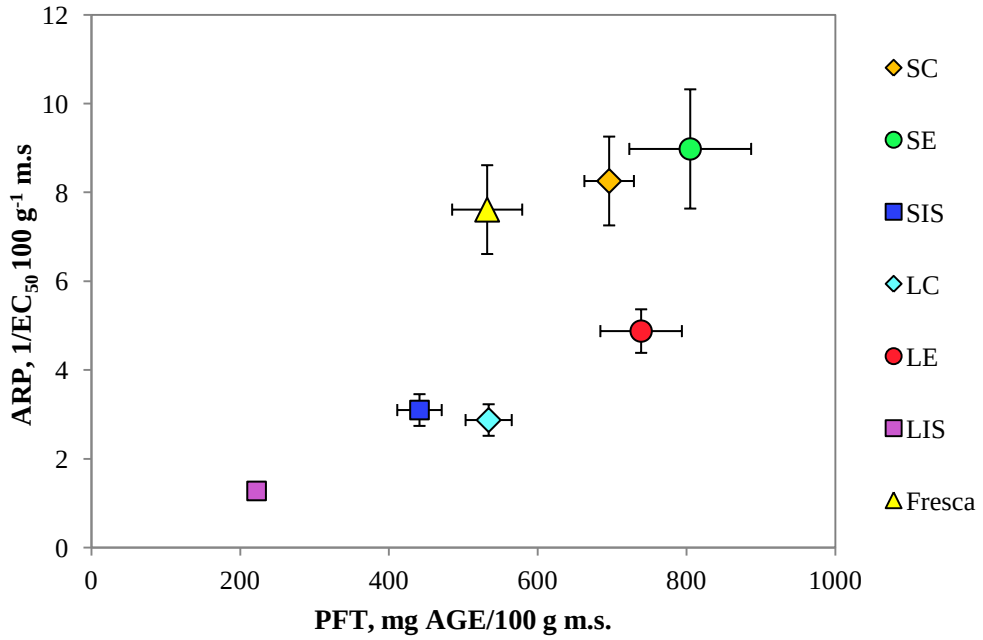


**Figura IV.1-3** Poder antirradicalario (ARP) versus contenido polifenólico (PFT) de cereza fresca y cerezas deshidratadas en mitades obtenidas mediante secado por corriente de aire (S) o por liofilización (L) con y sin la aplicación de diferentes pretratamientos (C:control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar). Las barras representan el error estándar de la media.

Puede observarse que las muestras con IS se encuentran agrupadas en el diagrama hacia la izquierda y por debajo de la fruta fresca, evidenciando no sólo la pérdida de compuestos bioactivos sino también la disminución de su poder antirradicalario. Esto se debe a que durante la deshidratación osmótica, la migración de

agua hacia el medio hipertónico es acompañada por la migración de sustancias hidrosolubles contenidas en la vacuola como ácidos orgánicos, flavonoides, antocianinas, etc. Este efecto de dilución al medio de ciertos compuestos fenólicos explicaría el descenso observado del poder antirradicalario de estas muestras. Varios autores han reportado la migración de polifenoles desde la fruta al medio osmótico. Los resultados son muy variados de acuerdo a la fruta utilizada (estructura, geometría, presencia o ausencia de piel) y a las condiciones de la deshidratación osmótica. Osorio y col. (2007), en estudios realizados sobre frutos de Andes berry (*Rubus glaucus* Benth.), observaron ~ 43% de pérdida de antocianinas monoméricas y 100% de capacidad antioxidante luego de tres ciclos de deshidratación osmótica. Chottamom y col (2012) informaron para moras reducciones de ~56% y ~60% en las antocianinas y los compuestos fenólicos, respectivamente luego de 6 h de tratamiento en soluciones de sacarosa al 60% a 35°C. Kucner y col. (2012) estudiaron la influencia de la temperatura, el tiempo de ósmosis (5-240 min) y algunos pretratamientos sobre el contenido fenólico en arándano. Informaron que luego de 4 h se produjeron pérdidas de fenoles totales hacia los jarabes generados de 13,8 % a 50 °C, 17,5 % a 60 °C y 54,7% a 70 °C. 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 (~50%). Sette y col. 2015, estudiaron el contenido de antocianinas y polifenoles remanente en frambuesas osmotizadas con diferentes técnicas (infusiones secas e infusiones húmedas), e informaron un mayor porcentaje de pérdida de antocianinas y polifenoles para frambuesas osmotizadas con infusión húmeda (ACY: 94%, PFT: 82%) que con infusión seca (ACY: 87%, PFT: 76%).

La aplicación de escaldado condujo a muestras con un mayor contenido de polifenoles totales y un mayor poder antirradicalario en relación a los otros pretratamientos, lo cual podría explicarse por la inactivación durante el escaldado de las enzimas polifenoloxidasas lo que permitió una mayor conservación de estos compuestos. Es importante resaltar que las cerezas SE mostraron incluso un contenido de polifenoles mayor al de la fruta fresca; probablemente el shock térmico producido durante la exposición de las cerezas al vapor de agua favoreció la liberación de los compuestos fenólicos ligados a la epidermis de las cerezas. Es conocido que el

escaldado actúa no sólo inactivando las enzimas oxidativas en las frutas procesadas sino también mejorando la permeabilidad de las células pigmentadas del pericarpio (Brambilla y col. 2008). Otros autores mostraron que el pretratamiento de escaldado previo a la molienda de berries resultó efectivo para mejorar la estabilidad y la recuperación de compuestos fenólicos bioactivos (Rossi y col., 2003).

Al comparar los métodos de deshidratación, las frutas obtenidas por la aplicación de secado convectivo presentaron un mayor contenido de polifenoles totales y un mayor poder antirradicalario que las cerezas liofilizadas ($p<0,05$). En concordancia con estos resultados, Que y col. (2008) en su estudio sobre el contenido fenólico y la actividad antioxidante en zapallo deshidratado, informaron un contenido polifenólico 4,6 veces superior en secado por aire caliente que en liofilización. Estos autores consideran que el incremento de polifenoles se consigue a partir de precursores por reacciones de interconversión de tipo no enzimático favorecidas por la aplicación de temperatura durante el secado. Esto justificaría, al menos en parte, el aumento de la actividad antioxidante de las muestras secadas en corriente de aire SC y SE. Por otro lado, el incremento del poder antirradicalario podría deberse a la generación y acumulación de antioxidantes del tipo Maillard. Se ha reportado que los compuestos derivados de la reacción de Maillard presentan distintos grados de actividad antioxidante dependiendo de su origen (Kim y col., 1986), lo que ha sido comprobado no sólo en sistemas modelo, sino también en alimentos (Wijewickreme y col., 1999). Las condiciones a las que fueron sometidas las cerezas del presente estudio durante el secado convectivo, tanto en lo que respecta a la temperatura aplicada como al tiempo necesario para reducir la $a_w$ hasta 0,33, fueron propicias para la generación de productos de Maillard.

Por otro lado, a pesar de que las cerezas LC conservaron el contenido fenólico de la fruta fresca, el poder antirradicalario de estas muestras fue significativamente menor. Está documentado que tanto por efecto de procesos de liofilización como de tratamientos de radiación ionizante y de ultrasonido pueden producirse radicales peroxilos (Nazareno et. al. 2011), lo que explicaría que a pesar de que los compuestos bioactivos están en igual cantidad que en la fruta fresca, una parte de ellos se encuentran estabilizando radicales libres producidos durante el proceso de liofilización.

Considerando el efecto conjunto de los factores pretratamiento y método de secado, la combinación de infusión seca y liofilización (LIS) condujo a las muestras de menor retención de compuestos bioactivos y menor capacidad de captación de radicales libres (**Figura IV.1-3**).

### IV.1.3. **Evaluación del color**

#### IV.1.3.1. ***Color superficial***

El cambio de color de un producto alimenticio durante la deshidratación es indicativo de la severidad de las condiciones de secado y puede relacionarse con la composición /concentración de pigmentos, así como también con la degradación de los mismos en esas condiciones. Los pigmentos antociánicos son altamente inestables y de fácil degradación durante el procesamiento y el almacenamiento de las frutas, lo cual puede tener un impacto muy significativo sobre la calidad del color, pudiendo también afectar las propiedades nutricionales (Wrolstad y col., 2005). Estudios previos han demostrado que la aplicación de un pretratamiento IS puede estabilizar el color durante el secado posterior de ciertas frutas como manzana y banana, así como también de vegetales como papa y zanahoria, materias primas que habrían experimentado un pardeamiento importante si hubieran sido sometidas únicamente a un proceso de secado (Krokida y col., 2001; Mandala y col., 2005; Aktas y col., 2007; Sosa y col., 2012). Sin embargo, es necesario tener en cuenta que durante un proceso IS, algunos pigmentos hidrosolubles pueden también ser transferidos de la fruta a la solución osmótica lo que puede dar lugar a una importante pérdida de color del producto. Esto ha sido ha sido reportado en estudios realizados con frutos como tomate de árbol y berries como moras, andes berries, arándanos y arándanos rojos o cranberries (Grabowski y col., 2007; Osorio y col., 2007; Stojanovic y Silva, 2007; Chottamom y col., 2012). Aunque existen en bibliografía varias investigaciones sobre el efecto del procesamiento sobre los pigmentos, el desarrollo del color y la actividad antirradicalaria en cerezas (Šumic' y col., 2013; Pirone y col., 2014) guindas (Wojdyło y col., 2014) y berries como frambuesa, frutilla, arándano y madroño (Arbutus unedo L.) (Michalczyk 2009; Orak y

col., 2012; Sette y col., 2016a), el conocimiento disponible sobre los cambios producidos luego de los procesos de deshidratación es aún limitado.

Las cerezas variedad Lapins poseen una epidermis o piel de color rojo oscuro a morado oscuro muy brillante (L* = 26,1 ± 1,7; a* = 14 ± 4; b* = 3,2 ± 1,3), con una pulpa también coloreada de un rojo más claro (L* = 32,8 ± 1,7; a* = 5,3 ± 1,7; b* = 0,8 ± 0,6). Considerando la naturaleza bicolor de las cerezas deshidratadas en mitades, se midieron los parámetros L*, a* y b* tanto sobre la piel (**Figura IV.1-4a**) como sobre la pulpa (**Figura IV.1-4b**). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a partir del ANOVA multifactor realizado, se encontró en todas las variables interacción significativa para los factores analizados, por lo que el color final de las muestras podría atribuirse a la combinación de un pretratamiento específico y el método de deshidratación aplicado. El secado por corriente de aire causó oscurecimiento (disminución de L *) en ambos lados (piel y pulpa), de las cerezas tanto control como escaldadas. Las muestras SC ($L^*_{piel}$=23,2±1,5 y $L^*_{pulpa}$=15,6±0,3) se vieron afectadas por reacciones de pardeamiento durante el proceso de secado. Por otro lado, el escaldado previo permitió reducir el grado de pardeamiento de las frutas por inhibición de la acción enzimática lo que se evidenció por valores más altos de luminosidad, tanto en la piel como en la pulpa ($L^*_{piel}$=25±2 y $L^*_{pulpa}$=18,6±0,3). Tanto en SC como en SE el pardeamiento fue más marcado del lado de la pulpa. Las muestras SIS presentaron valores de L* superiores ($L^*_{piel}$=36,9±1,8 y $L^*_{pulpa}$=35,1±0,3) a los observados en SC y SE, y similares a los obtenidos en todas las cerezas liofilizadas. Las muestras con IS no sufrieron oscurecimiento debido a la presencia de bisulfito de sodio incorporado durante la infusión, el cual es reconocido como inhibidor de reacciones de pardeamiento tanto enzimáticas como no enzimáticas. Por otro lado, tanto la migración de los pigmentos antociánicos desde la fruta al jarabe generado durante la ósmosis, así como la incorporación de azúcar a la fruta, podrían estar también contribuyendo a una mayor claridad y brillantez. Es interesante notar que el proceso de liofilización promovió un aumento de la luminosidad de la piel de las muestras (LC y LE) con respecto a la fruta fresca. En el proceso de liofilización, el aire reemplaza al agua presente en los espacios intra e intercelulares del material fresco. Entonces, las matrices liofilizadas presentan una apariencia opaca y pálida, que podría deberse a la difusión de la luz en un material con interfases de diferentes índices de refracción (Saarela y col., 2008). Este hecho se

manifiesta aún más en frutas como la cereza que presentan un tono cromático definido. Este efecto ha sido observado en trabajos previos para otras frutas como frutilla, frambuesa, tomate y kiwi (Lana y col., 2006; Talens y col., 2002; Agudelo Laverde, 2012; Sette y col., 2016a). En el lado de la pulpa de la fruta no se observó este comportamiento (**Figura IV.1-4b**), posiblemente debido al encogimiento del material que condujo a una reducción de la porosidad.

En cuanto a las coordenadas cromáticas medidas sobre la piel de las cerezas (**Figura IV.1-4a**), en general, la mayoría de los valores de a* y b* fueron más bajos en comparación con la fruta fresca. El principal cambio se produjo en la variable a*, particularmente en muestras tratadas con IS. Sólo en las cerezas SC y SE se observó un pequeño desplazamiento a valores de b* más altos ($p<0,05$). Sobre la pulpa (**Figura IV.1-4b**), todas las muestras presentaron un aumento de los valores de b* y sólo en las muestras LC y LE se observó también un aumento significativo de a*.

Para una mayor comprensión de los cambios de color global se analizaron las funciones de color ángulo de tono ($h_{ab}$), croma ($C^*_{ab}$) y cambio global de color ($\Delta E^*_{ab}$) obtenidas sobre la piel y la pulpa de las cerezas (**Tabla IV.1-2**). Sobre la pulpa, considerando los valores iniciales de la cereza fresca ($h_{ab} \sim 8°$, $C^*_{ab} \sim 5$), todos los tratamientos afectaron el color provocando un incremento en el ángulo de tono, sobre todo en muestras con IS, tanto liofilizadas como secadas en corriente de aire, lo que indicaría en el diagrama de color un desplazamiento hacia tonalidades menos rojizas y más anaranjadas. Las muestras liofilizadas presentaron menores valores de $h_{ab}$ que las muestras secadas en corriente de aire, es decir presentaron tonalidades más cercanas al rojo tanto en la zona de la piel como de la pulpa. Si se tiene en cuenta el valor correspondiente a la cereza fresca en la piel ($h_{ab} \sim 12$; $C^*_{ab} \sim 14$), puede apreciarse que la liofilización no condujo a cambios notables en la tonalidad de la epidermis. Sólo las muestras LE y LC, presentaron una pulpa de tonos más rojos y con una mayor saturación del color ($> C^*_{ab}$). Generalmente es deseable obtener valores más altos de $C^*_{ab}$, dado que esto es normalmente indicativo de la presencia de colores vibrantes o vivos; en general, un aumento en la concentración de pigmento se traduce en un incremento en los valores de $C^*_{ab}$ (Wrolstad y col., 2005). Como era de esperar, las cerezas pretratadas con IS presentaron los valores más bajos $C^*_{ab}$, no sólo en la piel, sino también en la pulpa, para ambos métodos de deshidratación, como resultado no

sólo de la pérdida de pigmentos sino también de la incorporación de azúcares durante la ósmosis.

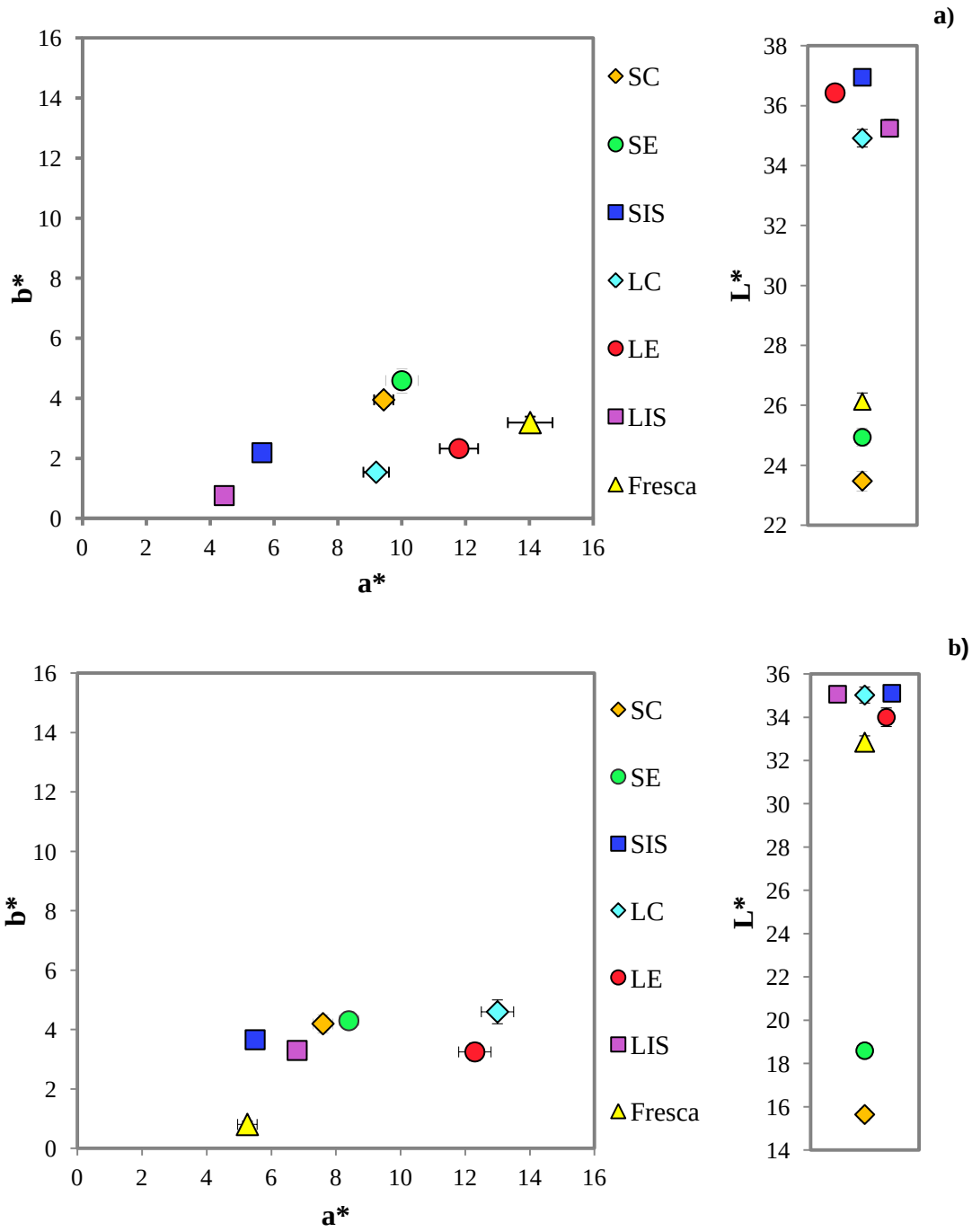


**Figura IV.1-4** Coordenadas CIELAB medidas en cerezas en mitades, sobre la piel a) y sobre la pulpa b) de cereza fresca y de cerezas deshidratadas obtenidas mediante secado por corriente de aire (S) o por liofilización (L) con y sin la aplicación de diferentes pretratamientos (C:control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar). Las barras representan el error estándar de la media.

Los resultados obtenidos en términos de $h_{ab}$ y de $C^*_{ab}$ se pueden visualizar en las imágenes de las cerezas deshidratadas presentadas en la **Figura IV.1-5**, donde puede apreciarse el cambio significativo de color que tuvo lugar en las muestras como consecuencia de la aplicación del pretratamiento IS. Estas diferencias se vieron también reflejadas en los valores de cambio de color global ($\Delta E^*_{ab}$). Las muestras con IS y deshidratadas por ambos métodos presentaron valores similares de $\Delta E^*_{ab}$, lo que estaría indicando un efecto más marcado del factor pretratamiento que del tipo de deshidratación. En ambos casos las muestras presentaron los valores más bajos de $\Delta E^*_{ab}$ en la pulpa y los más altos en la piel.

**Tabla IV.1-2** Funciones de color ángulo de tono ($h_{ab}$), croma ($C^*_{ab}$) y cambio global de color ($\Delta E^*_{ab}$) obtenidas sobre la piel y la pulpa de cerezas deshidratadas en mitades

| | **Factores** | | **Piel** | | | **Pulpa** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Muestras** | **Desh.** | **Pret.** | $\mathbf{h_{ab}}$ | $\mathbf{C^*_{ab}}$ | $\mathbf{\Delta E^*_{ab}}$ | $\mathbf{h_{ab}}$ | $\mathbf{C^*_{ab}}$ | $\mathbf{\Delta E^*_{ab}}$ |
| **SC** | **S** | **C** | $23\pm5^{A\,a}$ | $10{,}3\pm1{,}6^{b,c}$ | $5{,}8\pm1{,}3^{a}$ | $28\pm6^{A\,a}$ | $9\pm2^{b,c}$ | $17{,}9\pm1{,}2^{d}$ |
| **SE** | **S** | **E** | $23\pm7^{A\,a}$ | $11\pm3^{b,c}$ | $5{,}7\pm1{,}8^{a}$ | $27\pm7^{A\,a}$ | $10\pm2^{c}$ | $15\pm2^{c}$ |
| **SIS** | **S** | **IS** | $20\pm5^{A\,a}$ | $6\pm2^{a}$ | $13{,}9\pm1{,}7^{c}$ | $33\pm5^{A\,b}$ | $6{,}6\pm1{,}7^{a}$ | $4\pm1{,}2^{a}$ |
| **LC** | **L** | **C** | $9{,}2\pm1{,}7^{B\,a}$ | $9\pm2^{b}$ | $10{,}3\pm1{,}5^{b}$ | $19\pm5^{B\,a}$ | $14\pm2^{d}$ | $9\pm3^{b}$ |
| **LE** | **L** | **E** | $11\pm2^{B\,a}$ | $12\pm3^{c}$ | $11{,}1\pm1{,}7^{b}$ | $14\pm3^{B\,a}$ | $13\pm2^{d}$ | $8\pm2^{b}$ |
| **LIS** | **L** | **IS** | $10\pm3^{B\,a}$ | $4{,}5\pm1{,}2^{a}$ | $13{,}5\pm1{,}0^{c}$ | $26\pm4^{B\,b}$ | $7{,}6\pm1{,}8^{a,b}$ | $4{,}0\pm1{,}5^{a}$ |
| **Pretratamiento x Deshidratación** * | | | N. Sig. | Sig. | Sig. | N. Sig. | Sig. | Sig. |

*Interacción entre factores: Sig. (significativo); N. Sig. (no significativo). Medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ($p< 0{,}05$). Las letras mayúsculas y minúsculas representan efectos principales de los factores "métodos de deshidratación" y "pretratamiento" respectivamente.

Los cambios cromáticos de los productos son el resultado del desarrollo de pardeamiento, principalmente durante las etapas de deshidratación, como así también de la evolución de las antocianinas a lo largo de las distintas etapas de procesamiento. Se observó que, en general, la liofilización permite obtener cerezas deshidratadas con piel y pulpa más rojas, a excepción de las muestras con pretratamiento de IS, que en la pulpa experimentaron cambios cromáticos similares a las muestras secadas en corriente de aire.

**Figura IV.1-5** Fotografía de cerezas deshidratadas en mitades obtenidas mediante secado por corriente de aire (S) o por liofilización (L) con y sin la aplicación de diferentes pretratamientos (C: control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar); a) SC, b) SE, c) SIS, d) LC, e) LE, f) LIS.

### IV.1.3.2. ***Degradación de antocianinas y formación de compuestos pardos***

Con el fin de investigar los cambios de color de las cerezas deshidratadas es necesario relacionar el color medido instrumentalmente con la contribución de todos los pigmentos, no sólo los presentes naturalmente en la fruta fresca sino también los

generados durante el procesamiento. Las antocianinas monoméricas son sólo una parte de los pigmentos responsables del color observado. Dependiendo de las distintas condiciones del medio a las que son expuestos, estos pigmentos pueden reaccionar con otros compuestos, degradarse, o polimerizarse, conduciendo por lo tanto a distintas variaciones en las tonalidades del color rojo, así como en la intensidad del color. En la **Tabla IV.1-3** se muestra el análisis de los pigmentos presentes en las cerezas deshidratadas desde el punto de vista del contenido de antocianinas monoméricas (ACY), el índice de degradación de antocianinas (IDA) y el porcentaje de color de polímerico (% CP), todos referidos a la masa seca de la fruta. Las antocianinas monoméricas pueden sufrir cambios reversibles con los cambios de pH, mientras que las antocianinas polimerizadas, copigmentadas y los pigmentos pardos producto de reacciones de pardeamiento enzimático y no enzimático, no exhiben un comportamiento reversible con el pH, y por lo tanto se excluyen del cálculo (Wrolstad y col., 2005). Esta propiedad ofrece un método fácil y conveniente para medir la concentración total de antocianinas monoméricas (Giusti y Wrolstad, 2001).

El índice de degradación (IDA) definido por Fuleki y Francis (1968) indica la proporción de antocianinas degradadas en la muestra. El IDA propuesto se basa en el principio de que las mediciones obtenidas a pH 1,0 incluyen la absorción debida a los productos degradadados, así como las antocianinas no degradadas, mientras que la diferencia en la absorción entre el pH 1,0 y 4,5 se deberá únicamente a las antocianinas no degradadas. Las muestras que no contienen pigmento degradado u otros compuestos pardos deberían dar resultados casi idénticos para ambas absorbancias con el método de pH simple y el método de pH diferencial.

Las antocianinas pueden condensarse con otros compuestos fenólicos para formar pigmentos poliméricos (Wrolstad y col., 2005). El porcentaje de color polimérico %CP es otro parámetro que representa la degradación de los pigmentos antociánicos, e indica cuanto del color percibido se debe a los compuestos derivados de las antocianinas. Las antocianinas poliméricas no sufren un cambio reversible de color con el cambio de pH y no se pueden combinar con el bisulfito para formar un aducto de ácido sulfónico incoloro, debido a que el carbono de la posición 4 de la molécula de antocianina no está disponible, por encontrarse unido covalentemente a otro compuesto fenólico (Wrolstad y col., 2005). Teniendo en cuenta que en la cerezas el contenido de

catequinas y epicatequinas es relativamente alto, y que los dos grupos de compuestos fenólicos mayoritarios son las antocianinas y los ácidos fenólicos (Macheix y col., 1990), los pigmentos poliméricos formados durante el proceso podrían deberse a las reacciones de condensación de estos pigmentos con flavan-3-ols y poliflavan-3-ols, y la formación de piranoantocianinas (complejos antocianina-ácido fenólico). La presencia de flavan-3-oles o poliflavan-3 -oles se detectó en mostos de guinda (Czyzowska y Pogorzelski, 2004). Además, cabe resaltar que la presencia de furfural puede acelerar y/o inducir la polimerización de los flavonoides y las antocianinas (Es-Safi et al., 2000). Los furfurales y los HMF, 5-hidroximetil-furfurales son productos intermediarios de la reacción de Maillard cuando la misma ocurre a pH ácido (Pérez-Locas y Yaylayan, 2010). Teniendo en cuenta el pH de la cereza, estos compuestos intermediarios podrían haberse formado durante las condiciones de secado en aire caliente.

**Tabla IV.1-3** Contenido de antocianinas monoméricas (ACY), índice de degradación de antocianinas (IDA) y porcentaje de color polimérico (% CP).

| Muestras | Desh. | Pret. | ACY | IDA | %CP |
|---|---|---|---|---|---|
| **SC** | **S** | **C** | $39\pm4^{a,b}$ | $1{,}93\pm0{,}07^{a}$ | $18\pm1^{a}$ |
| **SE** | **S** | **E** | $50\pm16^{b}$ | $1{,}7\pm0{,}3^{a}$ | $27\pm4^{b}$ |
| **SIS** | **S** | **IS** | $6{,}2\pm1{,}7^{a}$ | $6{,}7\pm1{,}7^{b}$ | $46\pm3^{c}$ |
| **LC** | **L** | **C** | $121\pm8^{c}$ | $1{,}46\pm0{,}04^{a}$ | $20\pm3^{a,b}$ |
| **LE** | **L** | **E** | $165\pm22^{d}$ | $1{,}29\pm0{,}06^{a}$ | $17\pm3^{a}$ |
| **LIS** | **L** | **IS** | $31\pm6^{a,b}$ | $2{,}1\pm0{,}3^{a}$ | $43\pm1^{c}$ |
| **Pretratamiento x Deshidratación** * | | | Sig. | Sig. | Sig. |

*Interacción entre factores: Sig. (significativo); N. Sig. (no significativo). Medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ($p< 0{,}05$). Las letras mayúsculas y minúsculas representan efectos principales de los factores "métodos de deshidratación" y "pretratamiento" respectivamente.

Al comparar los valores obtenidos en la **Tabla IV.1-3** con los valores iniciales de la fruta fresca (ACY=236 ± 38 mg Cyd-3-glu /100 g m.s., IDA=1,20±0,01) se observó que las cerezas liofilizadas LE y LC presentaron un contenido significativamente mayor de antocianinas (> 50 % de retención) y un menor IDA, lo que

se condice con un color más rojo (**Tabla IV.1-2, Figura IV.1-5**). Por el contrario, las cerezas secadas en corriente de aire y con IS previa presentaron una degradación importante de pigmentos antociánicos que se puede visualizar con el bajo contenido de ACY obtenido y un IDA significativamente mayor al resto de las muestras. Si bien la dilución de pigmentos antociánicos en el medio de ósmosis durante el pretratamiento de infusión seca fue importante, puede observarse visualmente en las imágenes de la **Figura IV.1-5** que las cerezas deshidratadas en mitades SIS (**Figura IV.1-5c**) y las LIS (**Figura IV.1-5f**) presentan en general un color no muy diferente al que puede percibirse en el resto de las muestras secadas con corriente de aire o, dicho de otro modo, las mismas poseen un color similar al control secado pese a las pérdidas del 70 y 97% de antocianinas monoméricas para la cerezas LIS y SIS, respectivamente. Los valores de %PC de estas muestras indican que del color total observado, aproximadamente la mitad corresponde a pigmentos que se encuentran en forma polimérica (**Tabla IV.1-3**). Parecería que el bajo contenido de ACY, si bien es suficiente para modificar el ángulo de tono en piel y pulpa (**Tabla IV.1-2**), no estaría influyendo sobre el cambio de color global que se percibe en estas muestras. De hecho, a pesar de que las cerezas LIS presentaron ≈ 5 veces más de contenido de antocianinas que las correspondientes secadas con aire (SIS), ambas muestras no presentaron diferencias significativas en cuanto al cambio de color global tanto en la piel como en la pulpa (**Tabla IV.1-2**).

Los valores obtenidos de IDA en las cerezas deshidratadas (**Tabla IV.1-3**) mostraron una mayor proporción de antocianinas degradadas al comparar con la fruta fresca, sin diferencias significativas entre las muestras, excepto en las cerezas SIS. Para la fruta fresca, el valor IDA fue mayor que 1, a pesar que se supone que no contiene pigmentos degradados. Esto podría explicarse, por un lado debido a que probablemente algunos pigmentos podrían haberse degradado durante la preparación de la muestra en la etapa de extracción de pigmentos realizada para el análisis. Cabe destacar que todas las etapas de procesamiento de las muestras se han llevado a cabo con el cuidado necesario de manera de proteger al máximo los analitos y de estandarizar los métodos de análisis. La presencia de oxígeno durante la molienda de la fruta puede haber acelerado la degradación de antocianinas, ya sea por un mecanismo oxidativo directo y/o a través de la acción de las enzimas responsables del pardeamiento, tales como la polifenoloxidasa (Patras y col., 2010). Por otro lado, el fenómeno observado puede

también explicarse a partir del hecho de que las antocianinas tienen un bajo nivel de absorción a pH 4,5 que se refleja en que los coeficientes de extinción (ε) son más pequeños que el valor correspondiente en el medio de pH 1,0 (Fuleki y Francis, 1968). Pirone y col. (2014) realizaron un estudio de degradación de antocianinas en cerezas variedad Napolitana deshidratada por secado convectivo a 60 °C, obteniendo también un IDA de cereza fresca madura de 1,49 y un IDA de 1,64 en cerezas deshidratadas. Las cerezas solamente secadas SC del presente estudio presentaron una degradación más marcada (IDA = 1,9) que la informada por dichos autores, lo que puede deberse a la diferencia varietal y a la consiguiente diferencia en el contenido de pigmento monomérico, ya que la variedad Napolitana es una cereza con bajo contenido de ACY (11,4 mg/100 g de masa seca, Pirone y col. 2014). Michalczyk y col. (2008) deshidrataron distintas berries (frutilla, frambuesa y arándano) mediante secado convencional a 40 °C y liofilización. Los valores de IDA de las frutas frescas en este trabajo van desde 1,1 en arándano y frutilla a 1,4 en frambuesa. Luego del proceso de deshidratación las frutas liofilizadas presentaron menores valores de IDA (1,2 en arándano y frutilla y 1,4 en frambuesa) y las secadas en corriente de aire presentaron valores superiores (1,3 -1,8). Los valores de IDA obtenidos en las muestras control de este trabajo (SC y LC) se encuadran dentro del rango observado en las berries obtenidas por Michalczyk y col. (2008), quienes afirmaron que el IDA es mejor indicador del color de la muestra que el contenido de antocianinas monoméricas. Estos autores recomiendan establecer un IDA límite a partir del cual la degradación sea tan notable o tan significativa que el producto deba ser descalificado.

En la cereza fresca un 14,7 % de la densidad de color total corresponde a color polimérico, debido fundamentalmente a la formación de complejos de los pigmentos con otros polifenoles, pudiendo incluir a los compuestos pardos producidos por vía enzimática debido a la descompartimentalización llevada a cabo durante la molienda de la muestra. Varios estudios en los que se analiza el efecto del procesamiento y el almacenamiento de distintos productos (pulpa de frambuesa, cerezas Var. Bing enlatadas, frutillas enlatadas, productos a base de frambuesa negra, productos procesados de arándanos, yogurt coloreado con antocianinas), han demostrado que a medida que se produce un descenso en el contenido de antocianinas monoméricas el porcentaje de color polimérico se ve incrementado llegando a un máximo donde la

densidad del color comienza a declinar debido al gran tamaño de los polímeros formados que precipitan (Ochoa y col. 1999; Chaovanalkit y Wrolstad , 2004; Ngo y col. 2007; Brownmiller y col., 2008; Wallace y Giusti, 2008). Los estudios realizados en el presente trabajo arrojaron que los mayores valores de %CP se registraron en las muestras con pretratamiento IS, mientras que el menor %CP fue obtenido en las muestras LE, que son las cerezas que presentaron una mayor retención de antocianinas monoméricas. Es sabido que una de las formas en que las antocianinas se protegen es por el fenómeno de copigmentación intermolecular, que consiste en la asociación de antocianinas con copigmentos dando lugar a la formación de complejos que protegen al grupo flavilio de la hidratación del agua en las posiciones C-2 y C-4, razón por la cual el cambio de color del cromóforo no es dependiente del pH (Mazza y Miniati, 1993). En la cereza el pH es de 3,54 (**Tabla IV.1-1)** y el contenido de antocianinas, ácidos fenólicos, y sobre todo de los flavonoles que se listan entre los copigmentos más eficientes (Asen, 1972), generan las condiciones necesarias para que ésta asociación pueda ocurrir. La copigmentación se verifica mediante un fenómeno hipercrómico en la longitud de onda de máxima absorción y un desplazamiento batocrómico hacia λ mayores (Mazza y Miniati, 1993). En la **Tabla IV.1-4** se presentan las longitudes de onda de los máximos de absorción de los espectros de las diferentes cerezas procesadas y de la cereza fresca, y los desplazamientos de estos máximos en comparación a la fruta fresca. Se puede observar que las muestras LE presentaron el mayor desplazamiento batocrómico. Según Boulton (2001), para que el fenómeno de copigmentación tenga lugar es necesario un mínimo de concentración de antocianinas de 18,5 mg/L. En el presente estudio sólo las muestras LE y LC presentaron concentraciones de ACY superiores a dicho límite, es decir 30 mg/L y 20 mg/L respectivamente. A diferencia del fenómeno de copigmentación, puede tener lugar el fenómeno de auto-asociación que se caracteriza por un desplazamiento hipsocrómico en la longitud de onda de la máxima absorbancia, es decir hacia valores más cortos (Boulton, 2001). Tal como puede observarse en **Tabla IV.1-4**, las muestras SIS presentaron efectivamente un corrimiento hipsocrómico. Rentzsch y col. (2007) informaron la presencia de un derivado de antocianinas (las piranoantocianinas) en jugo de guinda sin fermentar, detectada por un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción desde 520 nm hasta 510 nm. Las piranoantocianinas son pigmentos de color naranja que originalmente no están presentes

en frutas y vegetales, sino que se forman durante el procesamiento y el envejecimiento de los jugos y los vinos (Rentzsch et. al., 2007) a través de una reacción entre antocianinas y compuestos genuinos que contienen un doble enlace polarizable. Se aislaron e identificaron por primera vez en vinos, comprobándose que corresponden al producto de la reacción entre malvidina-3-glucósido, la principal antocianina en las uvas (*Vitis vinífera*), y el ácido pirúvico. En jugos no fermentados, en cambio, surgen como resultado de una reacción química directa de antocianinas con ácidos hidroxicinámicos (Schwarz y col., 2003). Esta vía recientemente descubierta es responsable de la formación de piranoantocianinas durante el procesamiento y almacenamiento de jugos de fruta (Hillebrand, y col., 2004; Schwarz, y col., 2004). Posiblemente durante el proceso de IS tenga lugar la formación de piranoantocianinas, ya que durante 15 días las cerezas cortadas en mitades se encuentran sumergidas en el jarabe, lo cual genera un medio propicio para la reacciones de condensación de las antocianinas con ácidos fenólicos. Debido a la gran estabilidad del color de las piranoantocianinas frente a un rango de pH amplio, podría asociarse el alto porcentaje de color polimérico de las muestras IS y su tonalidad más naranja a la formación de estos compuestos (ver valores de ángulo de tono de muestras con IS en **Tabla IV.1-2**, y fotografía de las muestras IS en **Figura IV.1-5c** y **Figura IV.1-5f**) .

**Tabla IV.1-4** Desplazamientos en los máximos de absorción de los extractos de cerezas deshidratadas con respecto a la fruta fresca.

| **Muestra** | **$\lambda_{max}$ (nm)** | **$\Delta\lambda_{max}$ (nm)** |
|---|---|---|
| Fresca | 511 | |
| SC | 514 | 3 |
| SE | 515 | 4 |
| SIS | 504 | -7 |
| LC | 515 | 4 |
| LE | 517 | 6 |
| LIS | 513 | 2 |

### IV.1.4 **Cambios estructurales y capacidad de captación de agua**

El comportamiento de sorción de agua, la temperatura de transición vítrea y la movilidad molecular de los sólidos y el agua asociada a los mismos son aspectos fundamentales para predecir la vida de los productos deshidratados durante la conservación, transformación, el almacenamiento y la comercialización (Martínez y col., 1998; Maltini y col., 2003; Venir y col., 2007; Sosa y col., 2012).

Los alimentos de baja humedad pueden ser considerados como "soluciones sólidas" cuyos componentes se han "inmovilizado" en un estado vítreo, como resultado de la eliminación de agua en forma rápida (del Valle, 1998). Sin embargo, en la práctica y considerando sobre todo los métodos tradicionales de deshidratación como el secado en corriente de aire, no resulta fácil llegar al estado vítreo, y el material que se está secando sufre una serie de transformaciones que afectan a la calidad. A medida que avanza el secado, el alimento no puede mantener su estructura inicial debido al transporte de agua desde la matriz sólida hacia el exterior, lo que provoca un cambio en las propiedades mecánicas y estructurales.

El encogimiento volumétrico y la capacidad de rehidratación de los productos son propiedades adoptadas por varios autores para evaluar los daños inducidos por los métodos de deshidratación en los alimentos. El fenómeno de encogimiento volumétrico que ocurre durante el secado provoca un cambio en el tamaño y la forma del alimento (Ratti, 1994; del Valle, 1998). La tasa y el grado de rehidratación están estrictamente relacionados con el encogimiento, el cual depende de la duración y la severidad del proceso de deshidratación (Saravacos, 2006). El grado de rehidratación dependerá entonces del grado de disrupción celular y estructural y se puede considerar como una medida del 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 general, la liofilización permite obtener alimentos con un encogimiento volumétrico mínimo y una gran capacidad de rehidratación. Sin embargo, durante la etapa de desorción del proceso, puede ocurrir colapso de la estructura causando el cierre de los poros, lo que se traduce en una reducción de la capacidad de rehidratación y recuperación de volumen (Khalloufi y Ratti, 2003). En la mayoría de los alimentos liofilizados hay un alto grado

de higroscopicidad 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.

La textura es otro parámetro de calidad importante de las frutas deshidratadas, no sólo luego del procesamiento, sino también cuando son consumidas tanto en forma directa como luego de la rehidratación junto con cereales, lácteos y productos de panadería (Ramos y col., 2003). Las propiedades mecánicas de los productos deshidratados se encuentran estrechamente relacionadas con el estado físico, vítreo o sobreenfriado, con la estructura desarrollada como resultado de las deformaciones por contracción / hinchazón inducidas en las células y en los espacios intercelulares, y con las rupturas de enlaces celulares que ocurren durante todo el proceso de secado (Contreras y col. 2005).

La evaluación de todas estas propiedades físicas en su conjunto resulta de gran interés tanto para definir la tecnología adecuada de obtención como para el control de calidad del producto deshidratado.

### IV.1.4.1. ***Encogimiento volumétrico y densidad aparente***

El encogimiento experimentado por el producto y la densidad final son propiedades que reflejan en cierta forma como se modificó la estructura del tejido de la fruta debido a la combinación pretratamiento–método de deshidratación aplicado.

En la **Tabla IV.1-5** se muestran los valores de encogimiento volumétrico (E%) y densidad aparente ($\rho_a$) que presentaron las cerezas luego de la aplicación de los diferentes pretratamientos y métodos de deshidratación. El encogimiento generalmente ocurre como consecuencia de un colapso de la estructura, ya que durante la deshidratación el tejido no es capaz de retener su red estructural cuando los espacios que contienen agua son continuamente vaciados. Este comportamiento se observó en todas las cerezas deshidratadas mediante ambos métodos llegando a valores elevados de encogimiento volumétrico (82 a 87%). No se observó interacción entre los factores como resultado del ANOVA multifactor realizado, y sólo se encontró efecto principal del factor “método de deshidratación”.

**Tabla IV.1-5** Encogimiento volumétrico (E%) y densidad aparente ($\rho_a$), de cerezas secadas en corriente de aire (S) y liofilizadas (L) con pretratamiento de deshidratación osmótica (IS), escaldado (E) y sin pretratamiento (C).

| Muestras | Desh. | Pret. | E% | $\rho_a$ (g/ml) |
|---|---|---|---|---|
| **SC** | **S** | **C** | $87 \pm 3^{A,a}$ | $1,49 \pm 0,04^{a}$ |
| **SE** | **S** | **E** | $87 \pm 2^{A,a}$ | $1,45 \pm 0,01^{a}$ |
| **SIS** | **S** | **IS** | $85 \pm 5^{A,a}$ | $1,42 \pm 0,04^{a}$ |
| **LC** | **L** | **C** | $82 \pm 2^{B,a}$ | $1,14 \pm 0,10^{b}$ |
| **LE** | **L** | **E** | $82,6 \pm 0,8^{B,a}$ | $1,23 \pm 0,08^{b}$ |
| **LIS** | **L** | **IS** | $86 \pm 3^{B,a}$ | $1,43 \pm 0,06^{a}$ |
| **Pretratamiento x Deshidratación** * | | | N. Sig. | Sig. |

*Interacción entre factores: Sig. (significativo); N. Sig. (no significativo). Medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ($p < 0,05$). Las letras mayúsculas y minúsculas representan efectos principales de los factores "métodos de deshidratación" y "pretratamiento", respectivamente.

Es ampliamente conocido que la liofilización es uno de los métodos de deshidratación que proporciona productos con estructura porosa y poco encogimiento (Krokida y col., 1998). Ratti (2001), en un estudio comparativo de los efectos del secado en corriente de aire y del liofilizado en diversas berries (frutilla, frambuesa y zarzamora), observó un encogimiento mínimo durante el proceso de liofilización (5-15%), mientras que durante el secado convectivo era muy significativo (~80%). Sin embargo, en el presente trabajo el encogimiento de las cerezas liofilizadas, si bien fue inferior al de las secadas en corriente de aire, fue de una magnitud considerable. Probablemente la contracción volumétrica puede haber ocurrido si la temperatura del proceso de liofilización fue superior a la temperatura de transición vítrea ($T_g$) del material (Levi y Karel, 1995; Roos y Himberg, 1994). Durante el colapso de la estructura los capilares pueden haberse sellado, reduciendo la estructura porosa lo que pudo disminuir incluso la posterior deshidratación (Khalloufi y Ratti, 2003). De hecho las muestras LC presentaron una humedad levemente mayor que las SC. El factor "Pretratamiento" no tuvo efecto, lo que constituye un comportamiento contrario a lo esperado, ya que varios autores han reportado una disminución del encogimiento por

ejemplo en procesos de secado convectivo debido a pretratamientos de ósmosis en diversas matrices frutales (Sitkiewicz y col. 1996; Nieto y col., 1998; Koc y col., 2008; Giovanelli y col., 2013; Sette y col., 2016b). En estos trabajos se utilizaron procesos de deshidratación osmótica con distintos agentes osmóticos (sacarosa, glucosa, mezclas de glucosa y fructosa) en solución a distintas concentraciones (22 - 50%), distintas temperaturas de trabajo (25 – 40°C) y tiempos de proceso más cortos (3 – 24 h) que los del presente estudio. Por otro lado, casi no existen trabajos en los que se hayan estudiado procesos combinados de ósmosis y liofilización. Sette y col. (2016b), estudiaron en frambuesas el efecto de tratamientos combinados de infusión seca y liofilización, observando que prácticamente todo el encogimiento de las muestras se producía en la etapa de ósmosis previa.

En cuanto al proceso de escaldado, es sabido que es un pretratamiento que normalmente produce profundas alteraciones estructurales (hinchazón de la pared celular, disrupción de membranas celulares, contracción de los espacios intercelulares, etc.), lo cual por lo general hace que el tejido sea más permeable a los fenómenos de transporte de materia durante la deshidratación (Alzamora y col., 2000; Nieto y col., 2001). Según González-Fésler y col. (2008) en su trabajo sobre deshidratación de manzana a 60°C, el escaldado produjo un 17% de encogimiento incrementando significativamente la velocidad del proceso del secado posterior. Doymaz e Ismail (2011) estudiaron el secado de cereza, resaltando que el principal problema que se presenta en frutas como uva, ciruela, arándano y cereza reside en que naturalmente están cubiertos por fuera de la piel con una fina capa de cera llamada cutícula, la cual controla la velocidad de difusión de agua a través de estas muestras durante el secado convectivo. La cinética de secado estará fuertemente influenciada por las características del tejido como grosor de paredes celulares, forma y tamaño de células y espacios intercelulares además de la geometría utilizada, afectando la evolución de la porosidad a lo largo del proceso. Resulta evidente que las cerezas del presente trabajo al estar cortadas en mitades presentaron un comportamiento diferente en cuanto a la velocidad de secado del lado de la pulpa en comparación con el lado de la piel.

Los productos deshidratados por secado en corriente de aire se caracterizan por una baja porosidad y valores altos de densidad, mientras que en la liofilización la densidad disminuye a medida que se reduce el contenido de agua por sublimación del

hielo (Koc y col., 2008). Se obtuvo un comportamiento distinto para las cerezas liofilizadas del presente trabajo (**Tabla IV.1-5**), ya que presentaron valores de densidad aparente similares o superiores a la cereza fresca ($\rho_a$ = 1,11 ± 0,01 g/ml), lo cual puede explicarse por el encogimiento significativo presente en estas muestras. Cabe considerar que la forma inicial de semiesfera de las cerezas frescas evolucionó luego de los tratamientos a una forma más aplanada, en la que principalmente se verifica el encogimiento del lado de la pulpa, como se aprecia en la **Figura IV.1-5**. La presencia de piel generó tensiones adicionales a las producidas durante la deshidratación, lo cual puede haber contribuido a alcanzar la forma final observada. Puede observarse en la **Tabla IV.1-5** que los valores de densidad aparente obtenidos para todas las cerezas deshidratadas en corriente de aire fueron similares independientemente del pretratamiento aplicado ($p<0,05$) y que la infusión con azúcares y posterior liofilización dio lugar a una mayor densidad de los tejidos, con valores similares a los de las muestras secadas en corriente de aire. Durante los procesos osmóticos la densidad aparente normalmente aumenta, mientras que la porosidad del producto final disminuye debido a la ganancia de sólidos que tiene lugar (Krokida y col., 1997).

### IV.1.4.2. ***Propiedades mecánicas***

Aunque existen muchos factores que influyen sobre la textura de los tejidos vegetales (presión de turgor, tipo de tejido, tipo y tamaño de células, integridad estructural de la pared celular, tipo de solutos presentes, etc.), se acepta que dos elementos estructurales son los de mayor importancia como determinantes de las características texturales: la integridad de la pared celular y membranas, y la presión de turgor de las células (Alzamora y col., 2000). Los métodos de procesamiento de alimentos normalmente conducen a la muerte celular ya que destruyen la integridad de las membranas y la capacidad de la célula para mantener su turgencia, dando lugar en mayor o menor grado a un colapso de la estructura.

Se analizó en forma instrumental mediante ensayos de punción el efecto de los distintos tratamientos aplicados sobre las propiedades mecánicas de las cerezas deshidratadas. La **Figura IV.1-6** muestra a modo de ejemplo las curvas típicas de fuerza-distancia obtenidas en cada caso.

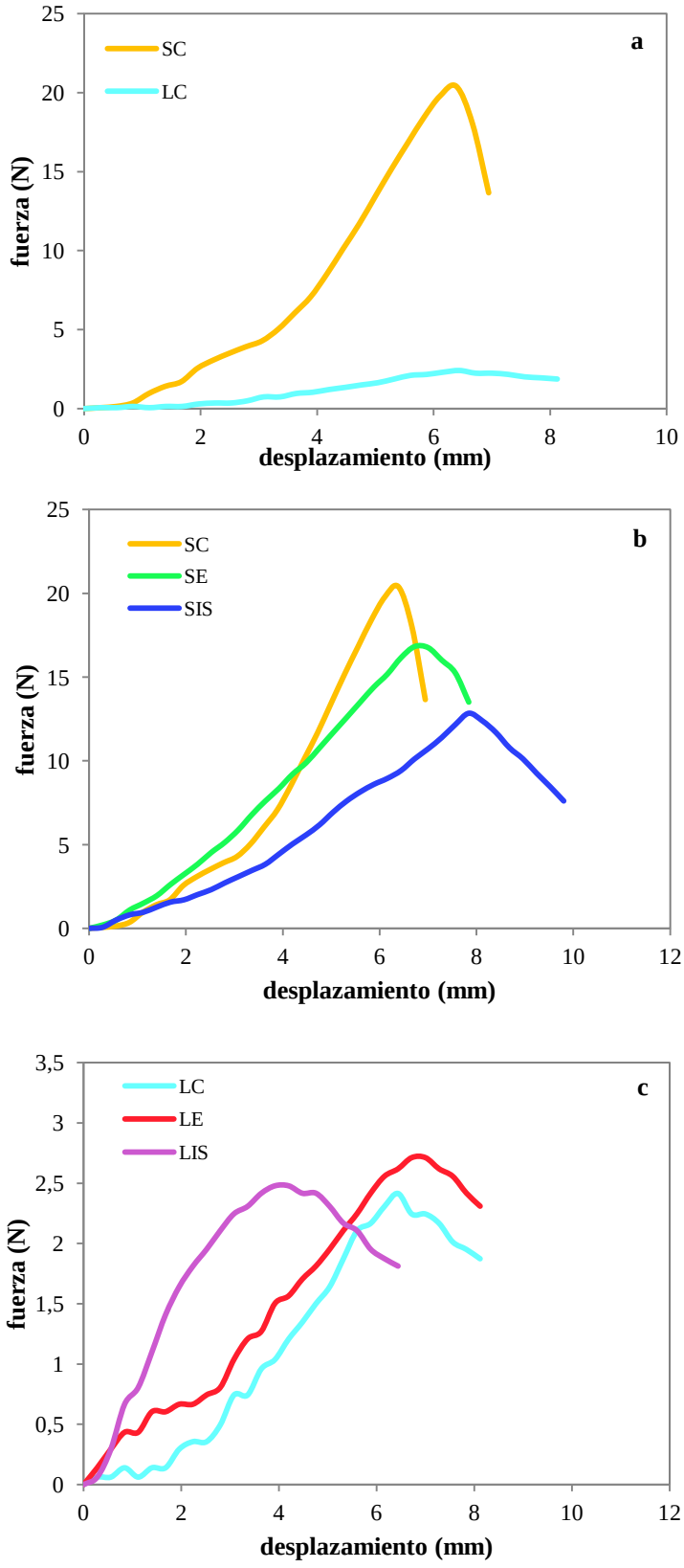


**Figura IV.1-6** Curvas fuerza-desplazamiento de cerezas secadas por corriente de aire y liofilizadas control, (a); secadas (b) y liofilizadas (c) con diferentes pretratamientos.

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 ($F_{máx}$) que está relacionada con la firmeza del material, luego de lo cual se produce una reducción en la fuerza requerida para conducir la sonda a través de la fruta. Se puede apreciar que las cerezas liofilizadas, tanto control (**Figura IV.1-6a**) como pretratadas (**Figura IV.1-6c)** presentaron una baja resistencia a la punción, una pendiente inicial menos abrupta y un pico más redondeado comparadas con las muestras secadas en corriente de aire (**Figuras IV.1-6a** y **b)**, las cuales presentaron curvas continuas de un sólo pico y valores mucho mayores de $F_{máx}$, lo que estaría indicando que el secado convectivo conduce a matrices de mayor firmeza o dureza. En estas cerezas, la aplicación de pretratamientos produjo una disminución de la firmeza del material.

Las diferencias observadas en la magnitud de $F_{máx}$ entre muestras control se deben principalmente a las diferencias en las características estructurales de las matrices obtenidas. Las muestras liofilizadas presentan normalmente una estructura más porosa, que en el caso de estas frutas parece tener lugar fundamentalmente en la piel. Además, la estructura dañada por el proceso previo de congelación pudo haber contribuido a un ablandamiento del tejido. Las muestras secadas presentaron una estructura más compacta y de mayor densidad que se tradujo en un producto de mayor dureza. Se verifica tanto en frutas secadas (**Figura IV.1-6b**) como en liofilizadas (**Figura IV.1-6c**) que la fuerza máxima en todos los casos corresponde al vértice de un pico más o menos abrupto, que se condice con la ruptura de la piel de las cerezas. En un trabajo realizado por Heredia y col. (2007) con tomates cherry cortados en mitades, tratados con diferentes deshidrataciones osmóticas antes del secado, se evaluó la firmeza de la pulpa y de la piel luego de los pretratamientos a través de un test de punción. Los resultados mostraron que el pretratamiento osmótico produjo muy poca influencia sobre la respuesta mecánica de la piel, en comparación con el fruto fresco. Sin embargo, en general todos los pretratamientos osmóticos resultaron en un ablandamiento de la pulpa, lo que corrobora la preponderancia de la piel en la respuesta mecánica de los materiales deshidratados obtenidos.

La **Figura IV.1-7** muestra los valores medios de los parámetros mecánicos obtenidos a partir de las curvas fuerza-deformación: fuerza máxima de ruptura ($F_{max}$),

distancia o deformación correspondiente a la fuerza máxima ($\Delta_{Fmax}$) y trabajo de fractura (W). De acuerdo a los análisis estadísticos realizados se encontró interacción entre los dos factores estudiados "pretratamiento" y "tipo de secado" para las tres variables, es decir que las diferencias detectadas entre medias se debió al efecto de la combinación de ambos factores y los mismos no pueden estudiarse separadamente. Sin embargo, en la **Figura IV.1-7a** se verifica una diferencia muy marcada en cuanto a la magnitud de $F_{max}$ entre las cerezas secadas en corriente de aire y las liofilizadas, coherentemente con resultados previos obtenidos por otros autores en estudios realizados con distintas matrices vegetales deshidratadas mediante liofilización y secado convectivo, como por ejemplo Sosa y col. (2012), al estudiar el comportamiento mecánico de manzanas y Guiné y Barroca (2012) con productos deshidratados de calabaza y pimiento verde. Durante el secado convectivo entre las distintas modificaciones que pueden tener lugar en la muestra, puede ocurrir la concentración superficial de azúcares, 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 colapso de la estructura explicaría (al menos parcialmente) las diferencias observadas en el comportamiento mecánico de las cerezas secadas en corriente de aire en comparación con las liofilizadas. Por otro lado, es necesario tener en cuenta el efecto de la congelación previa al liofilizado. Alonso y col. (2005) estudiaron el daño físico producido por la congelación sobre la microtraestructura de cerezas, explicando los cambios producidos sobre todos los tejidos que conforman la parte comestible de la fruta (epidermis, tejido subepidérmico y parenquimático). Mediante microscopía electrónica de barrido observaron deshidratación y plasmólisis de la epidermis y células subepidérmicas. La cutícula, exhibía zonas de descamación y áreas de separación del tejido epidérmico. En las células subepidérmicas se formaron espacios intracelulares y también se observaron áreas de separación del tejido parenquimático. En el parénquima detectaron plasmólisis de las células y observaron aumento de tamaño de espacios intercelulares preexistentes. Teniendo en cuenta los cambios observados en la microestructura de las cerezas del trabajo citado, se vislumbra la presencia de una piel mucho más frágil en las muestras liofilizadas del presente trabajo, producto de la congelación previa. De hecho no se observaron diferencias significativas entre pretratamientos lo que corrobora el efecto del método de deshidratación en estas frutas.

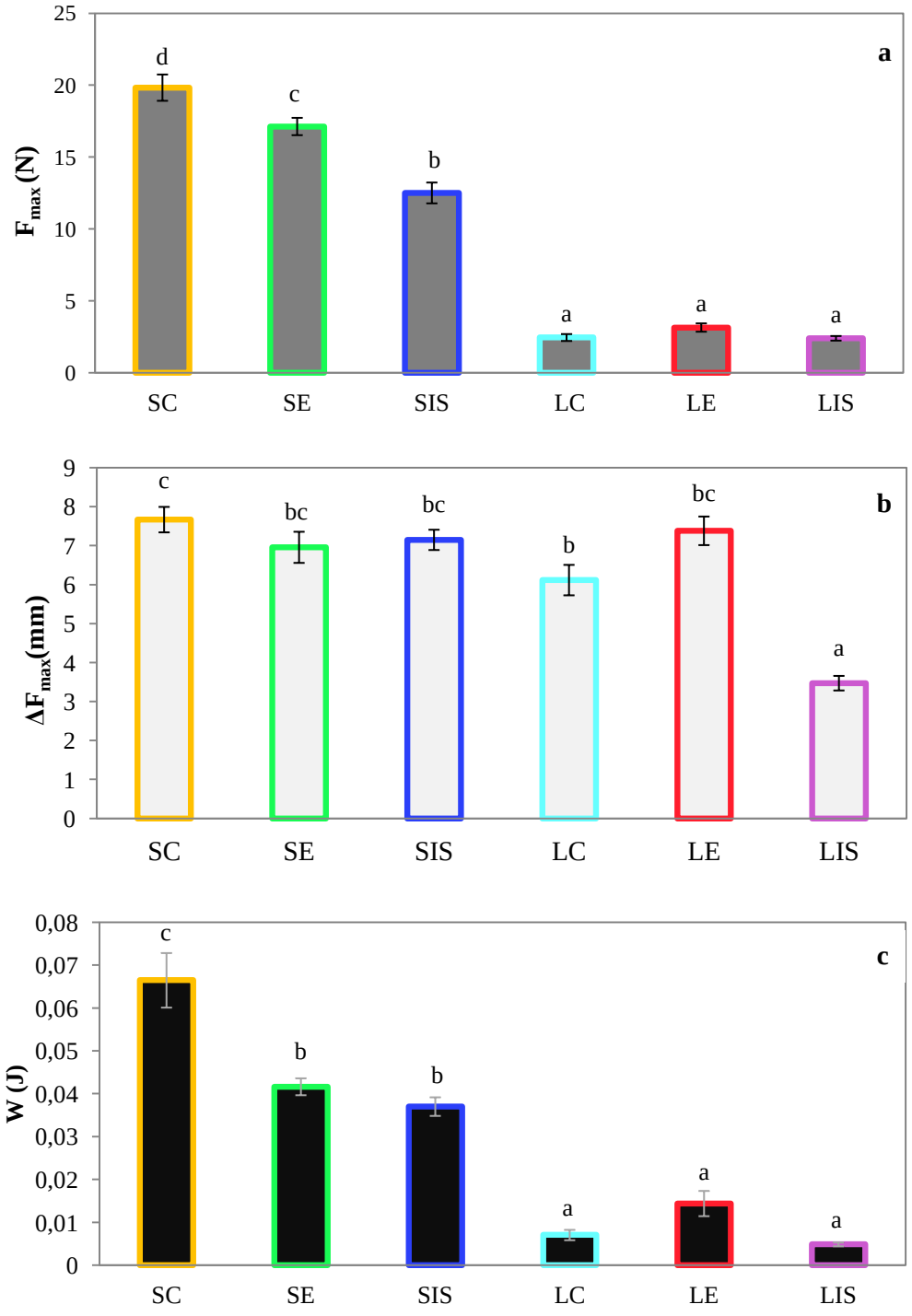


**Figura IV.1-7** Parámetros mecánicos obtenidos a partir de las curvas fuerza vs desplazamiento: $F_{máx}$ (a), $\Delta F_{máx}$ (b), y W (c), en cerezas deshidratadas en corriente de aire (S) o por liofilización (L) con y sin la aplicación de diferentes pretratamientos (C:control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar). En cada barra, las medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$). Las barras de error representan el error estándar de la media.

Sin embargo, en las muestras secadas los pretratamientos de escaldado e infusión condujeron a una disminución de la firmeza de los materiales, fundamentalmente las muestras SIS. Maltini y col. (1993) utilizaron deshidratación osmótica en diferentes frutas (damascos, durazno, manzana y guinda) y observaron que, en comparación con una simple deshidratación en corriente de aire, la combinación de ambos procesos puede producir productos más blandos a bajas actividades de agua. Tal como resaltan Giangiacomo y col. (1994) estas características de ablandamiento de la textura podrían ser ventajosas para alguna aplicación de los productos deshidratados, ya que resultarían más placenteros por ejemplo al momento de consumirlos en forma directa o bien incorporados a postres, helados y yogures. Según Prinzivalli y col. (2006) durante la deshidratación osmótica tiene lugar la solubilización de las pectinas de la fruta, lo que explicaría el ablandamiento de la textura. Naturalmente las pectinas contribuyen a la adhesión intercelular dado que conforman la laminilla media que actúa como cementante celular (Knee y Bartley, 1981; Selvedran, 1985; Van Buren, 1991). La solubilización de las pectinas implica que las células del tejido pueden separarse más fácilmente unas de otras tal como ocurre durante la maduración natural de la fruta que se testea como una caída en la firmeza del tejido (Gross, 1984). Durante el pretratamiento osmótico la fruta sufre un proceso de maduración acelerada por la condición de anaerobiosis a la que se somete el tejido. En cuanto al escaldado en vapor realizado, Alzamora y col. (2000) estudiaron su efecto sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de distintos tejidos frutales (frutilla, manzana y kiwi). Observaron los cambios estructurales mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión observando un comportamiento diferente según la fruta. La frutilla, si bien mantuvo la integridad estructural, se visualizó una mayor porosidad en las paredes celulares y una pérdida parcial de la laminilla media. La manzana presentó modificaciones estructurales moderadas en la pared celular con encogimiento del tejido, lo que se tradujo en las propiedades mecánicas como una leve disminución de la $F_{max}$ y de la resistencia a la deformación con respecto a la fruta fresca. En kiwi, el escaldado en vapor produjo poco encogimiento y elongación de las células con hinchamiento de las paredes celulares, no encontrándose diferencias significativas en comparación con la fruta fresca en cuanto a la fuerza de compresión. Alonso y col. (2005) estudiaron el efecto de pretratamientos térmicos en cereza (70°C/2 min), informando una destrucción

parcial del tejido epidérmico, causado por la formación de cráteres en la superficie de la fruta. La cutícula exhibió grietas y descamación. Asimismo, las gotas de ceras epicuticulares adquirieron una apariencia grumosa. Según los autores, los cráteres observados en la superficie de la fruta podrían ser el resultado de la destrucción de las células que conforman los estomas con la consiguiente exposición de la cámara subestomal. Observaron la formación de espacios intercelulares entre las células subepidérmicas y plasmolisis de las células parenquimáticas, con espacios intercelulares grandes e irregulares. Asimismo los autores analizaron las modificaciones de la fracción péctica, encontrando una despolimerización parcial con una disminución significativa de la fracción soluble y con un aumento muy marcado de los ácidos urónicos solubles en EDTA (256% en comparación con el control). Es altamente probable que estos cambios en el tejido por efecto térmico hayan tenido lugar en las cerezas de este trabajo, las cuales fueron escaldadas a una mayor temperatura (100 °C/1,5 min), lo que permitiría explicar los menores valores de $F_{max}$ observados.

En cuanto a $\Delta F_{máx}$ (**Figura IV.1-7b)**, no se observaron diferencias significativas entre las muestras secadas en corriente de aire, indicando que el proceso fue determinante sobre la deformabilidad de las cerezas independientemente de los pretratamientos aplicados. En cambio, en muestras liofilizadas resulta evidente el efecto del pretratamiento aplicado, siendo la deformación exhibida antes de la ruptura significativamente menor en las frutas con pretratamiento IS. Una menor capacidad de deformación en estas muestras podría deberse a la ganancia de sólidos experimentada durante el pretratamiento lo que condujo a una estructura de mayor densidad aparente (**Tabla IV.1-5**).

En concordancia con lo analizado, el trabajo de fractura o energía de deformación liberada por unidad de área de fractura (W) fue significativamente inferior en todas las cerezas liofilizadas, lo que corrobora la frágil estructura obtenida a través de este método de deshidratación. Según Prothon y col. (2003), que un tejido presente una estructura aparentemente mejor preservada (menos encogida) no significa que la microestructura no esté dañada. Los productos liofilizados normalmente exhiben una estructura mucho más frágil, debido a la estructura porosa y al daño causado por los cristales de hielo durante la congelación. El grado de daño celular dependerá, como es sabido, de la velocidad de congelación. Estos autores introducen el concepto de

"colapso textural" para describir este fenómeno. De manera opuesta, las muestras SC presentaron una energía de deformación significativamente superior al resto de las muestras, afectada de igual manera al aplicar tratamientos previos de escaldado y de IS.

### IV.1.4.3. *Temperaturas de transición vítrea*

El agua y los sólidos solubles conformados principalmente por azúcares, constituyen los componentes principales de las frutas, y son los que determinan sus transiciones térmicas. Sin embargo, otros componentes como los ácidos orgánicos presentes en las frutas podrían afectar su temperatura de transición vítrea (Telis y Martínez-Navarrete, 2010).

Se empleó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evaluar las temperaturas de transición vítrea de las distintas frutas obtenidas luego de la equilibración a distintas humedades relativas ($T_g$). La **Figura IV.1-8** muestra los valores de $T_g$ en función del contenido de agua de las cerezas secadas (a) y liofilizadas (b). Todas las muestras se encontraron en estado sobreenfriado a temperatura ambiente. No se observaron diferencias en los valores de $T_g$ debidas al método de secado. Con respecto a los pretratamientos, no se evidenció un efecto del escaldado y si se observó un comportamiento diferente en las muestras con IS. La incorporación de sacarosa produjo una pequeña disminución de las temperaturas de transición vítrea en comparación con sus respectivos controles para contenidos de agua inferiores a 60%. Este comportamiento puede explicarse por un lado por el fenómeno de hidrólisis de una parte de la sacarosa incorporada durante el pretratamiento (**Figura IV.1-2**), considerando que el disacárido posee una $T_g$ relativamente alta mientras que los monosacáridos, glucosa y fructosa presentan valores inferiores. Riva y col., 2005 en su trabajo de cubos de damascos osmodeshidratados en solución de sacarosa y secados posteriormente con secado convectivo, reportaron el mismo comportamiento de descenso de la $T_g$, adjudicándolo a la hidrólisis del disacárido por la propia acidez de la fruta. Por otro lado, como puede observarse en la **Figura IV.1-8** a contenidos de agua superiores al 60% los valores de $T_g$ de las cerezas con IS fueron similares al resto de las muestras. Este comportamiento indicaría que parte del azúcar incorporado durante el pretratamiento pudo cristalizar por la concentración alcanzada durante la deshidratación

posterior. Las muestras deshidratadas con IS durante la humidificación a altas HR pudieron alcanzar suficiente contenido de agua para la disolución de los cristales. A humedades inferiores, 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 fenómeno también fue observado en varios estudios realizados en otras frutas, como 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), en mango deshidratado por secado convectivo (Rosas- Mendoza y col., 2011) y en frambuesas con IS y deshidratadas con secado convectivo y liofilización (Sette y col, 2016b).

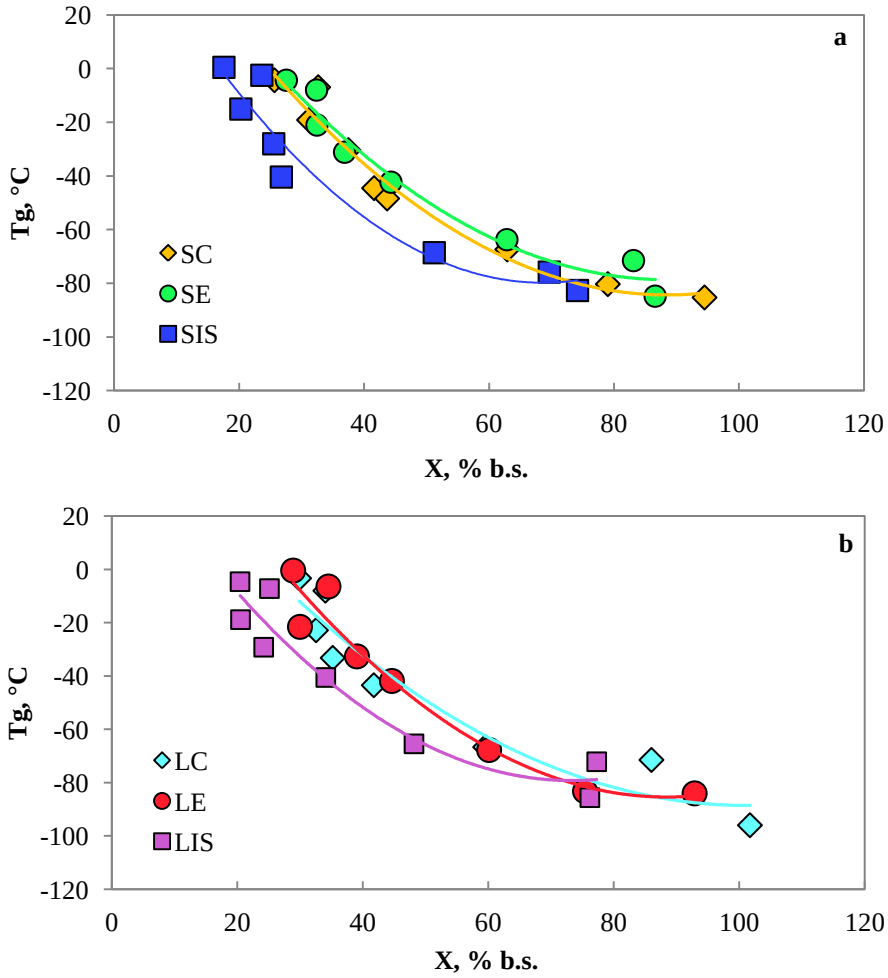


**Figura IV.1-8** $T_g$ vs el contenido de agua de cerezas secadas en corriente de aire (a) y liofilizadas (b), con diferentes pretratamientos (C: control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar).

### IV.1.4.4. ***Movilidad molecular***

Con el fin de estimar la movilidad molecular se analizaron los tiempos de relajación transversal ($T_2$) mediante $^1$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 de 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), en melón y pera (Agudelo-Laverde y col., 2014) y en frambuesas (Sette y col., 2016b).

La **Figura IV.1-9** muestra los tiempos de relajación $T_2$ en función de la temperatura (en un rango entre 20 y 35°C) obtenidos en las cerezas deshidratadas (a la salida de los procesos de deshidratación). Del ANOVA multifactor realizado no se observó interacción entre los 3 factores "Método de deshidratación", "Pretratamiento", "Temperatura", aunque se encontró interacción significativa entre los factores "Método de deshidratación" * "Temperatura" y "Pretratamiento" * "Temperatura". Los test de Tuckey realizados sobre dichas interacciones marcaron que a temperaturas iguales o superiores a 25°C las cerezas liofilizadas presentaron mayores valores de $T_2$ que las secadas en corriente de aire, mientras que a 20°C todas las muestras presentaron una movilidad molecular similar. Por otro lado, para una misma temperatura de almacenamiento, las muestras pretratadas con IS presentaron menores valores de $T_2$ ($p<0,05$), en comparación al resto de los pretratamientos.

Las diferencias de movilidad molecular se encuentran estrechamente relacionadas con el contenido de agua de las muestras. Se verificaron mayores tiempos de relajación $T_2$ en muestras liofilizadas, debido a que presentaron mayor contenido de agua que las secadas. De la comparación de los pretratamientos se puede observar mayor movilidad en las cerezas a las que no se les incorporó azúcares. En cerezas

escaladas (tanto secadas como liofilizadas), si bien el contenido de agua fue levemente inferior a las muestras control, no se obtuvieron diferencias significativas en $T_2$.

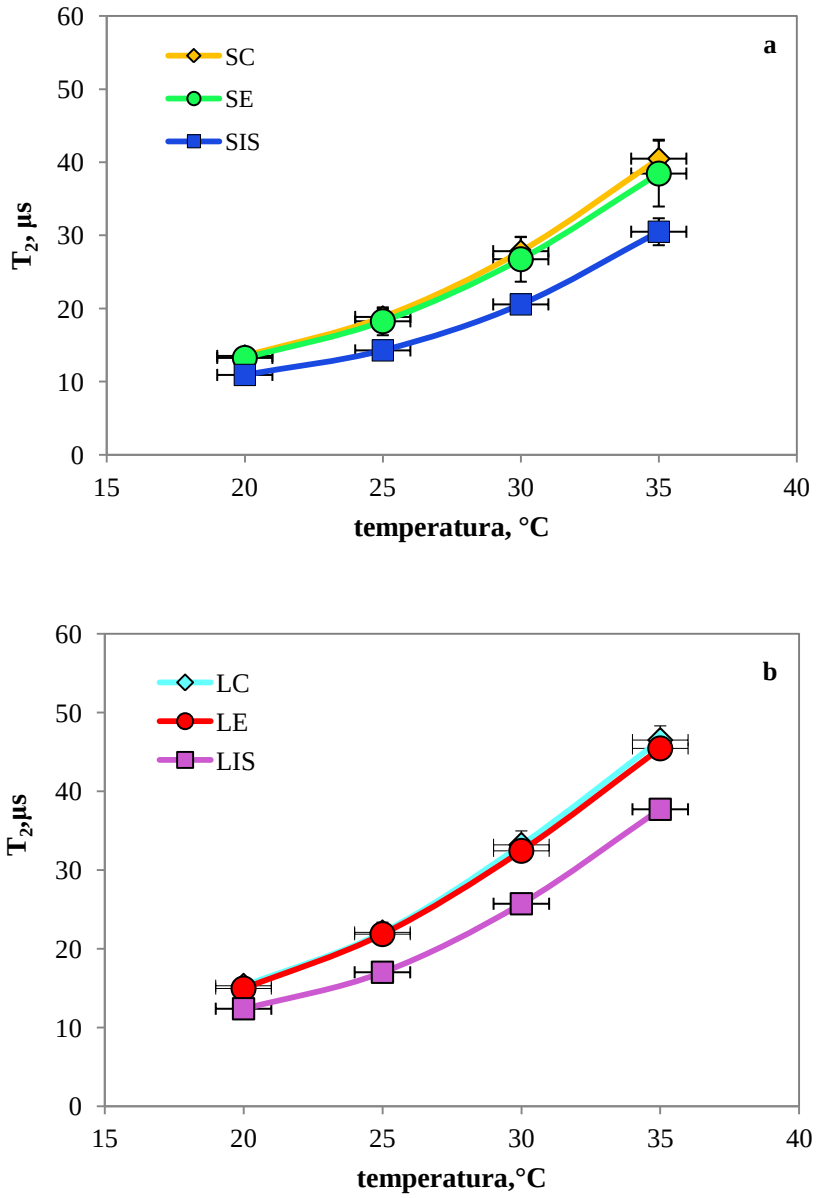


**Figura IV.1-9** Tiempo de relajación $T_2$ vs temperatura de cerezas secadas en corriente de aire (a) y liofilizadas (b) con diferentes pretratamientos (C: control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar). Las barras de error representan el desvío estándar de la media.

En un trabajo publicado por Sosa y col. (2012) con manzanas deshidratadas por secado convectivo y liofilización, con IS con sacarosa previa observaron que las muestras pretratadas presentaron menor movilidad molecular que sus respectivos

controles. Informaron además que las manzanas liofilizadas con IS presentaron valores de $T_2$ levemente mayores que las secadas con IS, en concordancia con las cerezas de este trabajo. Puede decirse entonces que la incorporación de sacarosa podría mejorar la estabilidad de las muestras dado que reduce la movilidad molecular con un potencial retraso de los cambios deteriorativos.

### IV.1.4.5. ***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 deshidratados, dado que la adsorción de vapor de agua puede afectar la calidad estructural y comprometer la estabilidad del producto. 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 a 75% HR, que es una humedad relativa del ambiente a la cual podrían estar expuestas las cerezas deshidratadas durante su almacenamiento. En la **Figura IV.1-10** se muestran las curvas de adsorción de vapor de agua en el tiempo de las cerezas deshidratadas. Todas las cinéticas exhibieron una forma exponencial asintótica y se puede observar que las muestras secadas con corriente de aire presentaron una mayor adsorción de vapor de agua que las liofilizadas a lo largo de todo el tiempo de estudio. Este comportamiento es inverso a lo que se esperaría para muestras liofilizadas, que por lo general presentan una estructura porosa y altamente higroscópica. Sin embargo, las cerezas liofilizadas de este trabajo mostraron un alto grado de colapso, particularmente en la pulpa como se mencionó previamente, por lo que el comportamiento de higroscopicidad se condice con las características estructurales de esas muestras.

Se analizó puntualmente la adsorción de vapor de agua a los 3 días de exposición y en el equilibrio a 75% de HR, es decir en la zona asintótica de la curva. Al analizar los valores a los 3 días, no se encontró interacción significativa entre los factores “método de deshidratación” y “pretratamiento”, por lo que pueden marcarse efectos principales de cada uno. Las muestras secadas en corriente de aire resultaron más higroscópicas luego de tres días (~9,7 g $H_2O$ /100 g de fruta deshidratada) en

comparación con las muestras liofilizadas (~7,5 g $H_2O$ /100 g de fruta deshidratada). En cuanto a la influencia del pretratamiento, el método de IS condujo a la menor adsorción de agua (~7,6 g $H_2O$ /100 g de fruta deshidratada), mientras que el escaldado permitió la mayor adsorción de agua (~9,4 g $H_2O$ /100 g de fruta deshidratada). Las muestras control presentaron un comportamiento intermedio (~8,8 g $H_2O$ /100 g de fruta deshidratada).

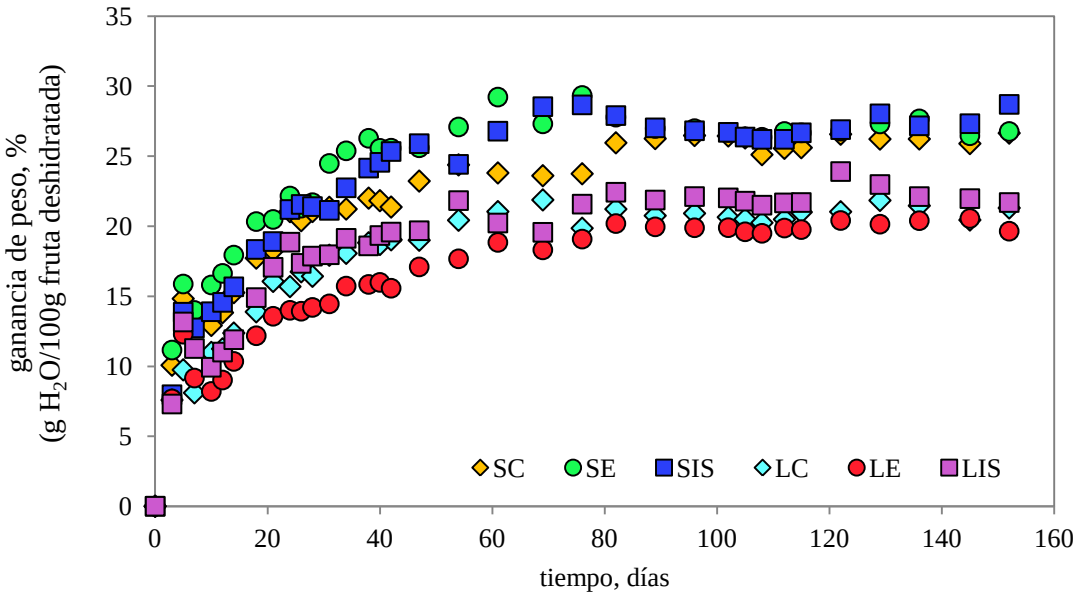


**Figura IV.1-10** Cinéticas de adsorción de vapor de agua a 25°C a 75% HR, para cerezas deshidratadas en mitades con diferentes pretratamientos (C: control, E: escaldado, IS: infusión de azúcar) (cada curva representa el promedio del triplicado).

Puede observarse que el equilibrio se alcanzó en tiempos relativamente largos (80 -150 días) de exposición de las muestras (**Figura IV.1-10**). Sin embargo, todas las muestras alcanzaron un 50 % de la capacidad total de ganancia de vapor de agua en un período relativamente corto de exposición (5-14 días).

La **Figura IV.1-11** muestra los valores en el equilibrio o "higroscopicidad" alcanzados por las cerezas deshidratadas con diferentes pretratamientos. Puede observarse que las cerezas LE resultaron ser las muestras menos higroscópicas y las cerezas SIS y LIS presentaron mayor higroscopicidad que sus respectivos controles SC y LC. Esta mayor adsorción de vapor de agua de las muestras previamente osmotizadas en comparación con las muestras control coincide con lo reportado por varios autores en

estudios de isotermas de sorción de agua (teniendo en cuenta los valores de humedad a $a_w$= 0,75) en las que se puede observar que este comportamiento es característico de productos con alto contenido de azúcar (Telis y Sobral, 2001; Falade y Aworh, 2004; Moraga y col, 2004; Mrad y col., 2013).

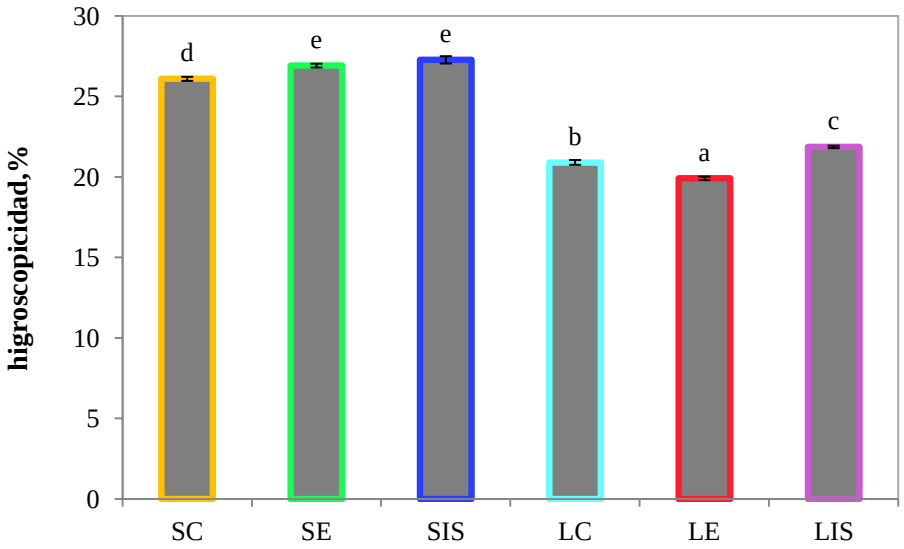


**Figura IV.1-11** Valores medios de higroscopicidad de cerezas deshidratadas (secadas en corriente de aire: S o liofilizadas: L) con diferentes pretratamientos (control: C, escaldado: E, infusión seca: IS). En cada barra, las medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas (p> 0,05). Las barras de error representan el error estándar de la media.

En cuanto a la estabilidad física de las cerezas deshidratadas, 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 -23°C y -15°C. Por lo tanto, al quedar expuestas a una atmosfera de alta humedad (75 % HR), 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, las

matrices vegetales poseen biopolímeros conformando la pared celular que limitan la ocurrencia de cambios estructurales. Agudelo y col. (2014) observaron en distintas frutas liofilizadas (manzana, pera, melón y frutilla) que el encogimiento se presentaba a valores de ($T-T_g$) mayores que 50°C. En el caso de las cerezas deshidratadas de este trabajo y que han sido expuestas a la atmósfera de 75% HR, los valores de $T_g$ luego de la equilibración oscilaron entre -64°C y -69°C (**Figura IV.1-8**), sin observarse cambios físicos de deterioro visibles. Estos resultados indicarían que si los productos quedaran expuestos a una atmosfera húmeda durante 5 meses no se presentarían cambios físicos desfavorables durante el almacenamiento. Además, si se realizara el almacenamiento en envases adecuados, el estado físico de las cerezas deshidratadas no se vería alterado por tiempos muy prolongados.

### IV.1.4.6. ***Comportamiento 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 polisacaridos pécticos presentes en la pared celular de los tejidos, con las ramificaciones de las cadenas de pectina formadas por arabinosa, y con el efecto de la temperatura de rehidratación sobre la actividad de las enzimas pécticas (Fennema y col., 1996). Normalmente se afirma que el comportamiento de los alimentos durante la rehidratación es una medida del daño estructural que ha sufrido el material durante el proceso de deshidratación (Lewicki, 1998), así como de 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 propiedades de reconstitución de los materiales se verán afectadas no sólo por el método de deshidratación aplicado y las condiciones de rehidratación, sino también por los tratamientos previos al secado

utilizados. El grado de rehidratación dependerá por lo tanto del grado de disrupción celular que tiene lugar durante los distintos tratamientos aplicados.

En la **Figura IV.1-12** se presentan las cinéticas de rehidratación obtenidas a 25°C (a) y 80°C (b) expresadas en términos de humedad en base seca en función del tiempo de rehidratación. Las curvas representadas mediante líneas continuas corresponden a los datos predichos mediante el modelo matemático utilizado. Comparando el comportamiento de las muestras control a 25°C, se observó que las frutas liofilizadas (LC) presentaron una mayor velocidad de rehidratación que las secadas por corriente de aire (SC), alcanzando un valor asintótico en tiempos mucho más cortos. Las cerezas LE y SE presentaron cinéticas muy similares y más rápidas que el resto de las muestras, probablemente debido a la disrupción del tejido durante el pretratamiento de escaldado, dando lugar a tejidos deshidratados de más fácil captación de agua a baja temperatura, uniformando el comportamiento de las muestras deshidratadas tanto por secado convectivo como por liofilización. La cinética más lenta a 25°C se verificó en muestras secadas con pretratamientos de infusión seca (SIS).

Un aumento de temperatura del medio de rehidratación a 80°C provocó un incremento significativo en la velocidad del proceso, debido principalmente al aumento de la difusividad de agua y solutos, dando lugar a una reducción sustancial del tiempo de rehidratación. Las muestras secadas con corriente de aire presentaron cinéticas más similares, mientras que las liofilizadas se diferenciaron según el pretratamiento aplicado, siendo las LIS las cerezas de más fácil rehidratación con una mayor incorporación de agua al final del proceso de rehidratación en comparación con el resto de las muestras liofilizadas.

Resulta evidente que la aplicación de pretratamientos de escaldado y de infusión seca produjo modificaciones importantes en los tejidos de la fruta que se reflejaron claramente en la capacidad de captar agua tanto en muestras secadas en corriente de aire como liofilizadas, lo que no siempre se tradujo en una mayor capacidad de recuperación de la humedad inicial de la fruta. A 80 °C se agrega el efecto térmico sobre la estructura durante la rehidratación *per se* que puede afectar la capacidad del tejido de retener agua.

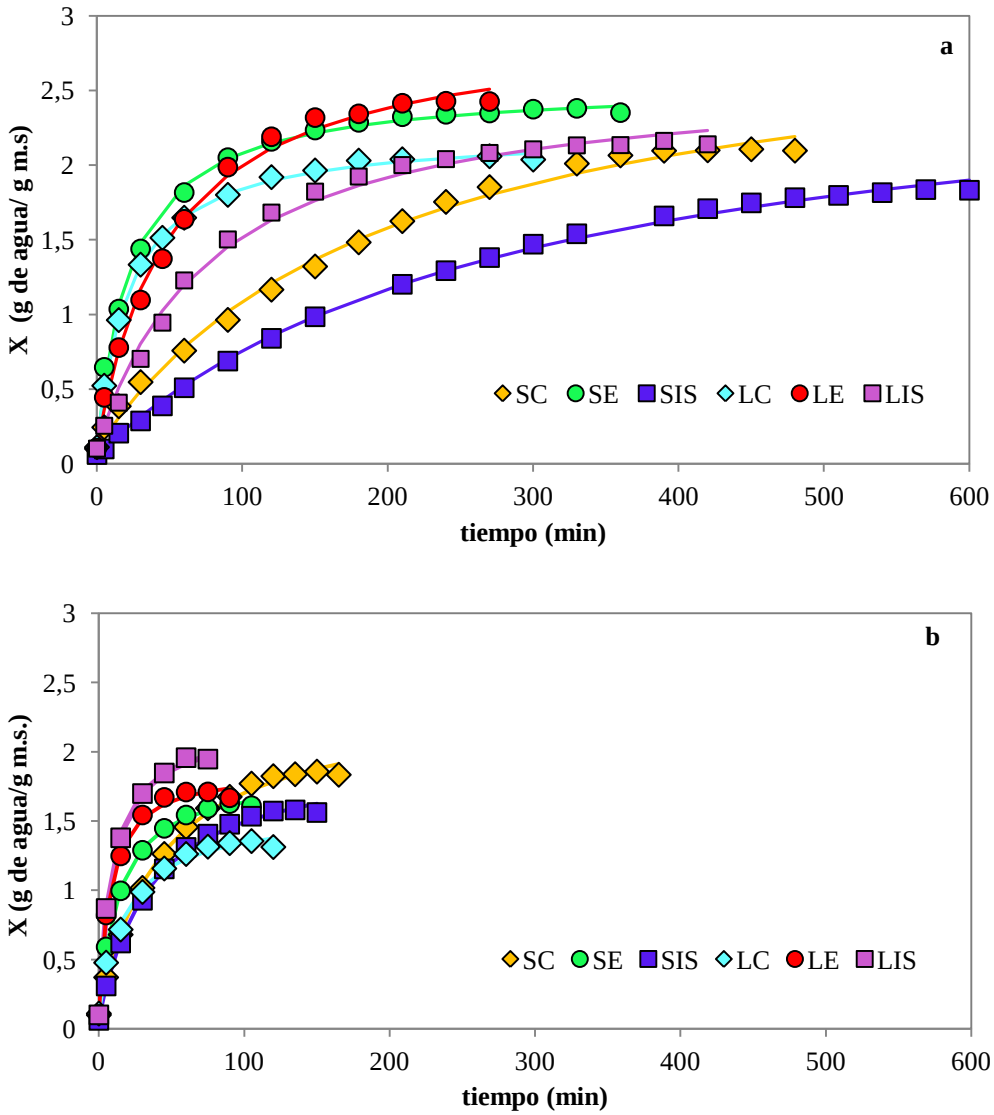


**Figura IV.1-12** Cinéticas de rehidratación a 25°C (a) y a 80°C (b) de cerezas deshidratadas (secadas en corriente de aire: S o liofilizadas: L) con diferentes pretratamientos (control: C, escaldado: E, infusión seca: IS). Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea continua a la obtenida con el modelo de Peleg.

Con el objeto de estudiar en profundidad el comportamiento de las distintas matrices durante todas las etapas del proceso de rehidratación se realizó el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo de Peleg, el cual permite describir la cinética de rehidratación a través de ciertos parámetros característicos. Este modelo 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) y frambuesas (Sette y col., 2016b), entre otros. En la **Tabla IV.1-6** se presentan los parámetros de ajuste del modelo ($k_1$ y $k_2$) correspondientes a las cinéticas de rehidratación a 25°C y a 80°C, que fueron obtenidos por regresión no lineal de las distintas curvas experimentales. El parámetro $k_1$ corresponde a la inversa de la velocidad de transferencia de masa (agua) en los primeros estadios de la rehidratación y $k_2$ la inversa de los valores asintóticos de las curvas. Se observó en general un buen ajuste del modelo obteniéndose en la mayoría de los casos valores de $r^2 > 0,98$ y valores bajos de $\chi^2$ y de RMSE, lo que indica una buena predicción del modelo propuesto.

**Tabla IV.1-6** Parámetros de ajuste del modelo de Peleg ($k_1$ y $k_2$) de las cinéticas de rehidratación a 25°C y a 80°C de cerezas deshidratadas con diferentes pretratamientos

| Muestras | Parámetros de la Regresión | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Rehidratación 25°C | | Rehidratación 80°C | |
| | $k_1$ | $k_2$ | $k_1$ | $k_2$ |
| **SC** | $57^{b}$ (10) | $0,342^{a}$ (0,005) | $16,9^{b,c}$ (1,2) | $0,46^{a}$ (0,02) |
| **SE** | $11^{a}$ (2) | $0,4085^{a,b}$ (0,0005) | $6,3^{a,b}$ (1,2) | $0,57^{a,b,c}$ (0,00) |
| **SIS** | $121^{c}$ (10) | $0,362^{a,b}$ (0,003) | $20^{c}$ (2) | $0,531^{a,b,c}$ (0,011) |
| **LC** | $9,9^{a}$ (0,5) | $0,44^{b}$ (0,03) | $16^{b,c}$ (4) | $0,65^{c}$ (0,04) |
| **LE** | $14^{a,b}$ (4) | $0,3325^{a}$ (0,017) | $4,3^{a}$ (0,1) | $0,60^{b,c}$ (0,03) |
| **LIS** | $35^{a,b}$ (4) | $0,3965^{a,b}$ (0,0005) | $4,9^{a}$ (0,6) | $0,484^{a,b}$ (0,007) |

Los valores entre paréntesis indican el error estándar de las medias. En cada columna, las medias con el mismo superíndice no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$).

A 25°C las muestras liofilizadas presentaron una pendiente inicial más abrupta ($>1/k_1$) en comparación con las secadas en corriente de aire, lo que evidencia la presencia de tejidos más porosos, a pesar del colapso observado en la estructura. 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; Witrow-Rajchert y Lewicki, 2006; Marques y col., 2009). En este trabajo la

presencia de un tejido más poroso en la piel y una pulpa con una estructura dañada por el proceso de congelación justificaría la mayor velocidad de rehidratación observada en las cerezas liofilizadas. En el caso de muestras deshidratadas por secado convectivo, las altas temperaturas a las que es sometido el tejido conducen a una estructura de capilares colapsados que reducen la velocidad de rehidratación (Lewicki, 1998; Falade y Abbo , 2007), sobre todo en muestras con IS. En estas frutas, el comportamiento de rehidratación fue el resultado de los cambios en la composición química y de la distribución o pérdida de los componentes del tejido por la deshidratación osmótica **(Figura IV.1-1** y **Figura IV.1-2**) El azúcar que ingresó a la fruta saturó los espacios intercelulares y las paredes de las células contribuyendo a la reducción de la porosidad y de la capacidad de rehidratación en la fruta (Prothon y col., 2003). En los primeros estadios de rehidratación de las frutas pretratadas con IS, 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 de las frutas 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; Ciurzynska y Lenart, 2010; Maldonado y col., 2010). En cuanto a la constante $k_2$, no se observaron diferencias significativas en muestras secadas, mientras que en muestras liofilizadas se verifica que las frutas LE alcanzaron un mayor valor asintótico.

El incremento de temperatura a 80°C provocó una disminución en todos los parámetros $k_1$, lo que se traduce en mayor velocidad de captación de agua inicial. Las muestras SC presentaron menores valores de $k_2$ a 80°C, mientras que las LC presentaron los valores más altos. Si bien se acortaron notablemente los tiempos de rehidratación debido al incremento de temperatura, a 80°C la capacidad de rehidratación final es decir la cantidad de agua total absorbida resultó menor que la incorporada a 25°C y se alcanzó luego de 1 hora de rehidratación del producto. Este comportamiento denota una mayor desorganización estructural por efecto de la alta temperatura de rehidratación que en las capas más externas conduce a una mayor pérdida de solutos y

tiene un efecto negativo sobre la posibilidad de recuperación del estado inicial de la fruta. Según estudios realizados con mango (Maldonado y col., 2010), la variación en el comportamiento de rehidratación con la temperatura indicó que un aumento de 25 a 40ºC mejoraba la eficiencia con mínima pérdida de sólidos, siendo mayor al comienzo del proceso y poco significativa en condiciones cercanas a la saturación. Por encima de 60ºC la eficiencia disminuía debido al daño celular causado por calor. Experiencias realizadas con otras frutas como manzana, banana y tomate, han demostrado que un aumento de 25 a 40ºC provoca no sólo un aumento en la absorción de agua sino también la pérdida de sólidos de los tejidos (Krokida y Marinos-Kouris, 2003). Estudios realizados con brócoli (Femenia y col., 2000) también mostraron para un intervalo de temperaturas de rehidratación entre 20-80ºC, una mayor capacidad de rehidratación a temperaturas bajas. Estos autores atribuyeron esto a la degradación química inducida por calor de las pectinas de las paredes celulares, que influye en la capacidad de absorción y de retención de agua por parte del tejido celular.

Con el objeto de visualizar las distintas posibilidades de aplicación de los productos obtenidos según el grado de rehidratación y el tiempo requerido, se representó en la **Figura IV.1-13** el índice CR (capacidad de rehidratación) de las distintas muestras a tres tiempos seleccionados (5 min, 1h y final) tanto a 25°C (a) como a 80°C (b). Este coeficiente es un indicador del grado de recuperación de peso respecto del producto seco. Cabe aclarar que este cálculo supone que el aumento de peso responde sólo a la ganancia de agua, cuando en realidad es una diferencia entre el agua ganada y los sólidos perdidos por la muestra. El valor final o de equilibrio corresponde a la máxima hidratación posible de la muestra inmediatamente antes de un deterioro visible de la estructura. Del ANOVA multifactor realizado sobre CR a 25°C se observó interacción significativa entre los 3 factores "Método de deshidratación", "Pretratamiento" "Tiempo de rehidratación".

A los 5 min de rehidratación a 25°C no se observaron diferencias significativas entre las muestras, presentando todavía capacidad de captar agua. Luego de 1 h de rehidratación sólo las muestras escaldadas (SE y LE) y las liofilizadas control, alcanzaron valores más cercanos a la máxima capacidad de rehidratación. En particular las muestras SIS, no mostraron un aumento importante en la capacidad de captar agua

luego de 1 h, estando todavía lejos de alcanzar el valor del equilibrio, punto en el que no se observaron grandes diferencias entre las diferentes muestras.

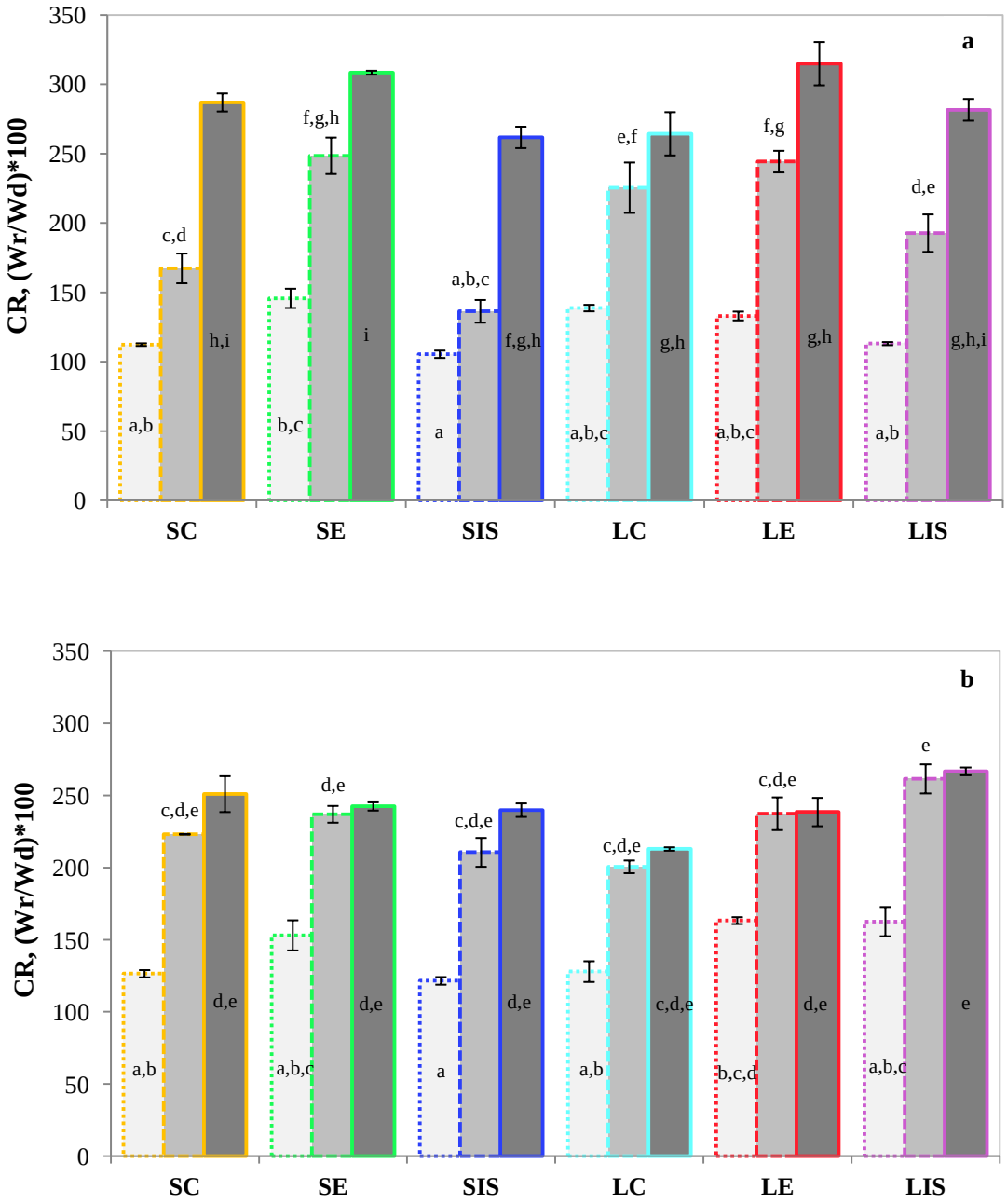


**Figura IV-1.13** CR a 5min (□), 1h (▒) y al final (■) de la rehidratación a 25°C (a) y a 80°C (b) de cerezas deshidratadas en mitades (secadas en corriente de aire: S o liofilizadas: L) con diferentes pretratamientos (control: C, escaldado: E, infusión seca: IS). Las medias con la misma letra no presentan diferencias significativas ($p < 0,05$). La barra de error representa el desvío estándar de la media.

Los resultados a 25°C muestran entonces que para aquellas aplicaciones en las que se requieran frutas de alta humedad y de fácil rehidratación, podrían seleccionarse las frutas con escaldado o las liofilizadas control, mientras que la cerezas SIS podrían utilizarse en aquellas aplicaciones en las que se necesite conservar las características del producto deshidratado. A 80 °C luego de los 5 min las muestras todavía conservan la capacidad de absorber agua y bastaría con 1 h para rehidratar todas las muestras hasta su máxima capacidad, si diferencias significativas entre las muestras.

Las muestras presentaron el mismo comportamiento a 25°C y a 80°C a los 5 minutos, excepto las cerezas LE y LIS que presentaron una mayor CR a la mayor temperatura. En aquellas aplicaciones en las que interese una muy rápida rehidratación, las cerezas LE y las LIS serían las más adecuadas en un medio a elevada temperatura.

### IV.1.5 **Integración de resultados**

Se llevó a cabo un análisis de componentes principales para detectar patrones entre las variables y las muestras analizadas (**Figura IV.1-14**). El ACP reúne la información de las 34 variables medidas y las resume en dos nuevas variables, no correlacionadas denominadas "componentes principales" (CP1 y CP2). El CP1 permitió explicar el 42,8% del total de la varianza mientras que el CP2 permitió explicar el 34,5%, por lo tanto el ACP representaría el 77,3% de la variabilidad total de este sistema. La distribución de las muestras en el plano CP1 vs CP2 permite asociar muestras que presentaron comportamientos similares frente a las variables de peso para los componentes principales. Dichas relaciones se obtuvieron estadísticamente mediante un análisis de clusters (**Figura IV.1-15**), y se utilizaron para indicar las figuras elipsoidales sobre el diagrama de ACP. En la **Figura IV.1-14** puede apreciarse en forma descriptiva el efecto de los pretratamientos y los métodos de deshidratación sobre todas las variables estudiadas. Todas las muestras liofilizadas se encuentran en la mitad superior del diagrama de ACP, mientras que la posición de las secadas en corriente de aire fue distinta según el pretratamiento aplicado.

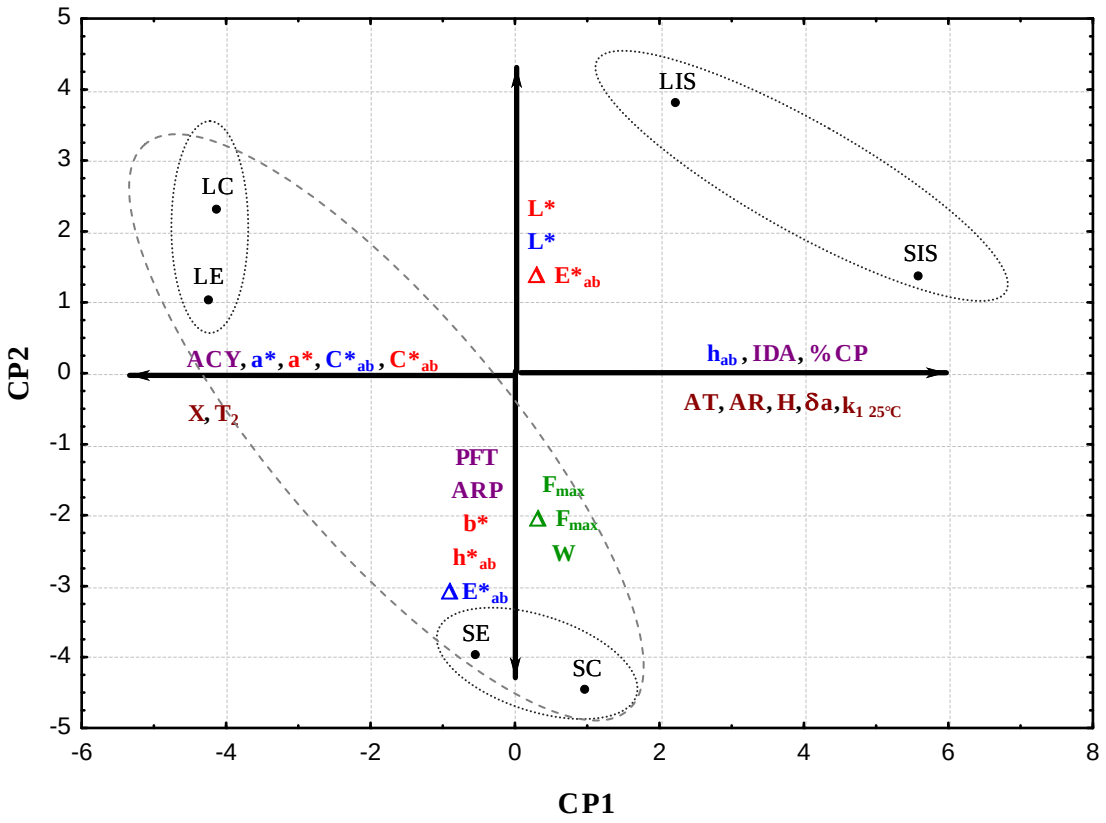


**Figura IV.1-14** Análisis de componentes principales (ACP) para cerezas deshidratadas con diferentes pretratamientos. Coordenadas de color en rojo corresponden a las medidas sobre la piel, coordenadas de color en azul corresponden a las medidas sobre la pulpa.

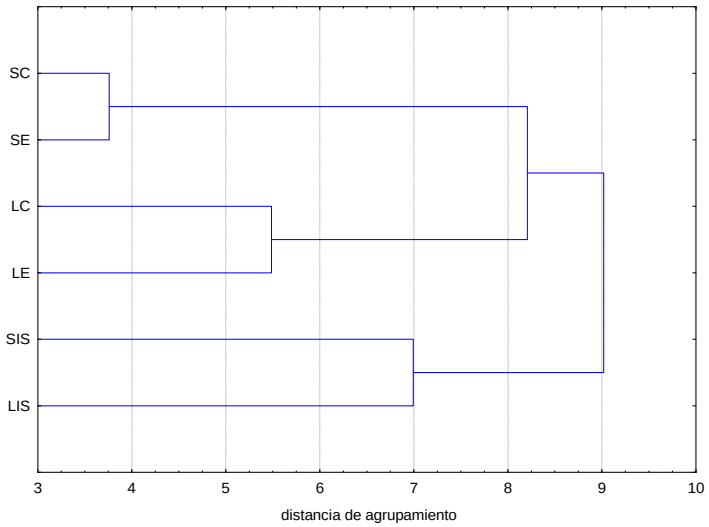


**Figura IV.1-15** Diagrama de árbol obtenido a partir de análisis de clusters para cerezas deshidratadas con diferentes pretratamientos.

Las cerezas SC y SE se presentaron en la mitad inferior del diagrama, mientras que las SIS en la mitad superior. Tanto para cerezas liofilizadas como secadas se observó una similitud de comportamiento entre las muestras escaldadas y control, indicado por las menores distancias de agrupamiento observadas en el diagrama de árbol (**Figura IV.1-15**), mientras que el pretratamiento IS produjo cambios de gran magnitud preponderantes sobre los efectos del método de deshidratación. Las cerezas IS se encuentran relativamente próximas entre sí y alejadas del resto de las muestras, ubicándose en el primer cuadrante del diagrama de ACP al que corresponden valores positivos para las variables del CP1 y del CP2. Todas las muestras que se encuentran en la mitad superior del diagrama de ACP presentaron una mayor luminosidad (en la piel y la pulpa**)** y un mayor cambio de color global en piel debido al efecto de la liofilización y del pretratamiento IS (ver **Figura IV.1-4**). La incorporación de azúcares (mayores valores de AT, AR, $\rho_a$) provocó el mayor $\Delta E^*_{ab}$ sobre la piel (SIS y LIS), conjuntamente con los mayores desplazamientos del ángulo de tono en la pulpa, lo cual correlacionó con valores mayores de IDA y CP% (ver **Tablas IV.1-2** y **IV.1-3**). Las muestras con este pretratamiento presentaron los mayores valores de higroscopicidad (**Figura IV.1-11**), a pesar que se correlacionó con mayores valores de $k_{1\ 25°C}$ lo que implica una menor velocidad de captación inicial de agua ($1/k_1$) durante la rehidratación a 25°C (**Tabla IV.1-6**). Por otro lado, las cerezas LC y LE, se ubicaron del lado izquierdo de la mitad superior en la zona que corresponde a los mayores valores de a* medidos sobre piel y pulpa, y mayor saturación de color ($C^*_{ab)}$ en ambos lados de la cerezas. Todas estas coordenadas de color se correlacionaron con el contenido de antocianinas monoméricas (ver **Tablas IV.1-2** y **IV.1-3**). Adicionalmente estas muestras liofilizadas presentaron un mayor contenido de agua y por consiguiente una mayor movilidad molecular (**Figura IV.1-1** y **Figura IV.1-9**).

Las cerezas SE y SC se presentaron desplazadas a la mitad inferior del diagrama de ACP, donde se corresponden con los mayores valores de las coordenadas de color b* medidas sobre la piel, y los mayores desplazamientos del ángulo de tono de la piel. Además, estas muestras mostraron los mayores valores de $\Delta E^*_{ab}$ medidos sobre la pulpa (**Tabla IV.1-2**). La función $\Delta E^*_{ab}$ medida sobre la pulpa podría ser un indicador del fenómeno de pardeamiento en este tipo de muestras. Agudelo-Laverde y col. (2011) han utilizado la función "cambio de color global" para la determinación de

pardeamiento en frutas como melón y pera liofilizadas. En las cerezas del presente estudio, dicha variable se correlacionó negativamente con la luminosidad de la pulpa (r = -0,94) y con la luminosidad de la piel (r = -0,98), así como con la variable b* medida sobre la piel (r= 0,83). Adicionalmente, correlacionó positivamente con el poder antirradicalario (r = 0,92). Como se mencionó en la secciones IV.1.3.1., IV.1.3.2. y IV.1.2.2. a pesar de que el uso de altas temperaturas resultó en detrimento del color y de la conservación de los pigmentos antociánicos, estas muestras secadas en corriente de aire mostraron una mayor capacidad de atrapar los radicales libres (**Figura IV.1-3**). A su vez estas muestras presentaron los mayores registros de firmeza y deformación, lo que implica una mayor dureza de los materiales, sobre todo las muestras SC.

Se puede entonces afirmar que mediante la aplicación de pretratamientos combinados con secado y liofilización se obtuvieron productos de diferentes propiedades fisicoquímicas, lo que permite asociarlos con diferentes aplicaciones.

### IV.1.6. **Conclusiones**

- Si se pretende obtener frutas deshidratadas que puedan consumirse directamente como snack, la tecnología más adecuada es la combinación de liofilización con escaldado previo, dado que permite obtener productos que presentan una mayor preservación del color. Adicionalmente se conservan los pigmentos antociánicos y los compuestos fenólicos de la fruta fresca. Otra ventaja de este tipo de productos es su baja higroscopicidad, facilitando su almacenamiento.

- La aplicación de tecnologías combinadas de escaldado y secado convectivo permitió obtener productos deshidratados de elevado contenido de polifenoles y alto poder antirradicalario, revalorizando un método tradicional de fácil implementación y menor costo.

- Si bien el pretratamiento de infusión seca produjo una disminución de los compuestos bioactivos y cambios significativos en el color, su combinación con secado podría ser interesante para la generación de golosinas más saludables

para niños, en reemplazo de caramelos u otros productos de escaso valor nutricional. Por otro lado desde el punto de vista de la estabilidad, estas muestras presentaron mejores características físicas (menor contenido de agua y menor movilidad molecular) lo que implica una mayor resistencia a los cambios físicos deteriorativos.

- Las cerezas secadas en corriente de aire con pretratamiento de infusión se presentan como productos apropiados para desarrollar un mix de cereales y frutos rojos dado que 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, las muestras liofilizadas con escaldado previo serían las más adecuadas.

## IV.2. **PARTE 2: POLVOS DE ZARZAMORA**

El color es uno de los atributos de calidad más importantes que influyen sobre la aceptación por parte de los consumidores de un determinado alimento, ya que tiene un gran impacto sobre la primera impresión de la calidad del mismo. En la industria alimenticia se emplean mayoritariamente colorantes rojos sintéticos (Rojo 40, Rojo 3). El colorante Rojo 40 (rojo Allura) es cuestionado por causar alergias e hiperactividad en niños y el Rojo 3 (eritrosina), a pesar de que ha sido reconocido como carcinogénico por la FDA (1990), sigue empleándose en productos como cerezas al Maraschino (Kobylewski y Jacobson, 2010). El rol de las antocianinas como agentes colorantes de alimentos ha adquirido relevancia en la actualidad debido al creciente interés en el reemplazo de aditivos artificiales por naturales. El uso de pigmentos naturales como las antocianinas requiere el conocimiento de la estructura química y la estabilidad, con el fin de adaptarlos a las condiciones de uso durante la elaboración, el envasado y la distribución (Mateus y Freitas, 2009; MacDougall, 2002). En particular, la utilización de antocianinas en alimentos se encuentra limitada por su susceptibilidad a diversos factores químicos y físicos (Harborne, 1994). Por lo tanto, es necesario evaluar la estabilidad de estos pigmentos durante el almacenamiento, teniendo en cuenta las condiciones de temperatura, oxígeno y luz (Francis, 1989; Bakowska y col., 2003).

Se han propuesto distintas formas para mejorar la estabilidad de los compuestos bioactivos, entre ellos los pigmentos antociánicos, entre las que se encuentran las técnicas de encapsulación. A través de la encapsulación se consigue que un ingrediente sensible pueda ser empaquetado con una matriz protectora (Bakowska-Barczak y Kolodziejczyk, 2011). Entre estas técnicas, el secado por aspersión es la más frecuentemente usada para encapsular pigmentos y jugos de frutas. Se han utilizado como fuente de pigmento jugos de frutas secados por aspersión de granada (Youssefi y col., 2009), mora (*morus nigra*) o fruto del árbol morera (Fazaeli y col., 2012), açai (*Euterpe oleraceae* Mart.), fruto nativo del amazonas (Tonon y col., 2008), casis o grosella negra (Bakowska-Barczak y Kolodziejczyk, 2011), bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc), berry nativa de china (Fang y Bhandari, 2011) y frambuesa (Anekella y Orsat, 2013). En otros trabajos de microencapsulación mediante secado por aspersión se utilizaron extractos de antocianinas obtenidos a partir de diferentes órganos vegetales

tales como el kokum (*Garcinia indica* Choisy), la fruta nativa de la india (Nayak y Rastogi, 2010), la zanahoria púrpura (Ersus y Yurdagel, 2007), o el agracejo (*Berberis vulgaris*), fruto del arbusto ornamental con el mismo nombre (Mahdavi y col., 2012). Otra de las técnicas muy utilizadas es la liofilización, que es también un método eficiente, especialmente útil para agentes activos sensibles a la temperatura como las antocianinas (Shahidi y Han, 1993; DeZarn, 1995; Mahdavi y col., 2014). Selim y col. (2008) liofilizaron extractos obtenidos a partir de cálices de flores de Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*), y Jafari y col. (2016) emplearon los pigmentos extraídos de los pétalos de la flor del azafrán.

Si bien aproximadamente el 80-90% de los encapsulados se obtienen por secado por aspersión, se han reportado algunas desventajas de esta técnica, tales como que no resulta adecuada para materiales termosensibles, que produce microcápsulas no uniformes, que existen limitaciones en cuanto a la elección del material encapsulante (baja viscosidad a concentraciones relativamente elevadas), y que produce polvos finos que necesitan posterior procesamiento (Bonaui y col., 1996; Gharsallaoui y col., 2007; Cal y Solloub, 2010; Mahdavi y col., 2014). Un aspecto muy importante a tener en cuenta es la elección de los componentes de la matriz protectora para obtener polvos estables en estado vítreo. La maltodextrina (MD) es una de la matrices más utilizadas, por su bajo costo (Kenyon, 1995; Rodríguez-Hernández y col., 2005) y porque provee buena estabilidad física a los polvos debido a su alta temperatura de transición vítrea (Beristain y col., 2002; Bhandari y Hartel, 2005). Ferrari y col. (2012) realizaron la encapsulación de pulpa de mora mediante secado por aspersión y analizaron el efecto del uso de diferentes concentraciones de maltodextrina DE 20 (5-25%) como matriz protectora, y diferentes temperaturas del aire de entrada (140°C y 180°C). Estos autores encontraron que las condiciones de procesamiento óptimas fueron una temperatura del aire de entrada de 140-150°C y una concentración de MD de 5 a 7%. Por otro lado, Bhandari y col. (1993) obtuvieron polvos mediante secado por aspersión de diferentes jugos de berries concentrados utilizando MD como matriz encapsulante. De acuerdo con sus experimentos, se obtuvieron los mejores resultados para una relación jugo-MD 65/35 para grosella negra y 55/45 para frambuesa. Muchas veces, en las formulaciones comerciales donde se aplica secado por aspersión se incluyen disacáridos, principalmente sacarosa, para mejorar la retención del flavor (Menting y col. 1970;

Thijssen, 1971). El disacárido trehalosa es una alternativa interesante a la sacarosa para aplicar en el secado de jugos frutales debido a que presenta una $T_g$ mayor. Komes y col. (2003; 2005) observaron una mejora en la retención del aroma en purés deshidratados de frutillas y damascos en presencia de trehalosa en comparación con sacarosa. Por otro lado, Galmarini y col. (2009) observaron mejores propiedades sensoriales cuando se deshidrataba puré de frutillas con la adición de trehalosa en lugar de sacarosa y maltodextrina.

Además del efecto particular de la matriz protectora, la estabilidad de los polvos obtenidos va a depender en gran medida del comportamiento de sorción de agua, de la transición vítrea y de la movilidad molecular del agua y de los sólidos.

### IV.2.1. **Propiedades de la zarzamora congelada**

La **Tabla IV.2-1** presenta la caracterización fisicoquímica de las zarzamoras variedad Black Satin congeladas que se usaron como materia prima en el presente trabajo. En una revisión bibliográfica realizada por Kaume y col. (2012) sobre 15 publicaciones sobre zarzamora, se reportó un contenido fenólico total que va desde 114 a 1056 mg AGE/100 g de fruta fresca, remarcando que además de los factores genéticos que diferencian a las distintas variedades, se deben tener en cuenta los diferentes grados de madurez del fruto. El valor obtenido para la zarzamora Black Satin congelada cae dentro del rango presentado por dichos autores. Según Wang y Lin (2000), en un estudio realizado sobre tres variedades de zarzamora, el contenido de polifenoles decrece significativamente cuando pasa de verde a estadios maduros de consumo. Asimismo, numerosos estudios sobre diferentes variedades mostraron que el contenido de antocianinas monoméricas (ACY) puede variar desde 31 a 326 mg Cyd-3-glu por cada 100 g de fruta fresca (Torre y Barritt, 1977; Mazza y Miniati, 1993; González y Begoña de Ancos, 2003; Cho y col., 2004; Fan-Chiang y Wrolstad, 2005). Los resultados obtenidos en el presente estudio caen en dicho rango. La gran variabilidad en el contenido de antocianinas en las zarzamoras puede explicarse por las diferencias entre varietales, las condiciones medioambientales, el sitio del cultivo, el grado de madurez y el procesamiento (Beattie y col., 2005).

En cuanto a la acidez titulable y el contenido de los sólidos totales solubles, los valores obtenidos en el presente trabajo se encuentran dentro de los rangos reportados por Fan-Chiang y Wrolstad (2010), en su trabajo sobre 52 muestras de zarzamoras cuyo objetivo fue desarrollar una base de datos composicional para evaluar autenticidad y calidad. Los valores de ácidos orgánicos no volátiles reportados por estos autores fueron de 280 mg/100 g de fruta fresca de ácido málico, 293 mg/100 g de fruta fresca de ácido lactoisocítrico, 599 mg/100 g de fruta fresca de ácido isocítrico y 572 mg/100 g de fruta fresca de ácido cítrico. Además identificaron trazas de ácidos shikímico, fumárico y succínico. Todos estos ácidos orgánicos en las zarzamoras resultan importantes para la estabilización de la antocianinas y el ácido ascórbico (Talcott, 2007).

**Tabla IV.2-1** Propiedades fisicoquímicas de zarzamoras congeladas variedad Black Satin.

| Propiedades fisicoquímicas | Media ± D.E. |
|---|---|
| Contenido de agua (g $H_2O$/100 g fruta fresca) | 83,5 ± 0,9 |
| Actividad acuosa ($a_w$ medida a 25°C) | 0,984 ± 0,001 |
| pH | 3,03 ± 0,03 |
| Acidez total (g ácido cítrico/100 g fruta fresca ) | 1,88 ± 0,03 |
| Sólidos solubles totales (ºBrix) | 9,06 ± 0,06 |
| Cenizas (%) | 0,43 ± 0,07 |
| Azúcares totales (g glucosa/100 g fruta fresca) | 7,5 ± 0,5 |
| Azúcares reductores (g glucosa/100 g fruta fresca) | 3,6 ± 0,8 |
| Antocianinas monoméricas (mg Cyd-3-glu/100 g fruta fresca) | 124 ± 12 |
| Polifenoles totales (mg AGE/100 g fruta fresca) | 153 ± 7 |
| Variables de color: | |
| L* | 7,5 ± 0,4 |
| a* | 6,02 ± 0,01 |
| b* | 2,16 ± 0,14 |
| Croma, ($C^*_{ab}$) | 6,4 ± 0,3 |
| Ángulo de tono, ($h_{ab}$) | 20 ± 1 |

En cuanto al color de la zarzamora, todos los valores cromáticos obtenidos, excepto la luminosidad, caen en el rango descripto por Turemis y col. (2003), en su

trabajo de caracterización de nueve genotipos diferentes de zarzamora, donde a* (3,7-7,4); b* (1,3-3,4), croma (4,0-8,1) y el ángulo de tono (16,7-24,8). Los autores mencionan un rango de variación de L* algo superior que va desde 10,5- a 14,5. Dicha diferencia podría residir simplemente en que dicho rango no contiene a la variedad Black Satin.

### IV.2.2. **Color y propiedades funcionales de los polvos**

En esta sección se presentan los estudios realizados para evaluar el color y la retención de compuestos bioactivos del jugo de zarzamora luego de la aplicación de los procesos de liofilización (L) y secado por aspersión (S) y el uso de dos matrices sólidas protectoras: maltodextrina (MD) y una mezcla de trehalosa-maltodextrina (TMD). Después de algunos ensayos preliminares, la relación seleccionada de jugo de zarzamora: matriz sólida fue de 60:40 para la formulación de alimentación al secado por aspersión. Con el objetivo de desarrollar un producto con mayor concentración de jugo y, debido a que el proceso de liofilización permite disminuir el contenido de matriz encapsulante, se utilizó en este caso una formulación con menor proporción de matriz sólida (80:20).

En la **Tabla IV.2-2** se muestran los parámetros de color de los dos polvos obtenidos. Los polvos S mostraron valores de luminosidad más altos que los polvos L, lo cual puede explicarse debido a que ambas matrices (maltodextrina y trehalosa) son de color blanco en el estado seco y que los polvos obtenidos por secado por aspersión tienen una mayor proporción de matriz encapsulante. Por otro lado, y comparando una formulación específica en cuanto al uso de la misma matriz, puede observarse que el método de secado no afectó a la coordenada cromática a*, mientras que los valores de b* resultaron significativamente mayores para los polvos liofilizados.

Estos cambios cromáticos condujeron a distintas tonalidades de los polvos L y S, mientras que la saturación del color ($C^*_{ab}$) se mantuvo similar considerando la misma formulación. En los polvos obtenidos mediante secado por aspersión, el ángulo de tono ($h_{ab}$) fue levemente superior pero mostrando una diferencia significativa con el empleo de trehalosa en la formulación.

**Tabla IV.2-2** Parámetros de color superficial de polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (L) y secado por aspersión (S).

| Método de deshidratación | Matriz | L* | a* | b* | $C^*_{ab}$ | $h_{ab}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| L | MD | 53 ± 2[a] | 25,0 ± 1,4[a] | 6,4 ± 0,5[a] | 25,8 ± 1,5[a] | 14,3 ± 0,4[a] |
| L | TMD | 53 ± 2[a] | 27,1 ± 1,9[b] | 6,6 ± 0,9[a] | 28 ± 2[b] | 13,7 ± 1,2[a] |
| S | MD | 68,2 ± 0,7[b] | 24,5 ± 0,6[a] | 3,01 ± 0,14[c] | 24,7 ± 0,6[a] | 7,0 ± 0,3[c] |
| S | TMD | 68,9 ± 0,6[b] | 27,0 ± 0,5[b] | 3,73 ± 0,17[b] | 27,3 ± 0,6[b] | 7,8 ± 0,2[b] |

En cada columna, las medias con diferente superíndice son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

La presencia de trehalosa en los polvos condujo a valores ligeramente mayores de a* y b* en ambos métodos de secado, con un aumento visible en la saturación del color. A pesar de que ambas matrices son blancas en forma seca, es probable que la trehalosa presente una matriz más translúcida, lo cual permita que el color natural de la fruta se encuentre más expuesto. Duangmal y col. (2008), en su trabajo sobre evaluación del color de extracto liofilizado de antocianinas obtenido a partir de rosa de Jamaica utilizando maltodextrina y trehalosa como estabilizadores, también mostraron pequeños incrementos en los valores de a* y b* con la adición de trehalosa, produciendo un aumento de los valores de saturación.

Tal como puede apreciarse en la **Figura IV.2-1**, las principales diferencias en el color de polvos obtenidos por los dos métodos de deshidratación se deben a las variaciones de tono y luminosidad debidas esencialmente a la diferencia en las cantidades de matriz encapsulante utilizada. Ferrari y col. (2012) evaluaron el efecto de la concentración de maltodextrina DE 20 (5-25%) y de la temperatura del aire de entrada (140ºC y 180ºC) sobre las características físicoquímicas de polvo zarzamora obtenido mediante secado por aspersión, informando los siguientes parámetros de color: L*= 37,4 y $h^*_{ab}$= 5,69 en el polvo obtenido a 174ºC. En comparación, el polvo SMD analizado en este trabajo presentó valores de L* superiores debido a una mayor concentración de la matriz y un ángulo de tono ligeramente superior. Estos autores afirmaron que la concentración de maltodextrina fue la variable que más afectó el ángulo de tono, disminuyendo los valores a medida que aumentaba la concentración del encapsulante y potenciando el color púrpura de los polvos de zarzamora. En

concordancia con estos resultados, en el presente trabajo el ángulo de tono de los polvos obtenidos por liofilización LMD (20% de MD) fue marcadamente superior a los valores de los polvos obtenidos mediante secado por aspersión SMD, en los que la concentración de maltodextrina se encuentra en una mayor proporción.

**Figura IV.2-1**. Polvos de zarzamora L con matrices MD (a) y TMD (b) y polvos S con matrices MD (c) y TMD (d).

La **Tabla IV.2-3** muestra el contenido de antocianinas monoméricas (ACY), el contenido polifenoles totales (PFT) y la actividad antirradicalaria (ARA%) de los compuestos bioactivos presentes en los diferentes polvos.

Los polvos obtenidos por liofilización mostraron valores mucho más altos de los tres parámetros estudiados en comparación con los polvos obtenidos por secado por

aspersión, debido (en gran parte) a la mayor proporción de jugo en los polvos liofilizados. Por otro lado, la exposición a altas temperaturas que se produce en el proceso de secado por aspersión puede haber causado una pérdida importante de compuestos bioactivos.

**Tabla IV.2-3** Contenido de antocianinas monoméricas (ACY), polifenoles totales (PFT) y actividad antirradicalaria (ARA%) de polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (L) y secado por aspersión (S).

| **Método de deshidratación** | **Matriz** | **ACY** (mg Cyd-3-glu/100 g m.s.) | **PFT** (mg AGE/100 g m.s.) | **ARA%** (ARA, 100 g m.s.) |
|---|---|---|---|---|
| L | MD | 162 ± 5 [b] | 657 ± 23 [b] | 78 ± 7 [b] |
| L | TMD | 112 ± 3 [a] | 493 ± 46 [a] | 63 ± 3 [a] |
| S | MD | 70 ± 3 [b] | 340 ± 39 [a] | 38,4 ± 1,5 [b] |
| S | TMD | 61 ± 2 [a] | 294 ± 43 [a] | 33,3 ± 0,7 [a] |

En cada columna, las medias (para el mismo método de deshidratación) con diferente superíndice son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Dai y col. (2009) investigaron el efecto del solvente de extracción con diferentes proporciones agua-etanol sobre las propiedades de una serie de extractos preparados sobre puré de zarzamoras variedad Black Satin. Estos autores observaron que en medio acuoso se ven favorecidas las reacciones de asociación de antocianinas monoméricas y polifenoles (fenómeno de copigmentación), lo cual incrementa la estabilidad del color del pigmento. Esto se evidenció por el incremento del color polimérico, a expensas de una disminución en el contenido de antocianinas monoméricas, y en el contenido de polifenoles totales, y su consiguiente actividad antirradicalaria. Por otro lado, Kopjar y col. (2012) observaron un aumento en el efecto de copigmentación en jugos de zarzamora tras la adición de glucosa o trehalosa. Adicionalmente, Sari y col. (2012), en su trabajo sobre bebidas modelo a base de antocianinas nativas y copigmentadas a partir de jambolan o ciruela de Java (*Syzygium cumini*), observaron un incremento en el croma de las bebidas formuladas a base de antocianinas copigmentadas, observando un color

más intenso y saturado en comparación con el color en las bebida modelo de antocianina natural. En el presente trabajo se observó que al utilizar trehalosa en la formulación, los polvos presentaron una mayor saturación del color, así como también una disminución de ACY, PFT y ARA%, lo que podría estar indicando que el fenómeno de copigmentación haya tenido lugar. Posiblemente durante la formulación del jugo de alimentación se hayan dado las condiciones óptimas para que tenga lugar este fenómeno, como la presencia de un medio acuoso, un pH = 3,03 ± 0,03, una alta concentración de antocianinas monoméricas (548 mg/l) y la adición de trehalosa (Dai y col., 2009; Brouillard y Dangles, 1994; Mazza y Miniati, 1993; Boulton, 2001; Kopjar y col., 2012). Duangmal y col. (2008) en un trabajo de evaluación del color de extractos de rosa de Jamaica obtenidos por liofilización, concluyeron que la maltodextrina proporcionó una mayor estabilidad que la trehalosa, retardando la degradación de las antocianinas en el polvo liofilizado. Sin embargo, al analizar el color de los productos, se puede observar una mayor saturación del color en los polvos con trehalosa en su formulación, los cuales a su vez se diferenciaron según la concentración presente mostrando un incremento en el croma a mayor proporción de azúcar en el polvo. Este comportamiento también sería indicativo del fenómeno de copigmentación por lo cual aumenta el color polimérico en detrimento del contenido de antocianinas monoméricas. Los autores informaron una menor estabilidad de las antocianinas con el aumento de las concentraciones de trehalosa, atribuyendo este comportamiento a la mayor higroscopicidad del producto con este disacárido en comparación a la maltodextrina que posee una mayor habilidad para reducir la movilidad de los reactivos. Chandra y col. (1993) también observaron que el agregado de dextrinas mejoraba la estabilidad de los pigmentos antociánicos extraídos de guindas, atribuyendo esto a que el catión flavilio de las antocianinas podría estar protegido por una acción acomplejante por parte de las dextrinas que impiden de este modo su transformación en otras formas menos estables.

### IV.2.3 **Propiedades físicas de los polvos**

En esta sección se analizaron algunas propiedades físicas de los polvos de zarzamora obtenidos, tanto por liofilización (L) como por secado por aspersión (S),

relacionadas con la estabilidad de los mismos durante el almacenamiento. Al igual que en otros jugos de fruta, las zarzamoras contienen azúcares (**Tabla IV.2-1**) y varios ácidos orgánicos (Kaume y col., 2012; Fan-Chiang y Wrolstad, 2010) que contribuyen a obtener polvos con tendencia a la pegajosidad durante y luego del secado por aspersión (Adhikari y col., 2003; Bhandari y Howes, 2005). Por esta razón se incorporó por un lado maltodextrina (MD) como matriz sólida en la formulación debido a que su presencia, por ser una macromolécula de alto peso molecular, permite aumentar la temperatura de transición vítrea ($T_g$) del producto y, por lo tanto, proporcionar una buena estabilidad al producto y un mayor rendimiento del proceso (Bhandari y col., 1997; Goula y Adamopoulos, 2003). Además, se incorporó trehalosa a la matriz de soporte, para evaluar el efecto de este azúcar en la retención de compuestos bioactivos, las características de apariencia y la estabilidad física de los polvos.

En la **Tabla IV.2-4** se muestran algunas propiedades físicas, entre las cuales puede observarse el contenido de agua y la actividad de agua ($a_w$) de los diferentes polvos, medidos después de cada proceso de deshidratación. Los polvos obtenidos por secado por aspersión presentaron contenidos de agua más bajos que los liofilizados, lo que podría estar relacionado tanto con la diferencia de proporciones de matriz sólida en la formulación así como también con las características del propio proceso. Las altas temperaturas utilizadas durante el secado por aspersión pueden implicar una mayor cantidad de agua evaporada. Por el contrario, no se encontró un efecto de los componentes de la matriz sobre el contenido de agua, es decir que los polvos obtenidos por ambos procesos de deshidratación presentaron el mismo contenido de agua al aplicar indistintamente MD o la mezcla TMD. Todos los jugos presentaron actividades de agua similares y muy bajas (0,16-0,19), y una alta solubilidad (superior al 98,6 %). Esto se puede atribuir al hecho de que tanto la trehalosa como la maltodextrina tienen una alta solubilidad en agua (Cano-Chauca y col., 2005; Goula y Adamopoulos, 2010). Los valores de densidad aparente obtenidos se encuentran dentro del rango de valores informados de polvos de mora (fruto de la morera) por Fazzaeli y col. (2012). Estos y otros autores (Goula y Adamopoulos, 2010) observaron una relación inversa entre la densidad aparente y la solubilidad (a mayor $\delta_a$, menor solubilidad). En los polvos del presente trabajo se han observado valores de solubilidad cercanos al 100% en todos los casos sin diferencias significativas. Solo se observó una menor densidad aparente en el

polvo STMD que en el resto de los polvos. Por otro lado, Fazaeli y col. (2012) observaron una disminución de la densidad aparente con el aumento de la concentración de matriz sólida en polvos de mora obtenidos por encapsulación con MD mediante secado por aspersión, atribuyendo esto al hecho de que la MD reduce la adherencia de las partículas y también provoca un aumento en el volumen de aire atrapado en las mismas, por ser la MD un material formador de piel.

**Tabla IV.2-4** Algunas propiedades físicas de los polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (L) y secado por aspersión (S).

| **Método de deshidratación** | **Matriz** | **Contenido de agua** (%, m.s.) | **$a_w$** | **Solubilidad** (%) | **$\delta_a$** (g/ml) |
|---|---|---|---|---|---|
| L | MD | $6{,}11 \pm 0{,}15^{a}$ | $0{,}19 \pm 0{,}04^{a}$ | $99{,}8 \pm 1{,}0^{a}$ | $0{,}45 \pm 0{,}02^{b}$ |
| L | TMD | $6{,}05 \pm 0{,}04^{a}$ | $0{,}19 \pm 0{,}02^{a}$ | $99{,}5 \pm 1{,}1^{a}$ | $0{,}459 \pm 0{,}005^{b}$ |
| S | MD | $3{,}7 \pm 0{,}3^{b}$ | $0{,}163 \pm 0{,}009^{a}$ | $98{,}63 \pm 0{,}18^{a}$ | $0{,}43 \pm 0{,}03^{b}$ |
| S | TMD | $3{,}460 \pm 0{,}007^{b}$ | $0{,}19 \pm 0{,}02^{a}$ | $100{,}0 \pm 0{,}5^{a}$ | $0{,}34 \pm 0{,}01^{a}$ |

En cada columna, las medias con diferente superíndice son significativamente diferentes ($p < 0{,}05$).

La **Figura IV.2-3** muestra la morfología del taco obtenido luego de la liofilización del jugo de zarzamora con matriz MD (**a**) y con matriz TMD (**b**). Una vez pulverizados los tacos, se obtuvieron polvos que se observan en las figuras **c - f**. Mediante la observación de las micrografías **a** y **b** de la **Figura IV.2-3** se puede apreciar que ambos tacos muestran los poros o huecos que alojaban el agua antes de la sublimación, rodeados por paredes del material encapsulado.

Tal como se indica a través de flechas, los espesores y la microestructura de las paredes difieren según la matriz utilizada. Palzer y col. (2012) afirmaron que durante la liofilización, las condiciones del proceso de congelación resultan determinantes sobre el tamaño de los cristales generados, y esto, a su vez condiciona la distribución de tamaño de poros en el producto final. Considerando que las condiciones del proceso de congelación fueron las mismas para ambos jugos, la composición de la matriz sólida resultaría, en este caso, la única explicación a las diferencias estructurales encontradas.

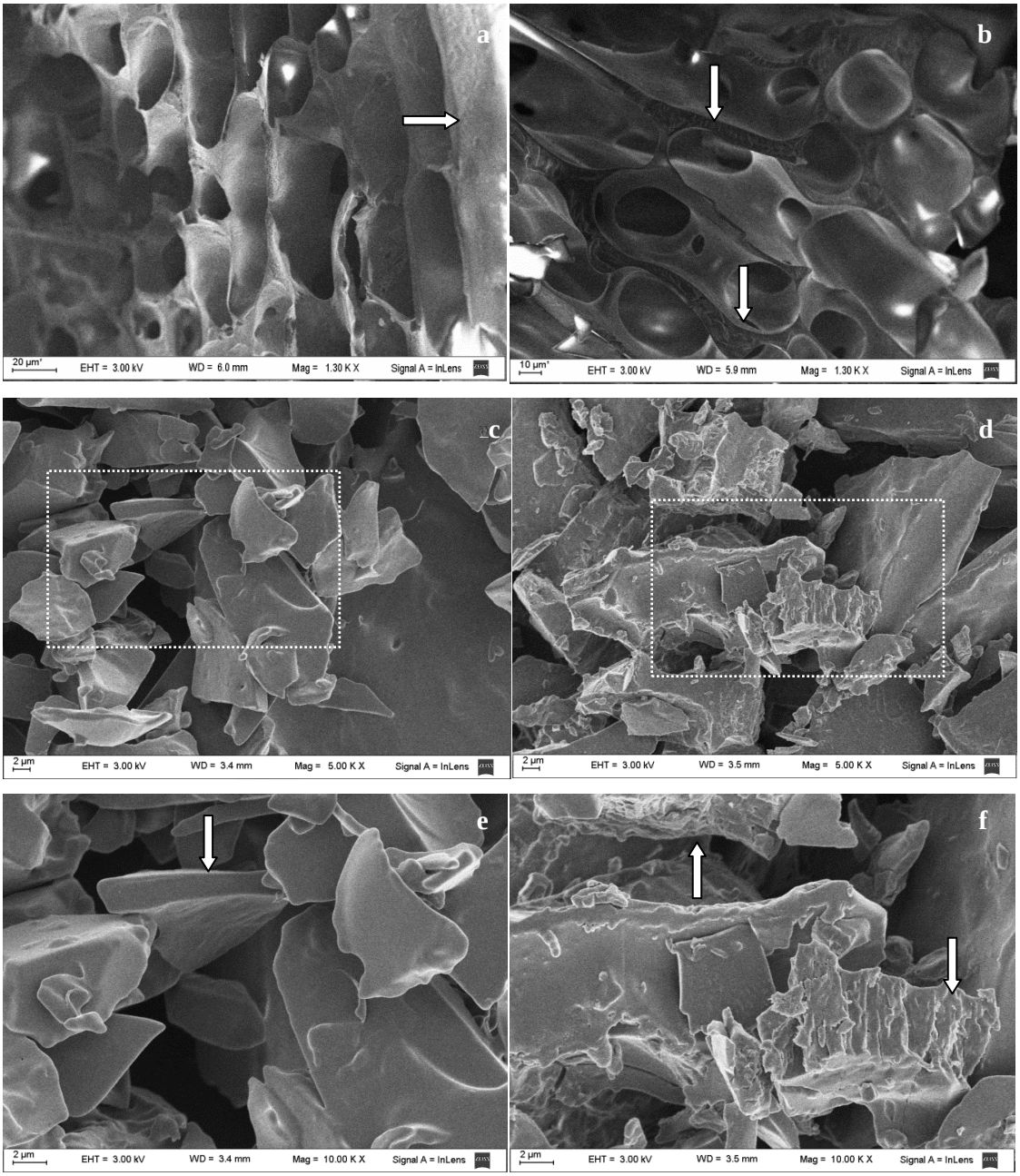


**Figura IV.2-3** Morfología de los tacos de jugo de zarzamora liofilizados (L) con matriz MD a 1300X (a) y matriz TMD a 1300X (b), polvo LMD (taco pulverizado) a 5000X (c), polvo LTMD (taco pulverizado) a 5000X (d), las secciones indicadas en (c) y (d) corresponden a micrografías MEB ampliadas a 10000X en (e) LMD y (f) LTMD.

En ambos casos, el polvo obtenido consiste en pequeñas hojuelas de distintos tamaños creados por la molienda mecánica estandarizada de los tacos (**Figura IV.2-3 c** y **d**). Los dos polvos se diferenciaron en que las hojuelas de polvo LMD presentaron

cortes más limpios ante la ruptura de la estructura lo que pone en evidencia que la matriz resultó más compacta que las hojuelas de polvo LTMD, los cuales presentan más cantidad de trozos muy pequeños indicando mayor desgranamiento de la estructura.

En la **Figura IV.2-3 e** y **f** se observan las áreas indicadas en la **Figura IV.2-3 c** y **d**, respectivamente a 10000 aumentos. Las flechas muestran la diferencia en la apariencia de los cortes transversales a las paredes, siendo las de MD aunque de menor espesor, más compactas que las paredes formadas por la matriz TMD. Probablemente la incorporación de trehalosa actuó como núcleos de desorden impidiendo un empaquetamiento tridimensional más compacto u ordenado de la molécula lineal de MD. Esta diferencia microestructural no provocó cambios en otras propiedades físicas medidas y expresadas en la **Tabla IV.2-4**.

La **Figura IV.2-4** muestra la morfología externa de los polvos obtenidos mediante secado por aspersión (S) con matriz MD (**a** y **c**) y con matriz TMD (**b** y **d**). Como puede observarse en las micrografías **a** y **c** de la **Figura IV.2-4**, la presencia de maltodextrina (SMD) produjo partículas esféricas con un cierto grado de contracción o encogimiento, en comparación con las partículas esféricas de superficie más lisa de los polvos STMD (**Figura IV.2-4 b** y **d**). Por otro lado, la distribución de tamaño de partículas y el grado de adherencia entre partículas resultaron también diferentes según la matriz sólida utilizada en la formulación. En general las partículas con MD presentaron tamaños superiores a las partículas con TMD. La introducción de trehalosa en la formulación produjo una mayor atracción entre partículas, como puede apreciarse en la **Figura IV.2-4 d**, en la que las partículas muy pequeñas (< a 2 μm de diámetro) presentan una fuerte adhesión a la superficie de otras partículas. El fenómeno de adherencia (formación de puentes entre partículas) es el estadio inicial de apelmazamiento o caking, y ocurre como resultado de una deformación superficial de las partículas y el establecimiento de puntos de contacto sin un descenso medible en la porosidad del sistema (Aguilera y col., 1995). En la micrografía del polvo SMD a 15000 aumentos (**Figura IV.2-4 c**) se puede observar que aún las partículas más pequeñas (< 2 μm de diámetro) conservan sus límites bien delimitados, aún cuando se encuentran muy cercanas entre sí e incluso se haya producido cierta deformación superficial en el área de contacto entre las mismas. Esta característica de poca adherencia entre partículas estaría indicando la capacidad de fluir libremente de ese polvo. Por el contrario, en la

**Figura IV.2-4 d** del polvo STMD a 15000 aumentos, se muestra que las partículas adheridas poseen fronteras no bien definidas, evidenciándose puntos de contacto entre las mismas. Probablemente estos pequeños puentes incluso puedan desintegrarse bajo una agitación suave ya que el polvo STMD no presentó otros signos de apelmazamiento.

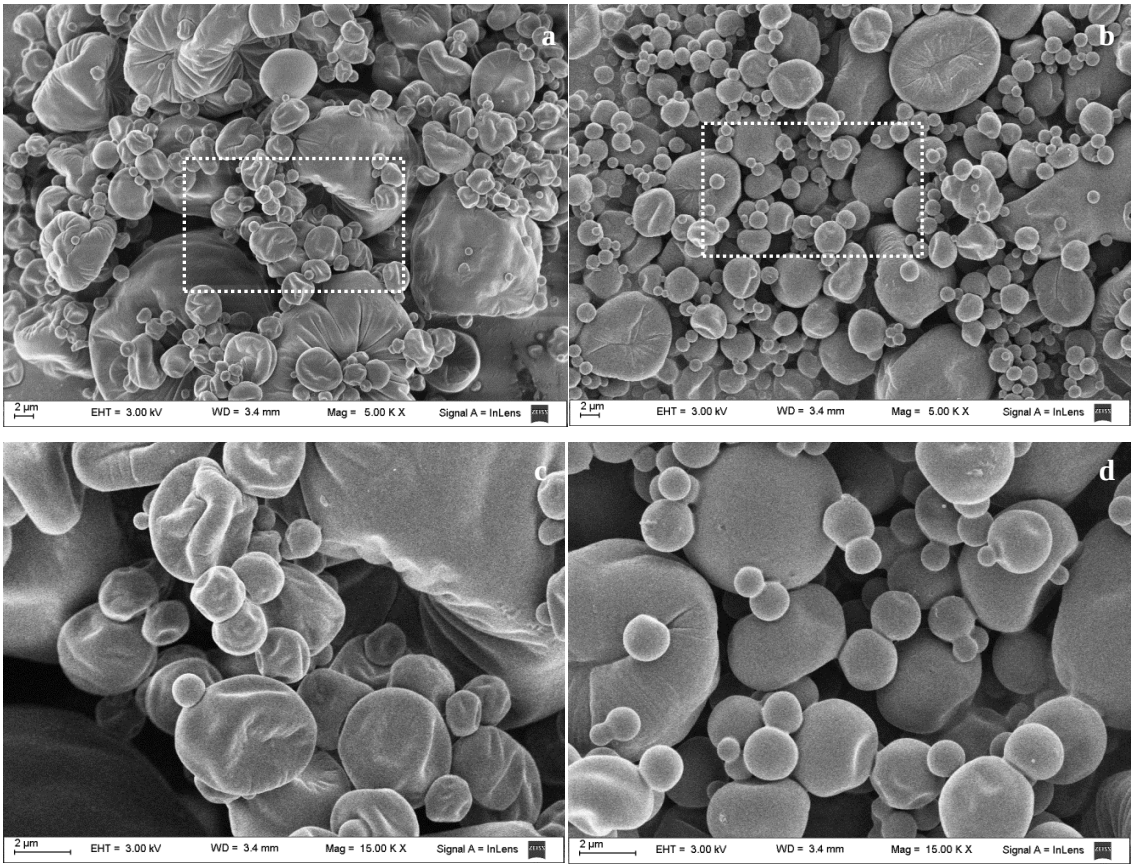


**Figura IV.2-4** Morfología de las partículas de polvos de zarzamora obtenidos por secados por aspersión: (a) SMD a 5000X, (b) STMD a 5000X; las áreas indicadas en (a) y (b) corresponden a micrografías MEB ampliadas a 15000X en (c) SMD y (d) STMD.

Considerando que los polvos obtenidos por secado por aspersión no difieren en el contenido de agua, ni en la actividad acuosa, la adherencia de las partículas del polvo STMD podría explicarse por la menor $T_g$ de este producto en comparación con el polvo SMD (ver más adelante en esta sección, **Figura IV.2-5**). Sin embargo la adherencia entre partículas, que es uno de los primeros eventos físicos relacionados con el apelmazamiento, no resulta siempre indeseable. Por ejemplo, en la aglomeración de

polvos, las partículas son deliberadamente forzadas a interactuar y formar gránulos mejorando la forma, el aspecto y las propiedades de manipulación; incluso con este proceso se consiguen mejores características de flujo, se mejora la densidad de embalaje, se consigue una operación libre de polvo (dust-free) y una disolución en líquido más rápida (Aguilera y col., 1995). De hecho, el grado de adherencia presente en STMD podría explicar dos fenómenos. Por un lado, explicaría por qué el polvo STMD presenta el mismo grado de solubilidad que el SMD, aún teniendo partículas de menor tamaño. Al contener partículas más pequeñas se esperaría menor capacidad de disolución; sin embargo estas partículas pequeñas se encuentran "aglomeradas" entre sí, lo que podría explicar la gran solubilidad del polvo. Por otro lado, la adherencia entre partículas pequeñas junto a la morfología externa del polvo, permiten explicar la menor densidad aparente del polvo STMD, contrariamente a lo que se espera de un polvo con partículas de menor tamaño (mayor empaquetamiento por unidad de volumen). Las partículas de STMD resultaron más esféricas por lo que ocupan mayor volumen que una misma masa de partículas de polvo SMD con partículas esféricas encogidas. Asimismo, la esfericidad implica que en una misma unidad de volumen, las partículas de S-TMD se acomodan dejando más espacios huecos, lo que explica una menor densidad aparente.

Es posible realizar una comparación de morfología de los polvos S con los polvos L comparando las micrografías MEB a 5000X de la **Figura IV.2-3 c** y **d** con las micrografías MEB a 5000X de la **Figura IV.2-4 a** y **b**. Los polvos L presentaron partículas irregulares, laminillas de mayor tamaño en cuanto a la longitud comparado al diámetro medio observado para las esferas de los polvos S. Sin embargo, se puede decir que el grado de pulverización de los tacos liofilizados fue adecuado ya que se consiguieron polvos que no difieren en la densidad aparente y en su capacidad de disolución de los polvos secados por aspersión.

La **Figura IV.2-5** presenta la isoterma de sorción de agua a 20 °C y las temperaturas de transición vítrea en función de la humedad relativa (HR%) para los polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (**Figura IV.2-5 a**) y por secado por aspersión (**Figura IV.2-5 b**). A pesar de las diferencias de las formulaciones en cuanto a la proporción jugo:matriz, sólo se observaron pequeñas diferencias entre el comportamiento de sorción de agua de los polvos obtenidos por liofilización (L) y por secado por aspersión (S).

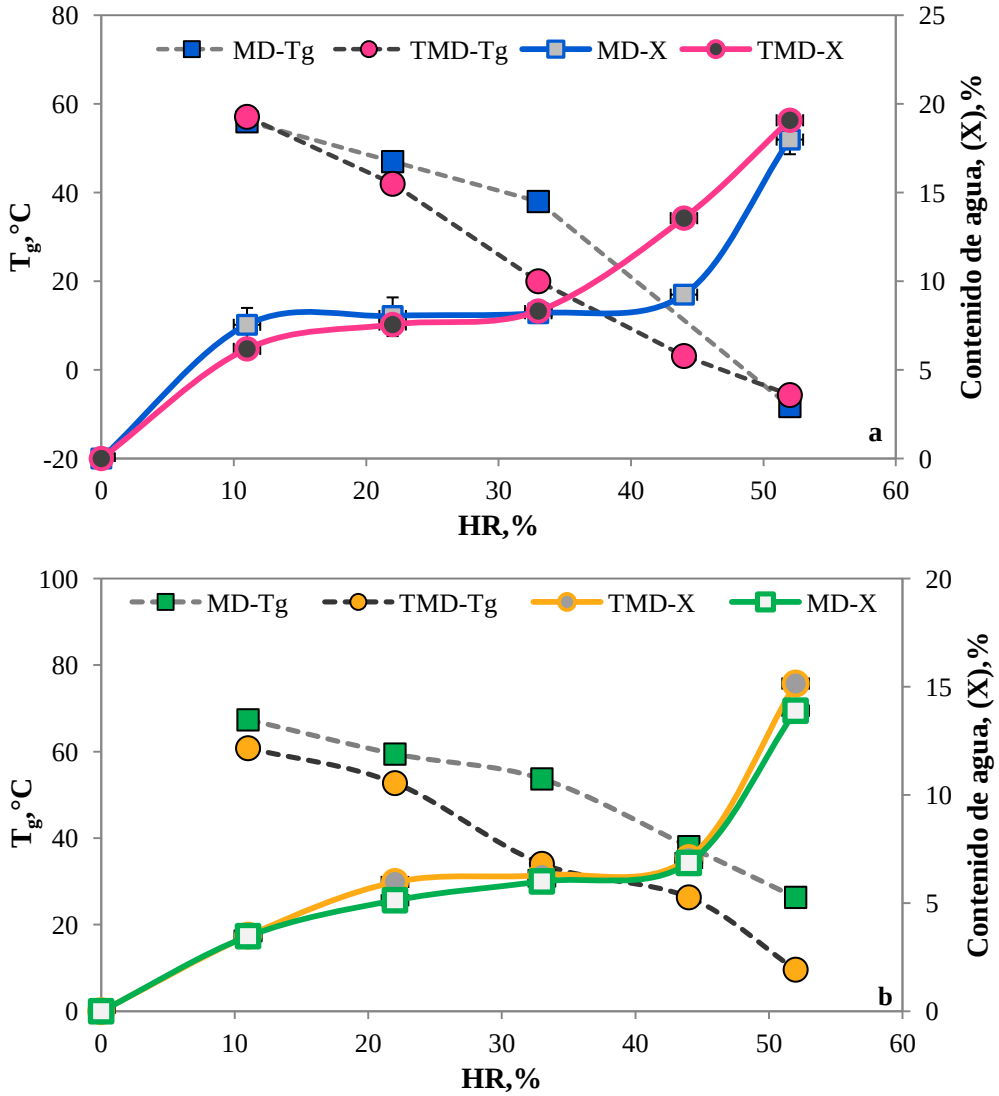


**Figura IV.2-5** Contenido de agua (X) y temperatura de transición vítrea ($T_g$) en función de la humedad relativa (HR%) de los polvos de zarzamora L (a) y S (b). Las barras representan el desvío estándar de la media.

Los polvos L presentaron una adsorción de agua un poco superior a cada HR% en comparación a los correspondientes polvos S. Según Surana y col. (2004), el método de preparación influye en el tamaño de partícula y la morfología, los cuales afectan al comportamiento de sorción. Durante el secado por aspersión se produce una rápida eliminación del agua, lo que favorece una cierta contracción e interacción intermolecular, posiblemente de enlaces puente hidrógeno. Por lo tanto, un material secado por aspersión puede tener menores sitios de unión de puente hidrógeno

disponibles para la adsorción de las moléculas de agua que los materiales liofilizados (Haque y Roos, 2006). En concordancia con nuestros resultados, Giraldo Gómez y col. (2011) obtuvieron isotermas de adsorción de agua a varias temperaturas de pulpa de zarzamora liofilizada y polvos obtenidos por secado por aspersión, ambos conteniendo 18% de MD, no observando diferencias relevantes entre los métodos de secado utilizados en cuanto al comportamiento de sorción de agua. Las isotermas de maltodextrina pura (Abramovič y Klofutar, 2002) presentan mayor adsorción de agua a lo largo de la escala de humedad relativa que los polvos obtenidos en este trabajo. Sin embargo, los polvos de zarzamora no mostraron diferencias significativas entre las isotermas con matrices MD y TMD (**Figura IV.2-5**). Este comportamiento se puede atribuir a la relevancia de los componentes del jugo de zarzamora en el comportamiento de sorción de agua.

Los valores de temperatura de transición vítrea ($T_g$) a una misma HR% fueron más altos para los polvos secados por aspersión que para los liofilizados (**Figura IV.2-5**). Este hecho se explica por la mayor proporción de la matriz en los polvos secados por aspersión y también por los contenidos de agua más bajos observados en los polvos S en comparación con polvos L. Además los polvos que contienen MD presentaron valores de $T_g$ superiores a los polvos que contienen la mezcla TMD. Esto es atribuible a la mayor temperatura de transición vítrea de la maltodextrina (Roos, 1995) en comparación con la trehalosa (Cardona y col., 1997). El polvo SMD se conservó en estado vítreo a temperatura ambiente (20ºC) hasta 52% de humedad relativa y el polvo STMD hasta 43% HR. En cambio, los polvos L mantuvieron el estado vítreo sólo hasta 33% de humedad relativa para ambas formulaciones. Es importante señalar que los polvos TMD mostraron una cierta cantidad de trehalosa cristalizada (lo que pudo verificarse a través de un pico de fusión en los termogramas obtenidos por DSC) a 43 y 52% de HR. Este hecho indica que la presencia de trehalosa en estos polvos limita el almacenamiento a humedades relativas menores al 43%.

La movilidad molecular de los sólidos y el agua fuertemente unida a los sólidos se estimó mediante la determinación de los tiempos de relajación $T_2$ por mediciones de $^1$H-RMN. Este análisis se realizó para todas las formulaciones equilibradas a 11, 22 y 33% de HR. La elección del rango de HR se basó en la necesidad de contar con polvos en estado vítreo a temperatura ambiente (20ºC). Con el fin de analizar el efecto de la

temperatura sobre la movilidad molecular, las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura (T) entre 5 y 50ºC. Los tiempos de relajación $T_2$ se representaron gráficamente como una función de la variable ($T-T_g$) (**Figura IV.2-6**). Se observó un aumento en los valores de $T_2$ con el incremento en la temperatura y la humedad relativa. En el caso de polvos S (**Figura IV.2-6 b**) el aumento de los tiempos de relajación fue constante a lo largo de todo el intervalo de temperaturas analizado, tanto para el estado vítreo como para el sobreenfriado. Además, los polvos MD mostraron valores de $T_2$ ligeramente más altos que los TMD. Sosa (2012) en su estudio de encapsulación de etanol utilizando como matrices maltodextrina, sacarosa, trehalosa y una mezcla de estos azúcares con maltodextrina, mediante dos métodos (secado por aspersión y liofilización) observó mayor movilidad molecular en los sistemas que contienen maltodextrina que en las mezclas de maltodextrina-trehalosa. Por otro lado, los polvos liofilizados presentaron un comportamiento diferente (**Figura IV.2-6 a**), mostrando valores de $T_2$ más bajos que los polvos secados por aspersión (en particular en el estado vítreo), y un aumento importante en los valores de $T_2$ alrededor de $T_g$. Una vez superada la temperatura de transición vítrea en los polvos liofilizados, puede observarse mayor movilidad molecular en el caso de matriz LMD con respecto a la matriz LTMD. Además, ambos polvos liofilizados presentaron mayor movilidad molecular que los respectivos polvos S. Es importante tener en cuenta que debido a la $T_g$ superior de los polvos S en comparación a los polvos L, los polvos S llegaron a superar la $T_g$ en 16°C en el intervalo de temperaturas en las que se realizaron las mediciones, mientras que los polvos L superaron hasta los 30 °C de diferencia. Las diferencias en los comportamientos de movilidad molecular entre los polvos S y L podrían estar relacionadas con la proporción jugo:matriz de cada formulación, lo cual puede haber influido en la movilidad molecular observada en los mismos.

Se estudió el comportamiento de sorción de agua de los polvos expuestos a una atmósfera de 75% HR para evaluar la higroscopicidad de los polvos. En la **Figura IV.2-7** se muestran las cinéticas de sorción de vapor de agua a 25°C de los polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (**Figura IV.2-7 a**) y secado por aspersión (**Figura IV.2-7 b**).

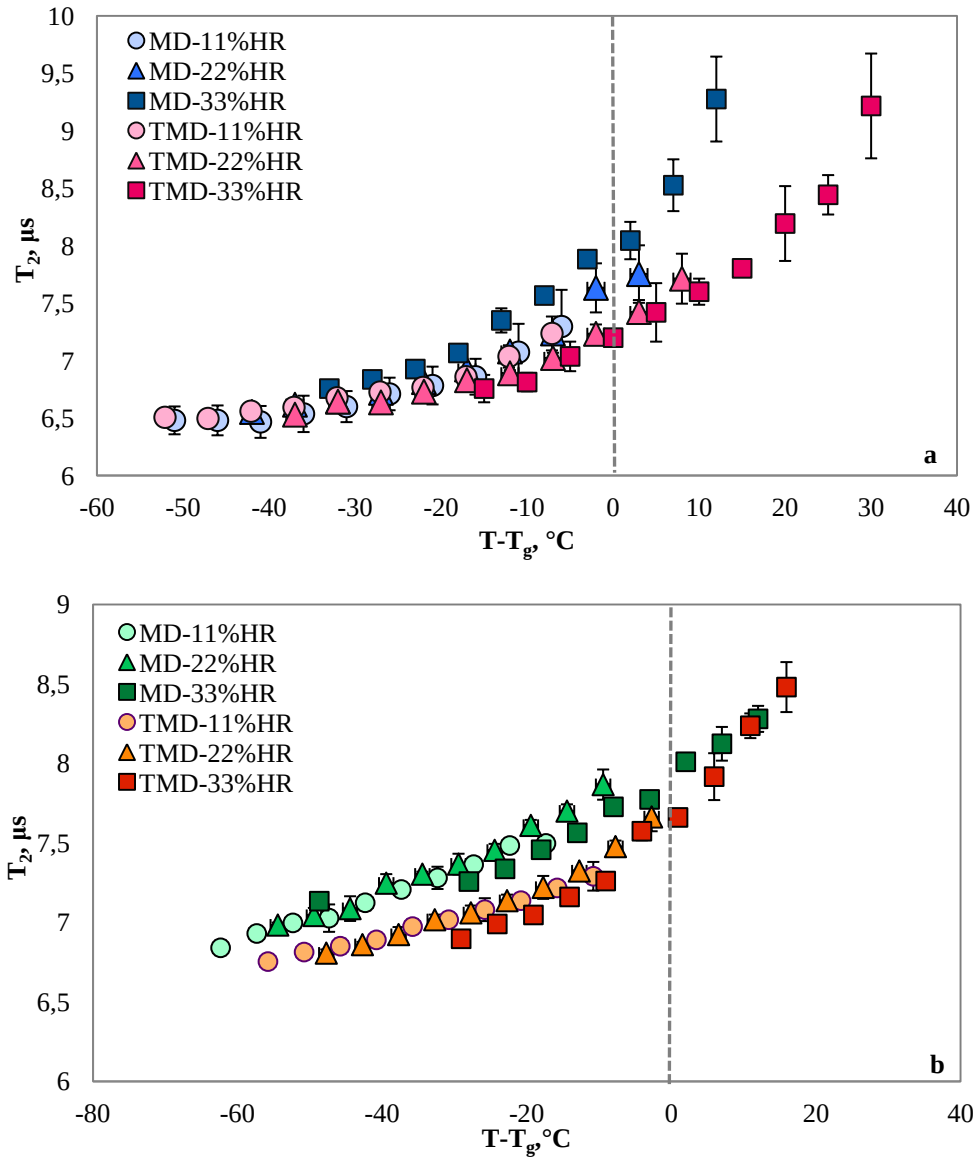


**Figura IV.2-6** Tiempos de relajación $T_2$ obtenidos por $^1$H RMN como una función de la variable (T-$T_g$), donde T es la temperatura de medición de RMN, y $T_g$ es la temperatura de transición vítrea a las diferentes humedades relativas analizadas: polvos de zarzamora a) L y b) S. Las barras representan el desvío estándar de la media.

Todos los polvos presentaron cinéticas de sorción de agua con forma exponencial asintótica en el periodo de tiempo analizado, el porcentaje de ganancia de peso (g H2O/100 g de polvo) en la zona de asintótica se consideró como higroscopicidad (H). Se observó que los polvos liofilizados resultaron más higroscópicos que los obtenidos por secado por aspersión ($p < 0,05$). Los polvos S presentaron valores de higroscopicidad con diferencia significativa según la

formulación de la matriz utilizada, resultando las muestras STMD menos higroscópicas (12,2±0,039%) que las SMD (13,9±0,3%). Las muestras L presentaron el mismo comportamiento, presentando valores similares de higroscopicidad (LMD: 17,8±0,6%; LTMD: 18,8±0,9%) independientemente de la formulación empleada.

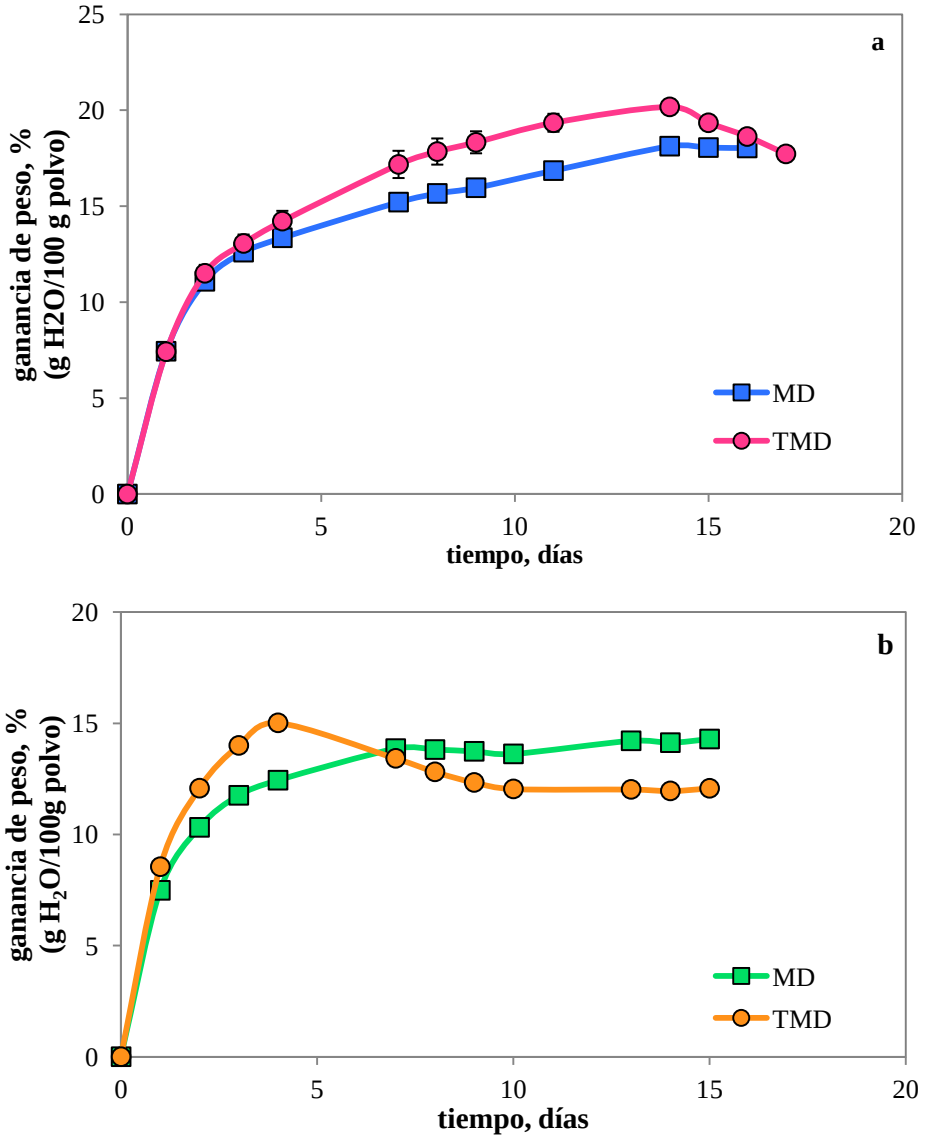


**Figura IV.2-7** Cinéticas de adsorción de vapor de agua a 25°C a 75% HR, de polvos de zarzamora obtenidos por liofilización (a) y secado por aspersión (b). Cada curva representa el promedio del triplicado, las barras corresponden al desvío estándar de la media.

Al observar las cinéticas de sorción, se puede apreciar que los jugos liofilizados presentaron el mismo comportamiento de sorción durante los primeros días de

equilibración (hasta el día 4) para ambas formulaciones. Específicamente durante el primer día de exposición, los polvos L con las dos matrices, alcanzaron una ganancia de peso de 7,4% que representa un valor de contenido de agua de 13,9 g $H_2O$/100 g m.s en cada muestra. La sorción de vapor de agua durante el primer día representó aproximadamente el 50% del agua total absorbida por el polvo durante todo el periodo de equilibración, llegando a los valores de ganancia de peso expresados como higroscopicidad (H), cuyos contenidos de agua medios en el equilibrio son de 24,9±0,6 g $H_2O$/100 g m.s y 26±1 g $H_2O$/100 g m.s para las muestras LMD y LTMD, respectivamente. Los polvos S, presentaron diferentes valores de ganancia de peso en los distintos tiempos según la matriz encapsulante, obteniéndose así diferentes cinéticas de sorción de agua. Durante los primeros cuatro días la velocidad de captación de vapor de agua fue superior por parte del polvo STMD, llegando al día 4 al mayor registro de ganancia de peso (15,01±0,17 g $H_2O$/ 100 g polvo) y contenido de agua (18,98±0,18 g $H_2O$/100 g m.s), sin embargo a la semana se verificó una disminución de la sorción de vapor de agua llegando a una meseta en el equilibrio con contenido de agua menor (16,1±0,3 g $H_2O$/100 g m.s.). Esta disminución del contenido de agua podría deberse a la cristalización de la trehalosa, dado que este disacárido cristaliza en forma de dihidrato (Iglesias y col., 1997). Schebor y col. (2010) en su trabajo sobre temperaturas de transición vítrea y comportamiento de cristalización de azúcares, afirmaron que la formación de cristales hidratados de una fase amorfa no sólo tiene restricciones cinéticas, sino que también es condición necesaria una mínima cantidad de agua para formar los cristales estables hidratados de trehalosa (10,5 g $H_2O$/100 g de sólido). Los autores almacenaron trehalosa amorfa (liofilizada) a 37°C y una atmósfera de 75% HR, y graficaron el contenido de agua en función del tiempo obteniendo una curva de comportamiento similar a la descripta para el polvo STMD en la **Figura IV.2-7 b**, en la que se verifica el incremento del contenido de agua con un máximo y un descenso posterior que se mantiene en una meseta. Los autores argumentaron que luego de la cristalización de la trehalosa, el contenido de agua de la fracción amorfa permanece casi constante dentro del tiempo analizado. En el presente trabajo puede observarse que ambos polvos con matriz TMD, al primer día de exposición a la atmósfera de 75% HR lograron un contenido de agua suficiente para disminuir la $T_g$ por debajo de la temperatura de almacenamiento y, en consecuencia dar al material movilidad molecular

suficiente para permitir la cristalización. Tanto la muestra LTMD como STMD, presentaron durante el estudio de higroscopicidad las condiciones dadas para que el proceso de cristalización ocurra, en la muestra obtenida por secado por aspersión se evidenció a partir del cuarto día, mientras que el polvo LTMD el descenso de ganancia de agua se puede observar a partir del día 14. Esta diferencia probablemente pueda explicarse por el efecto de las formulaciones, ya que en los polvos L la cantidad relativa de trehalosa en comparación al resto de los otros componentes de la muestra es mucho menor que en los polvos STMD. Es sabido que la adición de polímeros, otros azúcares, o sales a matrices formuladas con trehalosa, podría retrasar la cristalización de este disacárido (Mazzobre y col., 2001; Longinotti y col., 2002). El polvo SMD describió una cinética típica (curva exponencial asintótica) presentando al primer día de exposición una ganancia de peso de 7,48 g $H_2O$/ 100 g polvo, lo que representó un contenido de agua de 11,3±0,3 g $H_2O$/100 g m.s., que se fue incrementando hasta describir una meseta desde el día 7 hasta el final de la equilibración con un contenido de agua medio de 18,2±0,7 g $H_2O$/100 g m.s., correspondiente a la ganancia de peso expresada en la **Tabla IV.2-4.**

### IV.2.4 **Estudio de estabilidad durante el almacenamiento**

Con el objeto de proponer la aplicación de los polvos S y L, se realizó un estudio de la estabilidad durante el almacenamiento en condiciones herméticas, ya que se desprendió de los estudios de las isotermas, las temperaturas de transición vítrea, la movilidad molecular y la higroscopicidad, que el incremento del contenido de agua dado por la humectación de los polvos, significa la pérdida de calidad del producto. Por tal motivo, las condiciones a estudiar en el almacenamiento de los polvos S y L se centraron en la exposición a diferentes temperaturas posibles de almacenamiento, es decir a temperatura ambiente estándar de 20º C, a temperatura de clima tropical o subtropical de 30º C, mantenimiento en freezer –18°C, y en combinación con exposición a la luz, o al abrigo de la misma, para determinar si las matrices ejercieron un efecto protector a los compuestos bioactivos.

### IV.2.4.1 ***Polvos de zarzamora obtenidos por liofilización***

#### IV.2.4.1.1 *Análisis del color*

En la **Tabla IV.2-5** se muestran los parámetros colorimétricos de los polvos L con dos matrices sólidas protectoras y almacenados durante 12 meses en las cuatro condiciones estudiadas. Se registraron variaciones muy leves en los parámetros de color para los jugos liofilizados con matriz MD durante el tiempo analizado. El almacenamiento en oscuridad a temperatura ambiente y a 30°C (O y T) condujo a una disminución en la luminosidad.

**Tabla IV.2-5** Coordenadas de color superficial de polvos L al inicio (i) y al final (f) del almacenamiento durante 12 meses en diferentes condiciones: Luz y 20ºC, (I); Oscuridad y 20ºC, (O); Oscuridad y 30ºC, (T); Oscuridad y -18ºC, (F).

| **Muestra** | **L*** | **a*** | **b*** | **$C^*_{ab}$** | **$h_{ab}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| $LMD_i$ | $53,5 \pm 1,7^{a}$ | $25 \pm 2^{a}$ | $6,7 \pm 0,7^{a}$ | $26 \pm 2^{a}$ | $15 \pm 0,7^{a}$ |
| $LMD\text{-}I_f$ | $53,3 \pm 1,2^{a,b}$ | $22,6 \pm 1,8^{a,b}$ | $5,9 \pm 0,6^{b}$ | $23,3 \pm 1,9^{a,b}$ | $14,5 \pm 0,6^{a}$ |
| $LMD\text{-}O_f$ | $51,2 \pm 0,7^{b}$ | $22 \pm 2^{b}$ | $5,8 \pm 0,8^{b}$ | $23 \pm 3^{b}$ | $14,8 \pm 0,6^{a}$ |
| $LMD\text{-}T_f$ | $51,4 \pm 1,4^{b}$ | $22,1 \pm 1,4^{b}$ | $5,8 \pm 0,4^{b}$ | $22,9 \pm 1,4^{b}$ | $14,7 \pm 0,3^{a}$ |
| $LMD\text{-}F_f$ | $53 \pm 2^{a,b}$ | $22,5 \pm 1,7^{b}$ | $6,0 \pm 0,6^{a,b}$ | $23,3 \pm 1,8^{b}$ | $14,8 \pm 0,4^{a}$ |
| $LTMD_i$ | $55 \pm 2^{a}$ | $27,1 \pm 1,7^{a}$ | $6,8 \pm 0,5^{a}$ | $27,9 \pm 1,7^{a}$ | $14 \pm 1^{a}$ |
| $LTMD\text{-}I_f$ | $52,6 \pm 1,3^{b}$ | $27 \pm 3^{a}$ | $7,2 \pm 1,0^{a}$ | $28 \pm 3^{a}$ | $15 \pm 1^{a}$ |
| $LTMD\text{-}O_f$ | $53 \pm 2^{a,b}$ | $28,4 \pm 1,9^{a}$ | $7,4 \pm 0,7^{a}$ | $29 \pm 2^{a}$ | $15 \pm 1^{a}$ |
| $LTMD\text{-}T_f$ | $52,8 \pm 1,2^{b}$ | $28,1 \pm 1,6^{a}$ | $7,1 \pm 0,7^{a}$ | $29,0 \pm 1,7^{a}$ | $14,1 \pm 0,7^{a}$ |
| $LTMD\text{-}F_f$ | $54,1 \pm 1,1^{a,b}$ | $26,9 \pm 1,4^{a}$ | $6,7 \pm 0,4^{a}$ | $27,7 \pm 1,4^{a}$ | $14,0 \pm 0,6^{a}$ |

En cada columna, las medias con diferente superíndice (para una misma matriz) son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

En cuanto a los parámetros cromáticos, se registraron valores un poco menores de a* y b* con respecto a la muestra inicial, que se tradujeron en una pérdida relativamente pequeña de saturación de color pero sin cambiar significativamente el ángulo de tono inicial. En el caso de las formulaciones con trehalosa, el único parámetro débilmente afectado por las condiciones de almacenamiento fue la luminosidad. En

todos los casos, se registraron valores menores de L* en comparación con la muestra inicial. Sin embargo las coordenadas cromáticas permanecieron sin cambios significativos luego de doce meses de almacenamiento. La presencia de antocianinas en la forma de complejos podría estar aportando una mayor estabilidad del color en los polvos obtenidos con el disacárido. Probablemente el fenómeno de copigmentación inducido por la adición de trehalosa en la formulación ejerció un efecto protector en los pigmentos, conservando los parámetros cromáticos luego de la deshidratación y durante el almacenamiento.

En ambos polvos L, los cambios de color global luego de los 12 meses de almacenamiento fueron muy pequeños del orden de 3,7 y 2,8 unidades para las matrices MD y TMD respectivamente. Lozano (1978) describió las tolerancias para evaluar las diferencias de color en el intento de establecer los límites entre lo aceptable y lo que no lo es, y remarcó que cada proceso de fabricación, según sea la naturaleza del producto en cuestión, es el encargado de fijar los límites en un rango más o menos amplio. A modo de simplificación y teniendo en cuenta que la unidad del $\Delta E^*_{ab}$ es normalmente aceptada como la mínima diferencia perceptible, el autor establece que de 2 a 5 unidades corresponde a una tolerancia rigurosa, y de 5 a 10 unidades podría ser un requerimiento normal en la mayor parte de los casos. Considerando los valores de $\Delta E^*_{ab}$ de los polvos L entran en una tolerancia de color rigurosa, aún luego de un año de almacenamiento en diferentes condiciones.

Duangmal y col. (2008), en su trabajo de desarrollo de un colorante natural a partir de extracto liofilizado de rosa de Jamaica utilizando maltodextrina y trehalosa como estabilizadores en concentraciones de 2 y 3 g/100 ml de extracto, estudiaron la estabilidad del color del polvo a lo largo del almacenamiento durante 15 semanas, envasado en condiciones herméticas y al abrigo de la luz (sachets de aluminio, envasados al vacío) a 30°C. Los autores informaron que luego de los 105 días de almacenamiento de los polvos con trehalosa, se presentaron cambios de color global de 18 y 25 unidades, mientras que los polvos estabilizados con maltodextrina presentaron valores similares de $\Delta E^*_{ab}$ cercanos a 12 unidades. La diferencia de los resultados de estos autores con los del presente trabajo radica en la proporción de matriz encapsulante utilizada la cual ha sido suficiente para proteger los pigmentos durante un año de almacenamiento.

IV.2.4.1.2. *Porcentaje de retención de antocianinas y polifenoles*

La retención de los pigmentos antociánicos de los polvos L formulados con las dos matrices durante un año de exposición a las diferentes condiciones de almacenamiento fue muy elevada, superando en todos los casos el 90%. Dado que las variaciones mes a mes fueron tan pequeñas en magnitud, y que las medias entre las diferentes condiciones no presentaron diferencias significativas, se muestran solamente los cambios producidos al cabo de un año de almacenamiento (**Figura IV.2-8**).

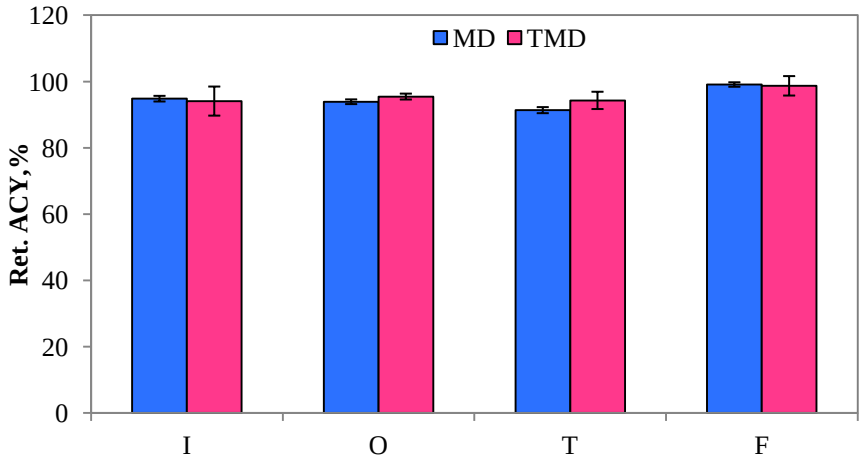


**Figura IV.2-8** Retención de antocianinas de polvos L luego del almacenamiento durante 12 meses en diferentes condiciones: Luz y 20ºC, (**I**); Oscuridad y 20ºC, (**O**); Oscuridad y 30ºC, (**T**); Oscuridad y -18ºC, (**F**). Las barras representan el desvío estándar de la media.

Se analizaron los contenidos de pigmento luego de un año de almacenamiento mediante un ANOVA multifactor. No se observó interacción significativa entre los factores "Matriz" y "Condición", por lo que pueden estudiarse los efectos principales de los mismos. El factor "Condición" presentó diferencias significativas, mientras que el factor "Matriz" no. La condición F de almacenamiento presentó una mayor retención de pigmento (~98,9%), mientras que el % Ret. ACY fue similar (~93,8%) para el resto de las condiciones a las que el jugo fue expuesto. Puntualmente, el jugo LMD almacenado a 30°C y oscuridad presentó la menor retención de pigmentos (~91,3%). Por el

contrario, el empleo de matriz TMD permitió mantener los porcentajes de retención más altos, 94-99%, sin diferir significativamente entre todas las condiciones de almacenamiento. Asimismo, se conservó el contenido de pigmento inicial del polvo LTMD (106 ± 3 mg Cyd-3-glu/100 g) transcurrido un año de exposición dado que no se encontraron diferencias significativas entre las medias de las distintas condiciones de almacenamiento y el contenido inicial. Por lo tanto la formulación con matriz trehalosa-maltodextrina ejerció un efecto protector al pigmento, que pudo observarse también por los menores cambios de color (**Tabla IV.2-5**). Sin embargo, Duangmal y col. (2008), reportaron una mayor degradación del pigmento en polvos estabilizados con trehalosa que con maltodextrina, informando un valor de vida media (tiempo en el cual la concentración de pigmento disminuye un 50% del valor inicial), de aproximadamente 100 y 250 días para los polvos obtenidos con 3g/100 ml de trehalosa y maltodextrina respectivamente. Resulta evidente que la concentración de matriz empleada por estos autores fue insuficiente para proteger los pigmentos.

En la **Figura IV.2-9** se observa el porcentaje de retención de polifenoles de polvos L expuestos a las cuatro condiciones de almacenamiento durante 12 meses. Del ANOVA multifactor realizado sobre todos los porcentajes de retención, incluyendo los contenidos iniciales, se observó que la interacción entre los 3 factores "Matriz", "Tiempo", "Condición" y las diferentes interacciones entre dos factores, no fueron significativas. Por lo tanto se puede concluir en cuanto a los efectos principales de cada factor sobre el porcentaje de retención de polifenoles. No se encontraron diferencias significativas entre las cuatro condiciones debido a que la retención de polifenoles fue similar. La condición F presentó un promedio total del 87%, la condición I resultó con una retención media total del 84,5% y las otras dos condiciones (O y T) presentaron comportamientos intermedios (~85%). Se encontraron pequeñas diferencias significativas entre las medias totales correspondientes al factor "Matriz", debido a que los jugos LTMD presentaron una retención del 83% mientras que para los jugos LMD fue del 88% ($p<0,05$). Con respecto al factor tiempo se observó para las cuatro condiciones de almacenamiento ensayadas el mismo comportamiento. Se puede observar en todos los gráficos de la **Figura IV.2-9** que el porcentaje de retención de polifenoles vs tiempo no presentó variaciones significativas durante los primeros meses, registrándose una disminución a partir del cuarto mes, a partir del cual se mantuvo más

o menos constante a lo largo del resto del almacenamiento (~80%). Por lo tanto, a partir del estudio de almacenamiento se observó un comportamiento uniforme de los polvos L expuestos a diferentes condiciones durante un año. El porcentaje de retención de polifenoles luego de un año de almacenamiento fue muy alto (superior al 80%) lo que indica una buena performance del polvo como ingrediente funcional.

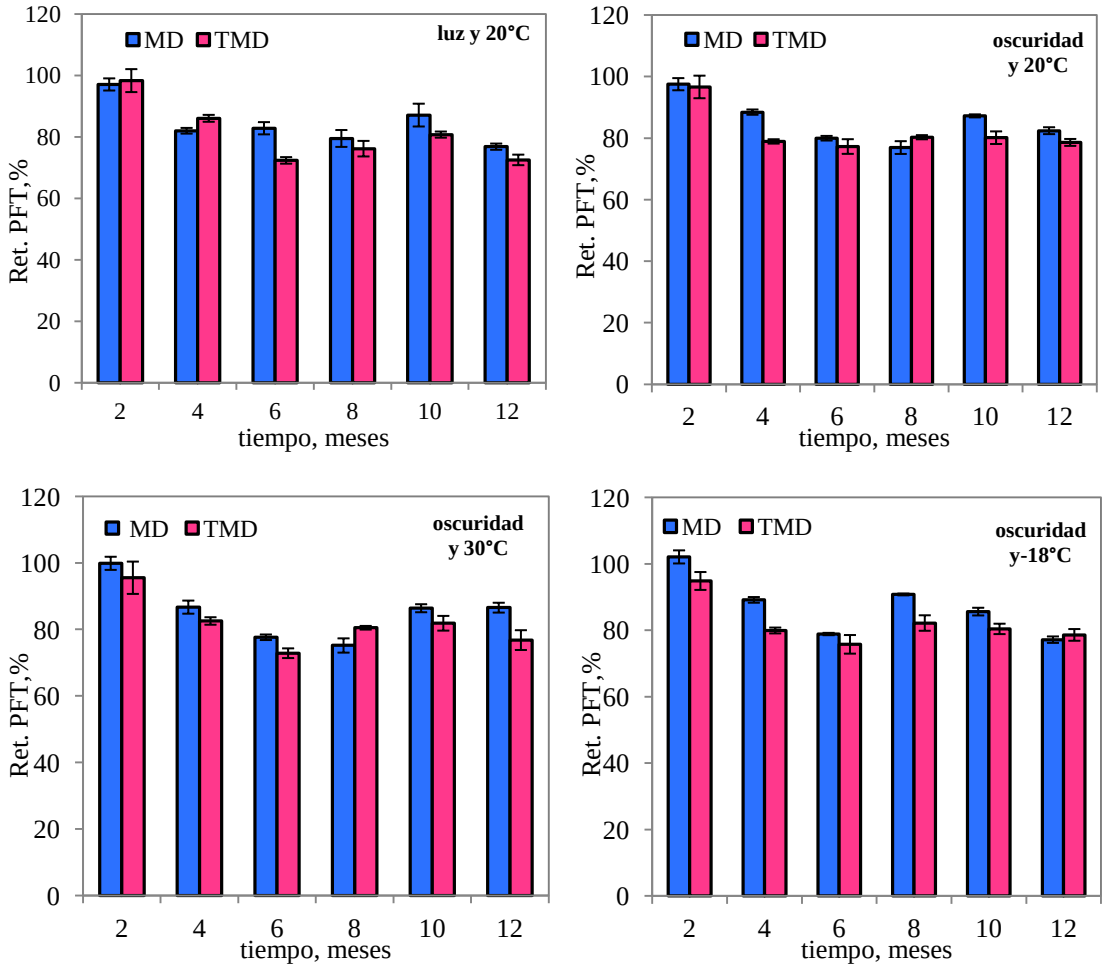


**Figura IV.2-9** Retención de polifenoles de polvos L a lo largo del almacenamiento realizado durante 12 meses en 4 condiciones: Luz y 20ºC, (**I**); Oscuridad y 20ºC, (**O**); Oscuridad y 30ºC, (**T**); Oscuridad y -18ºC, (**F**). Las barras representan el desvío estándar de la media.

IV.2.4.1.3. *Actividad antirradicalaria*

En la **Figura IV.2-10** se presenta la actividad antirradicalaria de los polvos L expuestos a las cuatro condiciones de almacenamiento durante 12 meses. En todas las condiciones la actividad antirradicalaria presentó una disminución muy pequeña a través del paso del tiempo marcando una tendencia lineal, por lo que cada conjunto de puntos obtenidos para una misma matriz almacenada bajo una condición se estudió mediante regresión lineal. Se utilizó la pendiente de las rectas obtenidas por el ajuste como variable para realizar comparaciones, empleando un análisis de la variancia ANOVA multifactor.

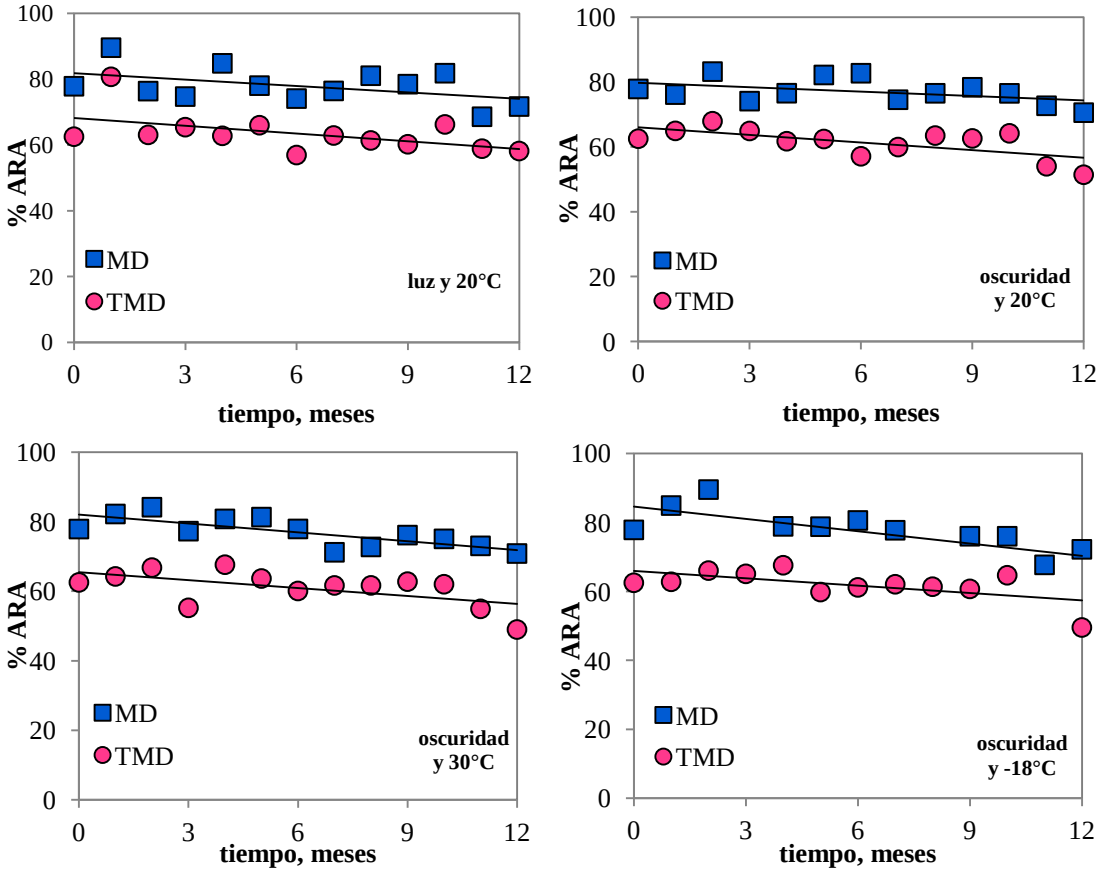


**Figura IV.2-10** Actividad antirradicalaria de polvos L expuestos a diferentes condiciones de almacenamiento: Luz y 20ºC, (I); Oscuridad y 20ºC, (O); Oscuridad y 30ºC, (T); Oscuridad y -18ºC, (F).

Se observó, que la interacción entre los factores “Matriz” y “Condición” no fue significativa, a su vez los diferentes niveles para cada factor no presentaron diferencias

significativas en los valores de las pendientes. Por lo tanto ni la matriz o a la condición de almacenamiento afectaron la capacidad de captación de radicales libres, si bien se observó un decaimiento de la actividad antirradicalaria, los polvos TMD (pendiente:-0,7) presentaron un comportamiento similar a los polvos MD (pendiente:-0,76), lo que se encuentra relacionado con la degradación de compuestos fenólicos (**Figura IV.2-9**).

### IV.2.4.2. ***Polvos de zarzamora obtenidos por secado por aspersión***

#### IV.2.4.2.1. *Análisis del color*

Las coordenadas colorimétricas de los polvos obtenidos por secado por aspersión con dos matrices sólidas protectoras y almacenados durante 12 meses en las cuatro condiciones estudiadas se muestran en la **Tabla IV.2-6**.

**Tabla IV.2-6** Coordenadas de color superficial de polvos de zarzamora obtenidos por secado por aspersión al inicio (i) y al final (f) del almacenamiento durante 12 meses en diferentes condiciones: Luz y 20ºC, (I); Oscuridad y 20ºC, (O); Oscuridad y 30ºC, (T); Oscuridad y -18ºC, (F).

| **Muestra** | **L*** | **a*** | **b*** | **$C^*_{ab}$** | **$h_{ab}$** |
|---|---|---|---|---|---|
| $SMD_i$ | 68,3 ± 0,7 $^{a}$ | 24,5 ± 0,4 $^{a}$ | 3,0 ± 0,2 $^{a}$ | 24,6 ± 0,4 $^{a}$ | 6,9 ± 0,4 $^{a}$ |
| $SMD\text{-}I_f$ | 68,8 ± 1,0 $^{a}$ | 23,7 ± 1,2 $^{a}$ | 3,2 ± 0,3 $^{a}$ | 24,0 ± 1,2 $^{a}$ | 7,6 ± 0,3 $^{b}$ |
| $SMD\text{-}O_f$ | 68,9 ± 0,4 $^{a}$ | 24,1 ± 0,6 $^{a}$ | 2,9 ± 0,2 $^{a}$ | 24,3 ± 0,6 $^{a}$ | 7,0 ± 0,4 $^{a}$ |
| $SMD\text{-}T_f$ | 68,7 ± 0,8 $^{a}$ | 23,7 ± 0,7 $^{a}$ | 3,0 ± 0,2 $^{a}$ | 23,9 ± 0,7 $^{a}$ | 7,2 ± 0,5 $^{a,b}$ |
| $SMD\text{-}F_f$ | 68,3 ± 0,8 $^{a}$ | 23,5 ± 1,8 $^{a}$ | 2,9 ± 0,2 $^{a}$ | 23,7 ± 1,8 $^{a}$ | 7,0 ± 0,4 $^{a,b}$ |
| STMD i | 68,7 ± 0,7 $^{a}$ | 27,0 ± 0,5 $^{a,b}$ | 3,8 ± 0,2 $^{a}$ | 27,3 ± 0,5 $^{a,b}$ | 7,9 ± 0,2 $^{a}$ |
| $STMD\text{-}I_f$ | 68,2 ± 0,5 $^{a}$ | 27,8 ± 0,8$^{c}$ | 4,2 ± 0,2 $^{b}$ | 28,1 ± 0,9 $^{c}$ | 8,5 ± 0,2 $^{c}$ |
| $STMD\text{-}O_f$ | 68,3 ± 1,0 $^{a}$ | 27,1 ± 0,4$^{a,b,c}$ | 3,9 ± 0,2 $^{a}$ | 27,4 ± 0,4 $^{a,b,c}$ | 8,1 ± 0,2 $^{a,b}$ |
| $STMD\text{-}T_f$ | 68,2 ± 0,6 $^{a}$ | 27,4 ± 0,4$^{b,c}$ | 3,8 ± 0,2 $^{a}$ | 27,7 ± 0,5 $^{b,c}$ | 8,0 ± 0,3 $^{a,b}$ |
| $STMD\text{-}F_f$ | 68,4 ± 0,6 $^{a}$ | 26,6 ± 0,8$^{a}$ | 3,8 ± 0,2 $^{a}$ | 26,8 ± 0,8 $^{a}$ | 8,2 ± 0,3 $^{b,c}$ |

En cada columna, las medias con diferente superíndice (para una misma matriz) son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los polvos SMD no presentaron diferencias significativas en los valores de luminosidad y en los parámetros cromáticos a* y b*. Sin embargo, se registró un

pequeño, pero significativo incremento del ángulo de tono de los polvos SMD expuestos durante 12 meses a la luz y a 20°C, mientras que no se encontraron diferencias significativas en la saturación de color ($C^*_{ab}$) considerando la comparación entre todas las condiciones de almacenamiento y el polvo inicial. Los polvos STMD no presentaron diferencias significativas en la luminosidad luego de 12 meses de almacenamiento en las cuatro condiciones analizadas. La exposición a la luz y 20°C durante todo un año fue la condición que presentó pequeños cambios, aunque significativos, con respecto al polvo inicial, mostrando mayores valores de a* y b* que se tradujeron en pequeños pero significativos incrementos en la saturación del color y en el ángulo de tono. El resto de las condiciones presentaron valores intermedios entre los polvos STMD-I y STMD-i mostrando muy pequeños cambios, muchos de ellos no significativos, en las coordenadas de color durante el año de almacenamiento.

En general puede observarse que prácticamente no hubo variaciones en el color durante el almacenamiento, sólo algunas coordenadas se modificaron en muy poca magnitud para ambos polvos S. Posiblemente, aunque se encuentren diferencias estadísticamente significativas, éstas podrían no ser apreciables. Numéricamente, los cambios de color global para los polvos SMD y STMD se encontraron en el rango de 0,8-1 para todas las condiciones de almacenamiento, excepto para la condición I donde el $\Delta E^*_{ab}$ registrado fue de 1,45 y 1,2 unidades para los polvos SMD y STMD, respectivamente. Según Hutchings, (1994), fabricaciones comerciales de pinturas y textiles exigen tolerancias de color muy rigurosas; por lo general aceptan diferencias entre 1 a 2 unidades de $\Delta E^*_{ab}$, por lo que los polvos obtenidos en este trabajo cumplirían con tales exigencias, aún luego de un año de almacenamiento y en condiciones como la de exposición a la luz y 20°C.

#### IV.2.4.2.2. *Porcentaje de retención de antocianinas y polifenoles*

Al igual que los polvos L, los polvos S presentaron una muy alta retención de antocianinas a lo largo de los 12 meses de almacenamiento. En cada condición no se registraron cambios significativos con el paso del tiempo (las variaciones mes a mes fueron muy pequeñas en magnitud). Tampoco se registraron diferencias de retención de pigmento debido a las condiciones de almacenamiento. Dada la similitud de los

comportamientos, se analizaron los porcentajes de retención al finalizar el año de almacenamiento en la **Figura IV.2-11**. Se aplicó un ANOVA multifactor, donde se observó interacción no significativa entre los factores "Matriz" y "Condición", por lo que pueden estudiarse los efectos principales de cada factor. Se obtuvo una retención promedio de antocianinas inferior para los polvos S formulados con matriz MD (~91,9%) que con matriz TMD (~95,2 %). En cuanto al factor "Condición" se observó un mayor % Ret. ACY en el almacenamiento F y O (95,6% y 94,2%) en comparación con I y T (91,7 % y 92,9%).

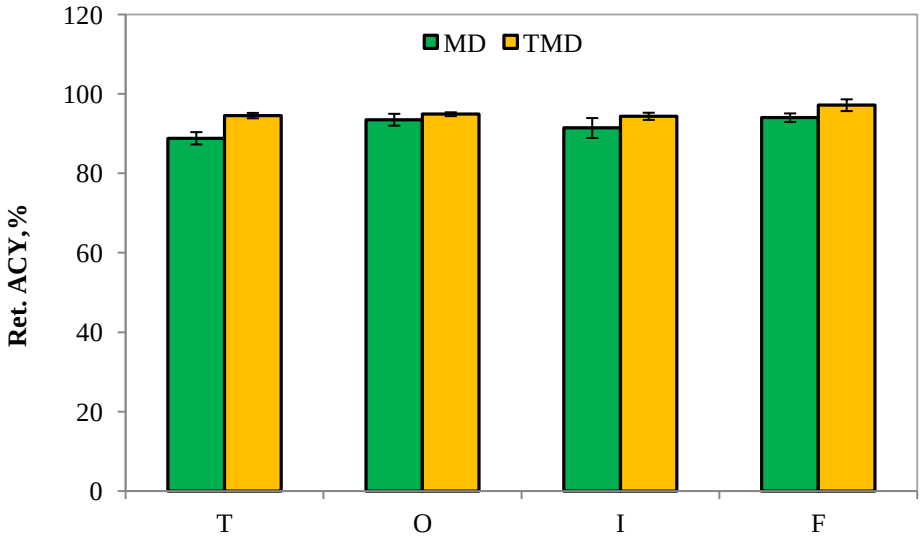


**Figura IV.2-11** Retención de antocianinas de polvos S luego del almacenamiento durante 12 meses en diferentes condiciones: Luz y 20ºC, (I); Oscuridad y 20ºC, (O); Oscuridad y 30ºC, (T); Oscuridad y -18ºC, (F). Las barras representan el desvío estándar de la media.

En la **Figura IV.2-12** se observa la retención de polifenoles de los polvos S expuestos a las cuatro condiciones de almacenamiento durante 12 meses. Del ANOVA multifactor realizado sobre todos los porcentajes de retención, incluyendo los contenidos iniciales, se observó interacción no significativa entre los 3 factores "Matriz", "Tiempo", "Condición". La interacción Matriz *Tiempo resultó significativa, mientras que no lo fueron el resto de las interacciones posibles entre dos factores. Por lo

tanto las medias se compararon analizando un test de Tuckey de la interacción Matriz*Tiempo.

Se observó para todas las condiciones de almacenamiento estudiadas, que la utilización de la matriz encapsulante TMD permitió mantener en el tiempo el contenido inicial de compuestos fenólicos. Sin embargo, cuando se empleó la matriz MD, a los tres meses de almacenamiento se observó un descenso significativo del contenido fenólico inicial que se mantuvo a lo largo de los doce meses, donde la retención promedio para todas las condiciones fue del 81,4 %.

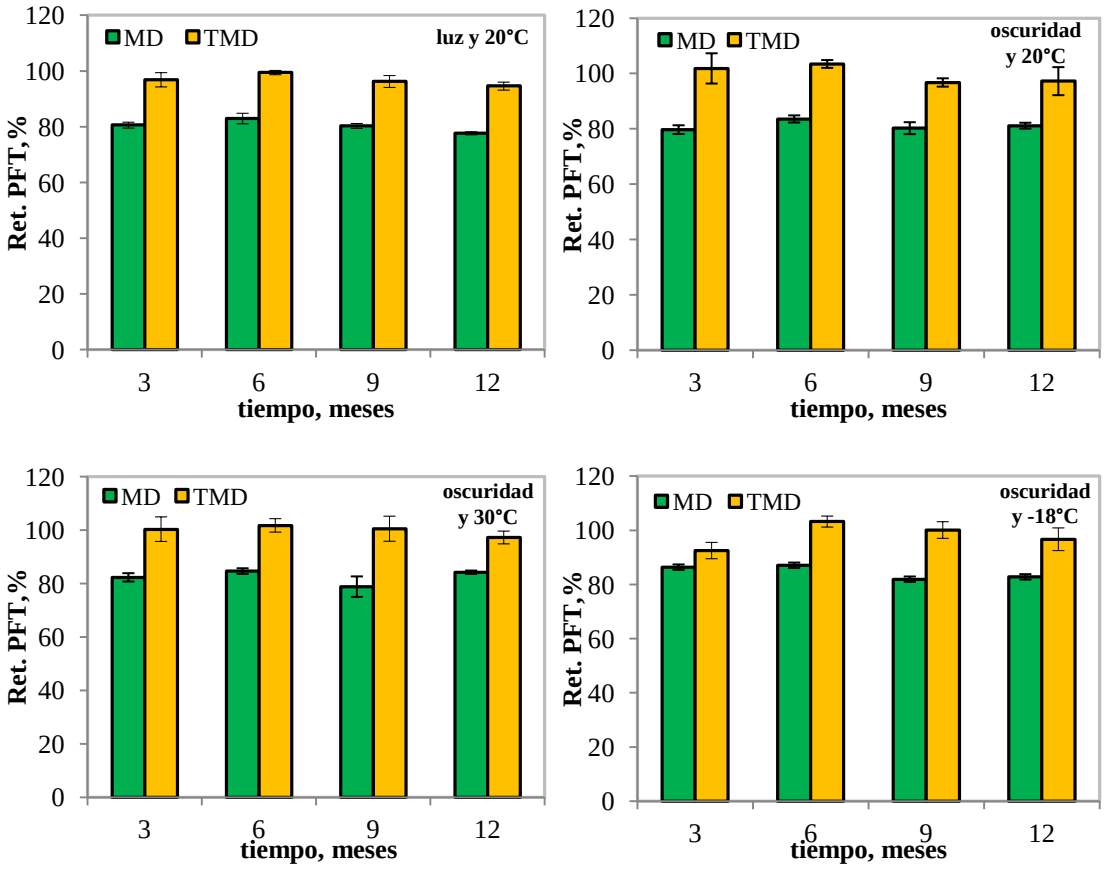


**Figura IV.2-12** Retención de polifenoles de polvos S a lo largo del almacenamiento realizado durante 12 meses en 4 condiciones: Luz y 20ºC, (I); Oscuridad y 20ºC, (O); Oscuridad y 30ºC, (T); Oscuridad y -18ºC, (F). Las barras representan el desvío estándar de la media.

IV.2.4.2.3. *Actividad antirradicalaria*

En la **Figura IV.2-13** se observan la actividad antirradicalaria de los polvos S expuestos a las cuatro condiciones de almacenamiento. Del ANOVA multifactor realizado sobre las pendientes de las rectas de ajuste se obtuvo interacción significativa entre los factores "Matriz" y "Condición". Por lo tanto, el %ARA de cada muestra depende de la matriz encapsulante y de la condición de almacenamiento. Por lo expuesto anteriormente no puede considerarse por separado a cada factor, sino que ambos inciden sobre la capacidad antirradicalaria de los polvos S.

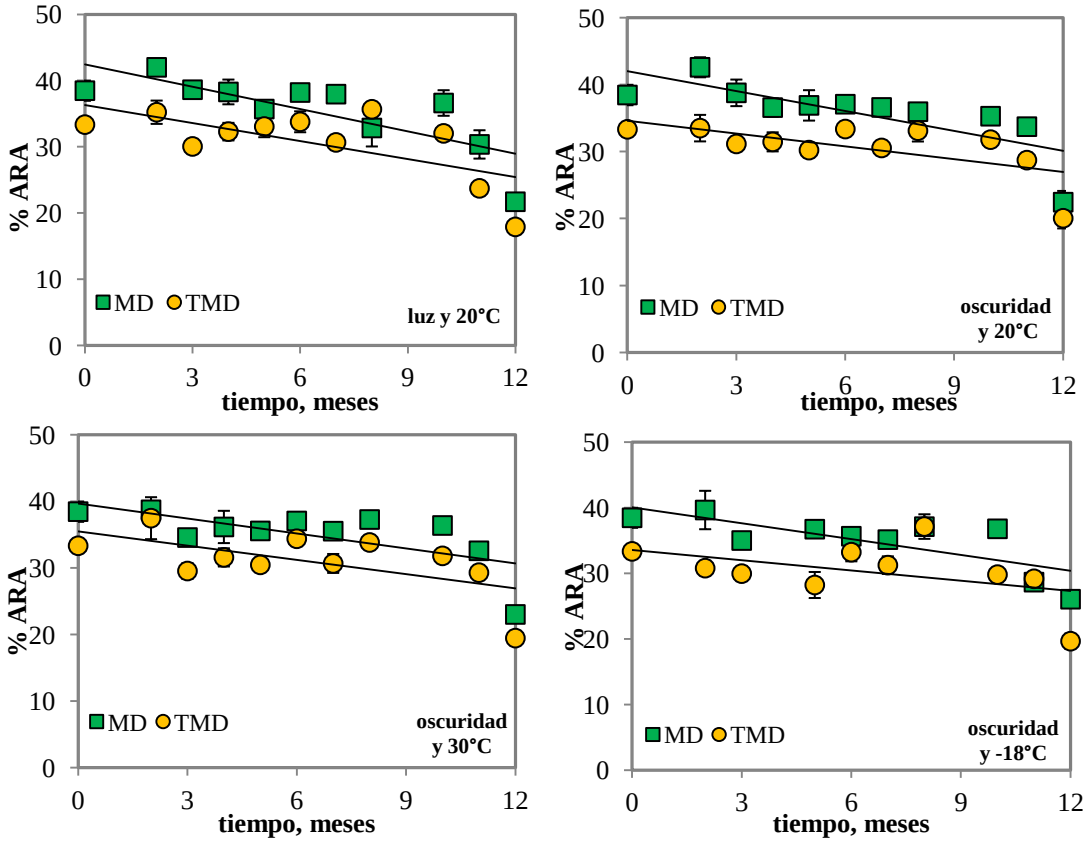


**Figura IV.2-13** Actividad antirradicalaria del polvo S expuesto a diferentes condiciones de almacenamiento: a) Oscuridad y 30ºC (T); b) Oscuridad y 20ºC (O); c) Luz y 20ºC (I);d) Oscuridad y -18ºC (F). Las barras representan el desvío estándar de la media.

El jugo en polvo formulado con matriz MD presentó decaimientos de %ARA similares en todas las condiciones de almacenamiento expuestas. La media general de

las pendientes de todas las curvas con matriz MD obtenidas en las diferentes condiciones fue de -0,97± 0,09; es decir que en el transcurso de un mes se produjo una disminución de la actividad antirradicalaria de ~1%. Por otro lado, los polvos con matriz TMD presentaron diferentes comportamientos de degradación de la actividad antirradicalaria que dependieron de la condición de almacenamiento. La exposición a la luz afectó significativamente la capacidad de captación de radicales libres; las muestras con matriz TMD presentaron las mayores pendientes de degradación en esa condición de almacenamiento (-1,02). La conservación del jugo en polvo en freezer fue la mejor condición de almacenamiento por cuanto la pendiente de degradación media resultó significativamente inferior (-0,12), lo que se tradujo como una mayor conservación de la actividad antirradicalaria durante los meses de estudio. No se encontraron diferencias significativas entre las pendientes de degradación de las condiciones de almacenamiento en oscuridad a 20°C (-0,6) y 30°C (-0,7).

### IV.2.5. **Integración de resultados**

En la **Figura IV.2-14** se presenta un análisis de componentes principales (ACP) realizado para detectar patrones entre todas las variables y los polvos analizados. El diagrama expresa la relación de las 12 propiedades fisicoquímicas medidas sobre los polvos y las resume en dos nuevas variables, no correlacionadas denominadas "componentes principales " (CP1 y CP2). El CP1 permitió explicar el 64,52% del total de la varianza mientras que el CP2 permitió explicar el 28,25%, por lo tanto el ACP representaría el 92,77% de la variabilidad total de este sistema. Las relaciones se obtuvieron estadísticamente mediante un análisis de clusters, y se utilizaron para indicar las figuras elipsoidales sobre el diagrama de ACP. Como puede observarse, los polvos obtenidos por un mismo método de deshidratación están conectados entre sí con una figura elipsoidal, debido a que difieren en la formulación en cuanto a la relación cantidad de matriz encapsulante/jugo lo que desplaza a los polvos S hacia el lado derecho del diagrama por ser la dirección en donde se incrementa la luminosidad del color y a los polvos L hacia el lado izquierdo del diagrama, que es la dirección en donde se incrementa el contenido de agua de los polvos. Además puede apreciarse que las

formulaciones para ambos polvos con matriz MD se ubican sobre el cuadrante inferior del diagrama en concordancia con el incremento de la densidad aparente. Sin embargo, como puede observarse en la **Tabla IV.2-4,** la única propiedad física que se modificó por la incorporación de trehalosa es la densidad aparente sólo para los polvos S. Entre los polvos L no se encontraron diferencias estadísticamente significativas para la densidad aparente ni para ninguna otra propiedad física expresada. Probablemente esto se deba a las proporciones adicionadas, ya que los polvos obtenidos por secado por aspersión poseen el doble de concentración del azúcar en comparación a los liofilizados.

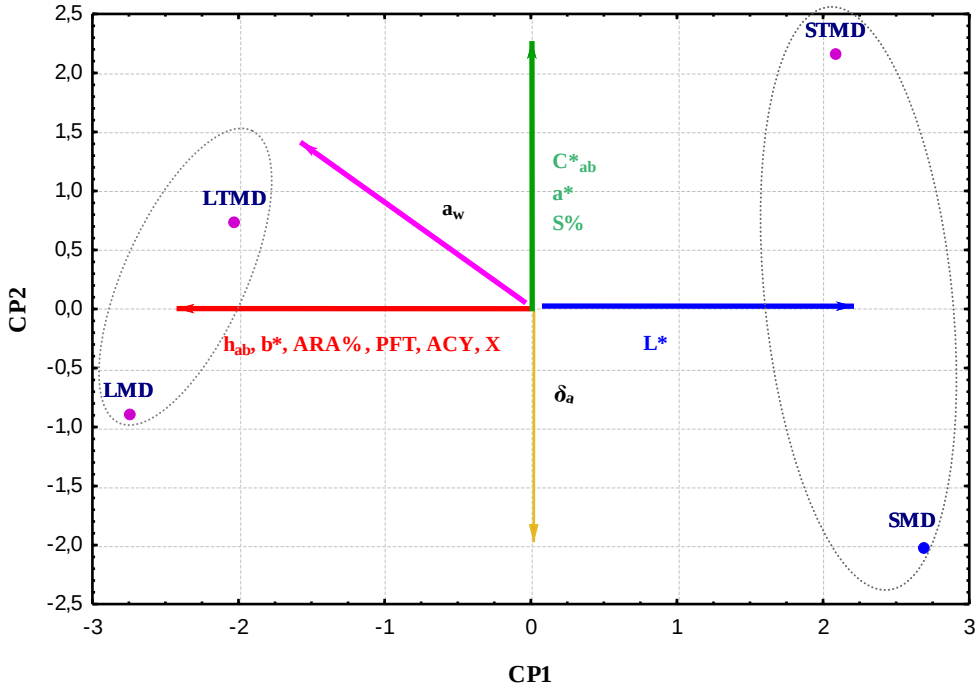


**Figura IV.2-14** Análisis de componentes principales (ACP) para polvos obtenidos por liofilización (L) y secado por aspersión (S), con el uso de dos matrices sólidas encapsulantes, maltodextrina (MD) y una mezcla trehalosa-maltodextrina (TMD).

En cuanto al color se observa que el uso de trehalosa produjo un incremento en la saturación del color para ambos polvos, en concordancia con los valores de la **Tabla IV.2-2**. El disacárido una vez disuelto en el jugo de zarzamora favoreció las reacciones de copigmentación, por asociación entre las antocianinas y los polifenoles presentes lo

que explicaría la disminución de estos compuestos bioactivos en comparación a su respectivo polvo MD (ver tabla **Tabla IV.2-3**).

Los cambios de color producidos por el almacenamiento en diferentes condiciones durante un año fueron de muy poca magnitud para los polvos L y S. Estos resultados resultan promisorios para la aplicación de ambos polvos como colorantes naturales.

Los polvos LMD conservaron por lo menos un 90% de pigmentos antociánicos almacenados durante un año, y una muy alta retención de polifenoles (~ 88%), mientras que los polvos L con matriz TMD luego de un año de almacenamiento conservaron el contenido inicial de los pigmentos antociánicos encapsulados y al menos un 80 % de su contenido fenólico. La actividad antirradicalaria de ambos polvos disminuyó progresivamente presentando el mismo decaimiento de actividad, independientemente de la matriz encapsulante utilizada y de la condición de almacenamiento sometida.

Los polvos S presentaron luego de un año de almacenamiento porcentajes de retención de compuestos bioactivos muy altos, lo cual permitiría la aplicación de los mismos como ingrediente funcional. Particularmente los polvos STMD presentaron una mejor retención de pigmentos antociánicos y el 100% del contenido inicial de compuestos fenólicos luego de un año de almacenamiento en todas las condiciones estudiadas. El almacenamiento del polvo STMD al resguardo de la luz y temperaturas de -18°C produjo una mínima degradación de la capacidad de captación de radicales libres durante el mismo periodo. Adicionalmente, los polvos almacenados en oscuridad a 20° C presentaron muy buena retención de la actividad antioxidante, lo que implica una ventaja desde el punto de vista económico.

### IV.2.6 **Conclusiones**

Se obtuvieron cuatro polvos de zarzamora de diferentes propiedades fisicoquímicas y funcionales de acuerdo al proceso de deshidratación aplicado y a la matriz encapsulante utilizada.

**En cuanto a la retención de compuestos bioactivos:**

- La utilización de trehalosa:maltodextrina como matriz encapsulante en comparación con la matriz maltodextrina, provocó una pequeña disminución, aunque significativa, del contenido de antocianinas y polifenoles de los polvos, probablemente debido al fenómeno de copigmentación.
- Los polvos liofilizados con maltodextrina como matriz encapsulante presentaron la mayor retención de compuestos bioactivos y de actividad antirradicalaria.

**En cuanto a las propiedades físicas:**

- En polvos liofilizados, la utilización de trehalosa en la formulación no resultó favorable desde el punto de vista de la disminución de las temperaturas de transición vítrea. Incluso, a valores de humedad relativa mayores a 33% se observó cierto grado de cristalización del azúcar.
- La mayor concentración de matriz encapsulante utilizada en el secado por aspersión condujo a los polvos que presentaron las mejores propiedades físicas, con mayores valores de $T_g$ y menor movilidad molecular que los polvos liofilizados.
- La elevada solubilidad de los polvos obtenidos resulta adecuada para su aplicación como agentes colorantes.

**En cuanto a las aplicaciones:**

Los estudios de almacenamiento llevados a cabo con ambos polvos durante un año mostraron que, envasados adecuadamente de modo de mantener su contenido de agua, pueden ser expuestos a diferentes condiciones de luz y temperatura sin perder las características cromáticas y los compuestos bioactivos encapsulados.

- Si se quiere desarrollar un polvo de alta capacidad colorante sería recomendable el proceso de liofilización que permite obtener polvos formulados con alta concentración de jugo de fruta, con un alto potencial tintóreo.

- Si se pretende obtener un polvo colorante con menor costo y buenas propiedades físicas se podría utilizar el proceso de secado por aspersión incorporando una alta concentración de matriz encapsulante.
- Si se desea obtener polvos con alta retención de compuestos bioactivos en el almacenamiento, todas las formulaciones analizadas fueron adecuadas; sin embargo, se destaca que el uso de trehalosa permitiría obtener productos que conservan el contenido inicial de polifenoles.
- Los polvos desarrollados en este trabajo podrían emplearse como ingredientes colorantes para jugos deshidratados de frutas rojas, para yogures, para bebidas funcionales, etc. Además, las formulaciones podrían considerarse para el desarrollo de alimentos nutracéuticos, específicamente suplementos dietarios a base de berries.

# V. CONCLUSIONES FINALES

- La aplicación de técnicas combinadas de deshidratación y pretratamientos de escaldado e infusión seca permitió obtener productos deshidratados de buena calidad a partir de cereza. Se trata de productos frutales de una apariencia general agradable en cuanto a forma y color, con diferentes propiedades fisicoquímicas. Es importante destacar que en el mercado argentino no se encuentran disponibles productos a partir de cerezas de las características de los generados en este trabajo, lo que permitiría ampliar la gama de productos disponibles durante todo el año en base a esta fruta.
- Los pretratamientos de infusión con azúcares representan alternativas factibles para generar productos deshidratados. Sin embargo, es necesario profundizar en los siguientes aspectos:
    - Aumento de la retención de compuestos bioactivos, teniendo en cuenta los numerosos y complejos mecanismos de deterioro de los mismos, que tienen lugar durante las distintas etapas de la deshidratación.
    - Incorporación de humectantes/endulzantes menos calóricos, lo cual permitiría obtener nuevas alternativas de golosinas/snacks saludables.
- La interacción de las antocianinas monoméricas con otros compuestos fenólicos, magnificada por la presencia de azúcares y ácidos orgánicos, conduce al fenómeno de copigmentación. Este fenómeno debe ser estudiado en mayor profundidad para tener una mejor comprensión de la estabilización del color y la pérdida de compuestos bioactivos en alimentos procesados a partir de berries y cherries.
- La aplicación de técnicas de liofilización y secado por aspersión permitió obtener diferentes polvos en base a jugo de zarzamora con potencial aplicación en la formulación de alimentos funcionales. En la actualidad no se venden en el mercado argentino colorantes naturales ni ingredientes funcionales con las características de los polvos generados en este trabajo.

# VI. NOMENCLATURA

# VI. NOMENCLATURA

**PRODUCTOS DESHIDRATADOS EN BASE A CEREZA:**

SC = Secado control

SE = Secado con escaldado

SIS = Secado con infusión seca

LC = Liofilizado control

LE = Liofilizado con escaldado

LIS = Liofilizado con Infusión Seca

**POLVOS DE ZARZAMORA:**

MD = Maltodextrina

TMD = Trehalosa-Maltodextrina

S = Secado por aspersión

L = Liofilización

**DETERMINACIONES FISICOQUÍMICAS:**

$a_w$ = actividad acuosa

X = contenido de agua

AT = azúcares totales

AR = azúcares reductores

PFT = polifenoles totales

ARP = poder antirradicalario

ARA% = actividad antirradicalaria

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 o saturación del color

$h_{ab}$ = ángulo de tono

$\Delta E^*_{ab}$ = cambio global de color

ACY = antocianinas monoméricas

IDA = índice de degradación de antocianinas

%CP = color polimérico

E% = encogimiento

$\rho_a$ = densidad aparente

$F_{max}$ = fuerza máxima

$\Delta F_{max}$ = distancia correspondiente a la fuerza máxima

W = trabajo

$T_g$ = temperatura de transición vítrea

$T_2$ = tiempo de relajación

H = higroscopicidad

$k_1$ = constante de velocidad de Peleg

$k_2$ = constante de capacidad de Peleg

CR = capacidad de rehidratación

S% = solubilidad

**CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DE LOS POLVOS DE ZARZAMORA:**

I = exposición a la luz y 20º C

O = oscuridad y 20º C

T = oscuridad y 30º C

F = oscuridad y -18ºC

# VII. BIBLIOGRAFÍA

Abramovič, H.; Klofutar, C. (2002). Water sorption isoterms of some maltodextrin samples. Acta Chimica Slovenica, 49, 835-844.

Adhikari, B.; Howes, T.; Bhandari, B.; Troung, V. (2003). Characterization of the surface stickiness of fructose-maltodextrin solutions during drying. Drying Technology, 21 (1), 17–34.

Aguado Alonso, J.; Calles Martin, J.A.; Cañizares Cañizares, P.; López Pérez, B; Santos López, A.; Serrano Granados, D.P. (2002). Ingeniería de la industria Alimentaria. Volumen III. "Operaciones de conservación de alimentos". Editor Francisco Rodríguez Somolinos. Editorial Síntesis.

Agudelo-Laverde, L.M., Acevedo, N.C., Schebor, C., Buera, M.P. (2011). Integrated approach for interpreting browning rate dependence. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 44: 963-968.

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-solido 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.; del Valle, J.; Karel, M. (1995). Caking phenomena in amorphous food powders. Trends in Food Science & Technology, 6, 149–155.

Aktas, T., Fujii, S., Kawano, Y., Yamamoto, S. (2007). Effects of pretreatments of sliced vegetables with trehalose on drying products. Food and Bioproducts Processing, 85(3):178–183.

Alonso J.; Alique R. (2006). Tratamiento postcosecha para cerezas. Dpto. de Ciencia y Tecnología de Productos Vegetales. Instituto del Frío (CSIC).

Alonso J.; Tortosa M.; Canet W.; Rodríguez M. (2005) Ultrastructural and Changes in Pectin Composition of Sweet Cherry from the Application of Prefreezing Treatments. Journal Of Food Science,70 (9): E526-E530.

Alonso, J.; Canet, W.; Rodríguez, T. (1994). Mechanical assessment of texture of sweet cherries: Effects of freezing. Journal Sci Food Agric, 66: 1-7.

Alzamora, S.M., Castro, M., Nieto, A., Vidales, S., Salvatori, D. (2000).The role of tissue microstructure in the textural characteristics of minimally processed fruits. In: Alzamora, S.M., Tapia, M.S., López-Malo, A. (Eds.), Minimally Processed Fruits and Vegetables. Aspen Publishers Inc., Gaithersburg, MD, pp. 153–171.

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.

Anderson, C.M. (2012). Frutas finas (berries). En Variedades y porta injertos de frutales de uso público. Ediciones INTA. EEA Concordia Entre Ríos. ISBN: 978-987-679-171-1.7-9.

Anekella, K.; Orsat, V. (2013). Optimization of microencapsulation of probiotics in raspberry juice by spray drying. LWT - Food Science and Technology, 50: 17-24.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). (1990). Official Methods of Analysis, 15th ed. Virginia, USA: Association of Official Analytical Chemists, Inc.

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.

Arguiñano, K. (2000). Frutas. Guías de Alimentación y Nutrición. Ed. Ikertek. Barcelona.

Arnal, S. L. [y otros]. 2009. Anuario Estadístico 2008, Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), (Rio Negro) pág. 44-48.

Asen, S., Stewart, R.N., Norris, K.H. (1972). Co-pigmentation of anthocyanins in plant tissues and its effect on color. Phytochemistry, 11(3): 1139–1144.

Astigarraga-Urquiza, J.; Astigarraga-Aguirre, J. (1995). Hornos de alta frecuencia y microondas. Teoría, cálculo y aplicaciones. Mc Graw-Hill.

Bakowska, A.M., Kucharska, A.Z., Oszmianski, J., (2003). The effects of heating, UV irradiation and storage on stability of anthocyanin-polyphenol copigment complex. Food Chemistry, 81: 349–355.

Bakowska-Barczak A.M., Kolodziejczyk P.P. (2011). Black currant polyphenols: Their storage stability and microencapsulation. Industrial Crops and Products, 34: 1301– 1309.

Barbosa-Cánovas, G.V., Vega-Mercado, H. (2000). Deshidratación de Alimentos. Editorial ACRIBIA, S.A. Zaragoza (España).

Barda, N. y Raffo, M. D. (2010). Fruticultura y diversificación Nº 63. INTA EEA Alto Valle. Pág.: 8-13.

Bargioni, G. (1996). Sweet cherry scions: characteristics of the principal commercial cultivars, breeding objectives and methods. In: A.D. Webster y N.E. Looney. London, Cab International. Pp. 73-112.

Beattie, J.; Crozier, A.; Duthie, G. (2005). Potential health benefits of berries. Current Nutrition & Food Science, 1, 71–86.

Bellows, R.; King, C. (1973). Product collapse during freeze drying of liquid foods, AIChE Symposium Series, 69: 33–41.

Beristain, C.; Azuara, E.; Vernon-Carter, E. (2002). Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (Prosopis juliflora) as wall material. Journal of Food Science, 67: 206-211.

Bhandari, B.; Datta, N.; Howes, T. (1997). Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. Drying Technology, 15 (2), 671–684.

Bhandari, B.; Hartel, R. (2005). Phase transitions during food powder production and powder stability. In Encapsulated and Food Powder. Onwulata, C.; Konstance, R. (Eds.), Marcel Dekker, New York. 261-292.

Bhandari, B.; Howes, T. (2005). Relating the stickiness property of foods undergoing drying and dried products to their surface energetics. Drying Technology, 23, 781–797.

Bhandari, B.R.; Senoussi, A.; Dumoulin, E.D.; Lebert, A. (1993). Spray drying of concentrated fruit juices. Drying Technology, 11(5): 1081–1092.

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.

Bonaui, C.; Dumoulin, E.; Raoult-Wack, A.-L.; Berk, Z.; Bimbenet, J.J.; Courtois, F.; Trystram, G.; Vasseur, J. (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 Science, 62: 693- 695.

Bonilla. M.C. (2008) Extracción, caracterización y estabilidad de antocianinas y otros compuestos antioxidantes obtenidos a partir de zarzamora. Tesis para la obtención del título Licenciatura en Ingeniera de los alimentos. Universidad de las Américas. Puebla. México.

Boulton, R. (2001). The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. American Journal of Enology and Viticulture, 52: 67-87.

Brambilla, A., Lo Scalzo, R., Bertolo, G., Torreggiani, D. (2008). Steam-Blanched Highbush Blueberry (*Vaccinium corymbosum L.*) Juice: Phenolic Profile and Antioxidant Capacity in Relation to Cultivar Selection. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56: 2643–2648.

Brambilla, A., Maffi, D., Bertolo, G., Torreggiani, D. (2000). Effect of osmotic dehydration time on strawberry tissue structure. In: ICEF 8 ‘‘Eight International Congress on Engineering and Food’’ Book of Abstracts (pp. 211). Puebla, Mexico, April 9–13, 2000.

Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. (1995). Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 28: 25-30.

Brouillard, R.; Dangles, O. (1994). Anthocyanins molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging. Food Chemistry, 51(4): 365 – 371.

Brownmiller C., Howard L.R., Prior R.L. (2008): Processing and storage effects on monomeric anthocyanins, percent polymeric colour, and antioxidant capacity of processed blueberry products. Journal of Food Science, 73: 72–79.

Bruijn, J.; Bórquez, R. (2014) Quality retention in strawberries dried by emerging dehydration methods. Food Research International, 63: 42–48.

Bruzzone, I. (2007). Frutas Finas –Berries. Alimentos Argentinos, 39: 30-33.

Bruzzone, I. (2009); Frambuesas, moras y grosellas. Alimentos Argentinos, 44, 25-29.

CAA (Codigo Alimentario Argentino). (2016) Alimentos Vegetales, Capitulo XI.

Cal, K.; Sollohub, K. (2010). Spray drying technique. I: Hardware and process parameters. Journal of Pharmaceutical Sciences, 99, 575–586.

Caminiti A. (2005). Berries, una alternativa para la región. Ed. INTA. Fruticultura & Diversificación, 46: 22-29. ISSN 1669-7057.

Candan, A. P. (2007). Índices de cosecha y conservación de cerezas frescas. Área Poscosecha INTA Alto valle.

Candan, A. P.; Calvo, G. (2009). Carta de color y calibre para la cosecha de cerezas. Área Poscosecha INTA EEA Alto Valle.

Cano-Chauca, M.; Stringheta, P.; Ramos, A.; Cal-Vidal, J. (2005). Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. Innovative Food Science and Emerging Technologies 6, 420-428.

Cardona, S.; Schebor, C.; Buera, M.; Karel, M.; Chirife, J. (1997). Thermal Stability of Invertase in Reduced-Moisture Amorphous Matrices in Relation to Glassy State and Trehalose Crystallization. Journal of Food Science, 62(1), 105-112.

Casanovas, J.; Batlló, M.; Pujolá. (1990). Estudio de la aptitud de diferentes variedades de cereza para su transformación industrial. Escuela Superior de Agricultura de Barcelona. III Congreso Mundial de Tecnología de Alimentos.

Cavero, R. Y. (2016). *Rubus ulmifolius* Schott. www.mapama.gob.es/es biodiversidad/temas/invenarios-nacionales/iect_rubus_ulmifolius_tcm7-364365.pdf

Chandra, A.; Nair, M.; Iezzoni, A. (1993). Isolation and stabilization of anthocyanins from tart cherries (*Prunus cerasus L.*). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41 (7):1062-1065.

Chaovanalikit, A., Wrolstad, R.E. (2004). Anthocyanin and polyphenolic composition of fresh and processed cherries. Journal of Food Science, 69: 73–83.

Charley, H. (1989) .Tecnología de Alimentos, Editorial Limusa, Mexico. 652-655.

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.,Morata, G., Ayala, A., (2001). Changes in mechanical properties throughout osmotic processes: Cryoprotectant effect. Journal of Food Engineering, 49: 129–135.

Chiralt, A.; Fito P. (2003). Transport mechanisms in osmotic dehydration. The role of the structure. Food Science and Technology International, 9 (3): 179-186.

Chirife, J.; Ferro Fontán, C.; Benmergui, E.A. (1980). The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. IV. $a_w$ prediction in aqueous non electrolyte solutions. Journal of food technology, 15: 59-70.

Cho, M. J.; Howard, L. R.; Prior, R. L.; Clark, J. R. (2004). Flavonoid glycosides and antioxidant capacity of various blackberry and red grape genotypes determined by high-performance liquid chromatogrphy/ mass spectrometry. Journal of Science and Food Agriculture, 84: 1771–1782.

Chottamom, P.; Kongmanee, R.; Manklang, C. and Soponronnarit, S. (2012). Effect of Osmotic Treatment on Drying Kinetics and Antioxidant Properties of Dried Mulberry. Drying Technology, 30: 80–87.

Ciurzynska, A.; Lenart, A. (2010). Rehydration and sorption properties of osmotically pretreated freeze-dried strawberries. Journal of Food Engineering, 97: 267–274.

COFECYT a*: www.cofecyt.mincyt.gov.ar/pcias_pdfs/.../UIA_frutas_finas_08.pdf*

COFECYT b: *www.cofecyt.mincyt.gov.ar/pdf/productos.../Frutas_Finas.pdf*

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

Coria Cayupán, Y.; Ochoa, M.; Nazareno, M. Health-promoting substances and antioxidant properties of *Opuntia sp*. fruits. Changes in bioactive-compound contents during ripening process. Food Chemistry 2011, 126, 514–519.

Czyżowska, A.; Pogorzelski, E. (2004). Changes to polyphenols in the process of production of must and wines from blackcurrants and cherries. Part II. Anthocyanins and flavanols. Eur Food Res Technol 218 (4): 355-359.

Dai, J.; Gupte, A.; Gates, L; Mumper, R.J. (2009). A comprehensive study of anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: Extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms. Food and Chemical Toxicology, 47: 837–847.

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.

Dergal, S.B. (2006). Pigmentos, Química de los alimentos, Editorial Pearson, 7: 417-422.

DeZarn, T.J. (1995). Food ingredient encapsulation. In Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients; American Chemical Society: Washington, DC. 74–86.

Di Scala, K.C.; Crapiste, G.H. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 41(5): 789–795.

Doymaz, I.; Ismail, O. (2011) Drying characteristics of sweet cherry. Food and Bioproducts Processing , 89: 31–38.

Drake, S.R.; Elfving, D.C. (2002). Indicators of maturity and storage quality of 'Lapins' sweet cherry. HortTechnology, 12(4): 687-690.

Duangmal, K.; Saicheua, B.; Sueeprasan, S. (2008). Colour evaluation of freeze-dried roselle extract as natural food colorant in a model system of a drink. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 41: 1437–1445.

Eroski Consumer.(2013). www.frutas.consumer.es/cereza/propiedades

Ersus, S.; Yurdagel, U. (2007). Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota L.*) by spray dryer. Journal of Food Engineering, 80: 805-812.

Es-Safi, N.; Cheynier, V.; Moutounet, M. (2000). Study of the reaction between (+)-catechin and furfural derivatives in the presence of anthocyanins and their implication in food color change. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 5946–5954.

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.

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.

Fan-Chiang, H. J.; Wrolstad, R. E. (2005). Anthocyanin pigment composition of blackberries. Journal of Food Science, 70, C198–C202.

Fan-Chiang, H.; Wrolstad, R. (2010). Sugar and nonvolatile acid composition of blackberries. Journal of AOAC International, 93(3), 956–65.

Fang, Z.; Bhandari, B. (2011). Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. Food Chemistry, 129: 1139–1147.

FAO. (2009). FaoStat: Agriculture Data. http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor

Fazaeli, M.; Emam-Djomeh, Z.; Ashtari, A.; Omid, M. (2012). Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. Food and Bioproducts Processing, 90: 667–675.

FDF, Federación para el desarrollo frutícola. (2010). Programa de difusión tecnológica en cerezos. Guía de prácticas y manejos en cosecha de cerezas: http://www.fdf.cl/pdtcerezos.

Femenia, A.; Bestard, M.J.; Sanjuan, N.; Rosselló, C.; Mulet, A. (2000). Effect of rehydration temperature on the cell wall components of broccoli (*Brassica oleracea* L. Var. Italica) plant tissues. Journal of Food Engineering, 46(3):157-163.

Fenema, O. (1996). Química de los Alimentos. Acribia Ed., Zaragoza, Spain.

Ferrari, C.C.; Germer, S.P.M.; de Aguirre, M. (2012). Effects of spray-drying conditions on the physicochemical properties of blackberry powder. Drying Technology, 30(2): 154–163.

Ferreyra, R.; Sellés, G. (2002). Manejo de riego en el cultivo de cerezo. Universidad Católica de Valparaíso. Facultad de Agronomía. Seminario: Cultivo del Cerezo en la zona centro norte de Chile: pág. 1-28.

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.

Flink, J.M. (1983). Nonenzymatic browning of freeze-dried sucrose. J. Food Sci., 48: 539–542

Fomesa. (2013) http://www.fomesa.net/Calidad/Factores

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.

Francis, F. (1989). Food colorants: anthocyanins. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 28(4): 273–314.

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.

Galmarini, M.; Schebor, C.; Zamora, M.; Chirife, J. (2009). International Journal of Food Science and Technology, 44(10): 1869-1876.

Gharsallaoui, A.; Roudaut, G.; Chambin, O.; Voilley, A.; Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. Food Research International, 40, 1107–1121.

Giangiacomo, R. Torreggiani, D., Erba, M., Messina, G. (1994). Use of osmodehydrofrozen fruit cubes in yogurt. Italian Journal of Food Science, 3:345-350.

Gil, A. M.; Belton, P. S.; Hills, B. P. (1996). Applications of NMR to food science. Annual Reports on NMR Spectroscopy, 32: 1–49.

Gil, G. (2000). La producción de fruta. Santiago, Ediciones Universidad Católica de Chile: 583.

Giovanelli, G., Brambilla, A., Sinelli, N. (2013). Effects of osmo-air dehydration treatments on chemical, antioxidant and morphological characteristics of blueberries. LWT - Food Sci. Technol., 54: 577–584.

Giraldo Gómez, G.; Orrego-Alzate, C.; Grajales, L.; Telis, V.; Gabas, A.; Telis-Romero, J. (2011) Effect of drying methods on the thermodynamic properties of blackberry pulp powder. DYNA, 78 (168), 139-148.

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.

Giusti, M. M.; Wrolstad, R. E. (2005). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. Unit F1.2. In R. E. Wrolstad & S. J.

Schwartz (Eds.), Handbook of food analytical chemistry, vol. 2: pigments, colorants, flavors, texture, and bioactive food components (pp. 19–3). New York: John Wiley & Sons Inc.

Giusti, M.; Wrolstad, R. (2001) Anthocyanins. Characterization and measurement with UV–visible spectroscopy. In: Current Protocols in Food Analytical Chemistry. Wrolstad, R.E., E. Ed.; John Wiley & Sons, Inc: New York; 1-13.

Gómez Riera, P., Bruzone, I; Kirschbaum, D. (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.

González, E. M.; Begoña de Ancos, M. (2003). Relation between bioactive compounds and free radical-scavenging capacity in berry fruits during frozen storage. J. Sci. Food Agric., 83, 722–726.

González-Fesler, M.; Salvatori, D.M.; Gómez, P.; Alzamora, S.M. (2008). Convective air drying of apples as affected by blanching and calcium impregnation. Journal of Food Engineering, 87(3): 323-332.

Goula, A.; Adamopoulos, K. (2010). A new technique for spray drying orange juice concentrate. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 11, 342–351.

Goula, A.M; Adamopoulos, K.G. (2003). Spray drying performance of a laboratory spray dryer for tomato powder preparation. Drying Technology, 21(7), 1973-1289.

Grabowski, S., Marcotte, M., Quan, D., Taherian, A.R., Zareifard, M.R., Poirier, M., Kudra, T. (2007). Kinetics and Quality Aspects of Canadian Blueberries and Cranberries Dried by Osmo-Convective Method. Drying Technology, 25: 367–374.

Green, A. (1971). Soft fruit. In Hulme, A.C, ed. The biochemistry of fruit and their products, vol. 2, New York: Academic Press, 375-410.

Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of research, 8: 89-96.

Gross, K.C. (1984). Fractionation and partial characterization of cell walls from normal and nonripening mutant tomato fruit. Physiol Plant 62:25–32.

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.

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.

Haque, M.; Roos, Y. (2006). Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/protein mixtures. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 7, 62 – 73.

Harborne, J. (1994). The Flavonoids: Advances in Research Since 1986. CRC Press, London. ISBN: 0412480700.

Harnkarnsujarit, N.; Sanguansri Charoenrein, S.; Roos, Y.H. (2012). Microstructure formation of maltodextrin and sugar matrices in freeze-dried. Carbohydrate Polymers, 88: 734– 742.

Heredia, A., Barrera, C., Andrés A. (2007). Drying of cherry tomato by a combination of different dehydration techniques. Comparison of kinetics and other related properties. Journal of Food Engineering, 80: 111–118.

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, Malasya.

Hillebrand, S., Schwarz, M., & Winterhalter, P. (2004). Characterization of anthocyanins and pyranoanthocyanins from blood orange (Citrus sinensis (L.) Osbeck) juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52: 7331−7338.

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. (1994). Food colour and appearance. Cambridge, UK: Blackie Academic & Professiol.

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.

Iglesias, H.; Chirife, J.; Buera, M. (1997). Adsorption isotherm of amorphous trehalose. Journal of the Science of Food and Agriculture, 75(2), 183-186.

Jafari, S.M.; Mahdavi-Khazaei, K.; Hemmati-Kakhki, A. (2016). Microencapsulation of saffron petal anthocyanins with cress seedgum compared with Arabic gum through freeze drying. Carbohydrate Polymers, 140: 20–25.

Jakobek, L.; Šeruga, M.; Voća, S.; Šindrak, Z.; Dobričević, N. (2009). Flavonol and phenolic acid composition of sweet cherries (*cv. Lapins*) produced on six different vegetative rootstocks. Scientia Horticulturae, 123(1): 23–28.

Kader, F., Rovel, B., & Metche, M. (1993). Role of invertase in sugar content in highbushblueberries (Vaccinium corymbosum, L.). LWT e Food Science and Technology, 26, 593-595.

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. Carbohyd. Polymers, 18: 77-88.

Kammski, W.; Tomczak, E. (2000). Degradation of ascorbic acid in drying process – a comparison of description methods. Drying Technology, 18(3): 777–790.

Kappel, F.; Fisher-Fleming, B.; Hogue, E. (1996). Fruit characteristics and sensory attributes of an ideal sweet cherry. HortScience 31(3): pp. 443-446.

Karel, M.; Anglea, S.; Buera, P.; Karmas, R.; Levi, G.; Roos, Y. (1994). Stability-related transitions of amorphous foods. Thermochim. Actu, 246: 249-69.

Kaume, L.; Howard, L.; Devareddy L. (2012). The Blackberry Fruit: A Review on Its Composition and Chemistry, Metabolism and Bioavailability, and Health Benefits. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 60: 5716–5727.

Kenyon, M. (1995). Modified Starch, Maltodextrin, and Corn Syrup Solids as Wall Materials for Food Encapsulation. In Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. ACS Symposium Series, 590: 42-50.

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.

Kim, S.B.; Hayase, F.; Kato, H. (1986). Desmutagenic effects of melanoidins against amino acid and protein pyrolysates. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34: 354–358.

Kirakosyan, A.; Seymour, E.; Urcuyo Llanes, D.; Kaufman, P.; Bolling, S. (2009). Chemical profile and antioxidant capacities of tart cherry products. Food Chemistry, 115: 20-25.

Knee M, Bartley IM (1981) In: Friend J, Rhodes MJC (eds) Recent advances in the biochemistry of fruit and vegetables. Academic, New York, pp 133–148

Kobylewski, S.; Jacobson, M. F. (2010). Food Dyes, A Rainbow of Risks. Washington: Center for Science in the Public Interest.

Koc, B., Eren, I., Ertekin, F.K., (2008). Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: the effect of drying method. Journal of Food Engineering, 85 (3): 340-349

Komes, D.; Lovric, T.; Kovacevic Ganic, K.; Gajdos Kljusturic, J.; Banovic, M. (2005). Trehalose improves flavour retention in dehydrated apricot puree. International Journal of Food Science and Technology, 40, 425–435.

Komes, D.; Lovric, T.; Kovacevic Ganic, K.; Gracin, L. (2003). Study of trehalose addition on aroma retention in dehydrated strawberry puree. Food Technology Biotechnology, 41(2), 111-120.

Kopjar, M.; Jakšić, K.; Piližota, V. (2012). Influence of sugars and chlorogenic acid addition on anthocyanin content, antioxidant activity and color of blackberry juice during storage. Journal of Food Processing and Preservation, 36, (6): 545-552.

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 1H 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.

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.; Zogzas, N. P.; Maroulis, Z. B. (1997). Modelling shrinkage and porosity during vacuum dehydration. International Journal of Food Science & Technology, 32: 445–458. doi:10.1111/j.1365-2621.1997.tb02119.x

Krokida, M.K., Maroulis, Z.B., Saravacos, G.D. (2001). The effect of the method of drying on the colour of dehydrated products. International Journal of Food Science and Technology, 36: 53-59.

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.

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, 6, 2031–2047.

Lana, M.M.; Tijskens, L.M.M.; Kooten, O. (2006). Modelling RGB colour aspects and translucency of fresh-cut tomatoes. Postharvest Biology and Technology, (40): 15-25.

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.

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

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.

Leistner, L. (2000). Hurdle Technology in the Design of Minimally Processed Foods. In: S.M. Alzamora, S. Tapia & A. López-Malo (Eds.), Minimally Processed Fruits and Vegetables, (pp. 13-27). Maryland, USA: Aspen Publishers, Inc.

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; Flink, J.M. (1984). Osmotic concentration of potatoes. 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 Research International, 28:145-51.

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. (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.; Jakubczyk, E. (2004). Effect of Hot Air Temperature on Mechanical Properties of Dried Apples. Journal of Food Engineering, 64 (3): 307-314.

Lin, T.M., Durance, T.D., Scaman, C.H. (1998). Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. Food Research International, 31, 111-317.

Longinotti, M. P.; Mazzobre, M. F.; Buera, M. P.; Corti, H. R. (2002). Effect of salts on the properties of aqueous sugar systems, in relation to biomaterial stabilization. 2. Sugar crystallization rate and electrical conductivity Phys. Chem. Journal of Chemical Physics, *4*, 533-540.

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.

Lozano, R.D. (1978). Tolerancias de color. El color y su medición. Editorial AméricaLee. Buenos Aires. Argentina.

MacDougall, D.B. (2002). Colour in Food: Improving Quality; Woodhead Publishing: New York; 265–280.

Macheix, J.J., Fleuriet, A., Billot, J. (1990). Fruit Phenolics. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.

Mahdavi, S. A.; Jafari, S. M.; Ghorbani, M.; Assadpour, E. (2014). Spray drying microencapsulation of anthocyanin by natural biopolymers: A review. Drying Technology, 32 (5): 509–518.

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.

Maltini , E, Torreggiani, D., Rondo Brovetto, B., Bertolo, G. (1993). Functional properties of reduced moisture fruits as ingredients in food systems. Food research International, 26, 413-419.

Maltini, E., Torreggiani, D., Venir, E. Bertolo, G. (2003). Water activity and the preservation of plant foods. Food Chemistry 82: 79–86.

Mamaní, C. (2015). Situación del Cultivo de Cereza en Mendoza. Producción y Comercialización de Cerezas en Mendoza, Argentina. Ed. Tacchini F. M. 1a ed. Mendoza: Fundación IDR, ISBN: 978-987-45812-0-4, 17-35.

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.

Marques, C.A.; De Michelis, A. (2008). Comparison of drying kinetics for small fruits with and without particle shrinkage considerations. Food Bioprocess Technology,

Marques, L. G.; Silveira, A. M.; Freire, J. T. (2006). Freeze-drying characteristics of tropical fruits. Drying Technology, 24 (4): 457–463.

Marques, L.; Prado, M.; Freire, J. T. (2009). Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. LWT Food Science Technology 42(7):1232-1237.

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, N., A.M. Andrés, A. Chiralt y P. Fito. (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento-entorno. Universidad Politécnica de Valencia, España.

Masters, K. (1991). Spray drying handbook (Quinta ed.). New York: Longman.

Masters, K. (2004). Applying spray drying to customize powder manufacture. Chemical Engineering Journal, 12 (6): 744-749.

Mateus, N.; Freitas, V. (2009). Anthocyanins as food colorants. In Anthocyanins; Winefield, C., Davies, K., Gould, K.E., Eds.; Springer: New York: 284–304.

Mazza, G.; Broiuillard, R. (1990). The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueos solution. Phytochemistry, 29: 1097 – 1102.

Mazza, G.; Miniati, E. (1993). Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grains. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.

Mazzobre, M. F.; Soto, G.; Aguilera, J. M.; Buera, M. P. (2001). Crystallization kinetics of lactose in sytems co-lyofilized with trehalose. Analysis by differential scanning calorimetry. Food Research International 34, 903–911.

McCune, L.M., Kubota, C., Stendell-Hollis, N.R., Thomson, C.A. (2010). Cherries and Health: A Review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 51(1): 1-12.

Menting, L.; Hoogstad, B.; Thiejssen, H. (1970). Aroma retention during the drying of liquid foods. Journal of Food Technology, 13, 265-280.

Michalczyk, M., Ryszard, M., 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.

Ministerio de Economía y Producción. (2016). http://www.minagri.gob.ar/sagpya/economias_regionales/_frutas/_cadenas/Frutas_finas_berrie_11_07.htm

Mohsenin, N. N. (1986). Physical properties of plant and animal materials: Structure, physical characteristics and mechanical properties. New York: Gordon Breach Science Publishers, 54–67.

Moraga, G.; Martinez-Navarrete, N.; Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment, J. of Food Eng., 62: 315-321.

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.

Muthukumaran, A., Ratti, C., Raghavan, V.G.S. (2008). Foam-mat freeze drying of egg white-mathematical modeling. Part II. Freeze drying and modeling. Drying Technology, 26(4): 513–518.

Nayak, C. A.; Rastogi, N. K. (2010). Effect of selected additives on microencapsulation of anthocyanin by spray drying. Drying Technology, 28(12), 1396-1404.

Nazareno, M.A., Chaillou, L.L., González, E.A. (2011). New insights of natural antioxidants in foods. Chapter 6. In Rosana Filip (Ed.) Multidisciplinary Approaches on Food Science and Nutrition for the XXI Century. (pp. 91-112). ISBN: 978-81-7895-504-9. Kerala, India: Transworld Research Network.

Nelson, N.; Somogy, I. (1944). Colorimetric method for determination of reducing sugars related substances. Journal Biological Chemistry, 153: 375–379.

Ngo, T.; Wrolstad, R.; Zhao, Y. (2007). Color Quality of Oregon Strawberries—Impact of Genotype, Composition, and Processing. Journal of Food Science, 72(1): C025-32.

Nieto, A.; Castro, M.; Alzamora, S.M. (2001). Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango. Journal of Food Engineering 50, 175–185.

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.; 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.

Ochoa, M.R; Kesseler, 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.

Oliger, P., Parraguez, L., Gebauer, M., Arce, P. (1995). Micropropagación y Estudios Regenerativos in vitro de Mora Cultivada *(Rubus spp.)*. Ciencia e Investigación Agraria 22 (3): 123-125.

Orak, H.H., Aktas, T., Yagar, H., Selen I˙sbilir, S., Ekinci, N., Hasturk Sahin, F. (2012). Effects of hot air and freeze drying methods on antioxidant activity, colour and

some nutritional characteristics of strawberry tree (*Arbutus unedo L*) fruit. Food Science and Technology International, 18(4): 391-402.

Ordoñez Pereda, J.; Cambero Rodriguez, 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 Sintesis, S.A.

Osorio, C.M.S.; Franco, M.P.; Castano, M.L.; Gonzalez-Miret, F.J.; Heredia, A.L.; Morales. (2007). Color and flavour changes during osmotic dehydration of fruits. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 8(3): 353-359.

Ott, D. B. (1992). Experimento: pigmentos vegetales. Manual de laboratorio de ciencia de los alimentos. Editorial Acribia: 168-174.

Palzer, S., Dubois, C.; Gianfrancesco, A. (2012). Generation of product structures during drying of food products. Drying Technology, 30 (1):97-105.

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.

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.

Peleg, M. (1988). An Empirical Model for the Description of Moisture Sorption Curves. Journal Food Science, 53: 1216.

Pellegrini, F.A. (2011). Empaque y comercialización de cerezas frescas en Mendoza-Análisis de mercado y costos del sector. Facultad de Economía. Universidad Nacional de Cuyo.

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.

Pirone, B. (2014) Estudios de calidad de cerezas deshidratadas por secado convectivo. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. La Plata. Argentina

Pirone, B., De Michelis, A., Salvatori, D. (2014). Pretreatments effect in drying behaviour and color of mature and immature 'napolitana' sweet cherries. Food and Bioprocess Technology, 7(6): DOI: 10.1007/s11947-013-1238-x.

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.

Plowman, J. E.; Love, J. L.; Herbert, B. R. (2007). Enzyme induced loss of sucrose in berry fruit juices. International Journal of Food Technology, 24: 521-527.

Prinzivalli, C.; Brambilla, A.; Maffi, D.; Lo Scalzo, R.; Torreggiani, D. (2006). Effect of osmosis time on structure, texture and pectic composition of strawberry tissue. European Food Research Technology, 224: 119–127. DOI 10.1007/s00217-006-0298-9

Profrutal. (2010).www.profrutal.com.ar/NEWSLETER/04/mercado.htm

Prothon, F.; Ahrne, L.; Sjoholm, 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.; Sjokhölm, I. (2001). Effects of Combined Osmotic and Microwave Dehydration of Apple on Texture, Microstructure and Rehydration Characteristics. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 34: 95 – 101.

Que, F.; Mao, L.; Fang, X.; Wu, T. (2008), Comparison of hot air-drying and freeze-drying on the physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita moschata Duch*.) flours. International Journal of Food Science & Technology, 43: 1195–1201.

Raffo, D.; Candan, A.P.; Calvo, P. (2009). Variedades de cereza en el Alto Valle. INTA. EEA Alto Valle, 1-16.

Raffo, D.; Vilareal, P.; Ballivián, T.; y Barria, J. (2006). Cerezas en la Norpatagonia. Revista Fruticultura y Diversificación. EEA Alto Valle: 16-20.

Ramos, I. N.; Brandao, T. R. S.; Silva, C. L. M. (2003). Structural changes during air drying of fruits and vegetables. Food Science and Technology International, 9(3), 201-206.

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.; 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: 91-105.

Ratti, C. (2001). Hot air and freeze-drying of high value foods: a review. Journal of food Engineering, 49: 311-319.

Reineccius, G.A. (2014). Carbohydrates as flavor delivery systems. In: Functionalizing Carbohydrates for Food Apliccations. M. Embuscado, ed. DESech Publ., Lanaster PA. p.263-292.

Rentzsch, M.; Quast, P.; Hillebrand, S.; Mehnert, J.; Winterhalter, P. (2007) Isolation and identification of 5-carboxy-pyranoanthocyanins in beverages from cherry (*Prunus cerasus L.*) Innovative Food Science and Emerging Technologies, 8. 333–338.

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.; De Michelis, A. (1994). Parameters affecting freezing, storage and transport of individually frozen Schöeneman raspberries. International Journal of Refrigeration, 17: 209-213.

Rhim, J.; Somi, K.; 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.; Avitabile Leva, A.; Maestrelli A.; Torreggiani, D. (2005). 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.

Rodríguez-Hernández, G.; González-García, R.; Grajales-Lagunes, A.; Ruiz-Cabrera, M. (2005). Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): effect on the

physicochemical properties of powder and reconstituted product. Drying Technology, 23 (4): 955–973.

Roos, Y.H; Himberg, M. (1994). Nonenzymatic browning behavior, as related to glass transition, of a food model at chilling temperatures. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42: 893-898.

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. (1995). Characterization of Food Polymers Using State Diagrams. Journal of Food Engineering, 24: 339-360.

Roos, Y.H., Jouppila, K. & Zielasko, B. (1996). Nonenzimatic 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 sucrosesolutions. 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.

Rossi, M., Giussani, E., Morelli, R., Lo Scalzo, R., Nani, R.C., Torreggiani, D. (2003). Effect of fruit blanching on phenolics and radical scavenging activity of highbush blueberry juice. Food Research International, 36: 999–1005.

Ruan, R., Wang, X., Chen, P. L., Fulcher, R. G., Pescheck, P., Chakrabarti, S. (1999). Study of water in dough using nuclear magnetic resonance. Cereal Chemistry, 76 (2): 231–235.

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 Science 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.

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.

Saravacos, G. D. (2006). Effect of the drying method on the water sorption of dehydrated apple and potato. Journal of Food Science, 32(1), 81–84.

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 (4), 1908–1914.

Schebor, C.; Mazzobre, M. F.; Buera, M.P. (2010). Glass transition and time-dependent crystallization behavior of dehydration bioprotectant sugars. Carbohydrate Research 345: 303–308.

Scheffeldt, P.; Hrazdina, G. (1978). Co-pigmentation of anthocyanins under physiological conditions. Journal of Food Science, 43: 517-520.

Schwarz, M.; Wabnitz, T. C.; Winterhalter, P. (2003). Pathway leading to the formation of anthocyanin–vinylphenol adducts and related pigments in red wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51: 3682−3687.

Schwarz, M.; Wray, V.; Winterhalter, P. (2004). Isolation and identification of novel pyranoanthocyanins from black carrot (*Daucus carota L.*) juice. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52: 5095−5101.

Selim, K.; Khalil, K.; Abdel-Bary, M.; Abdel-Azeim, N. (2008). Extraction, encapsulation and utilization of red pigments from roselle (Hibiscus sabdariffa L.) as natural food colourants. In Food Science and Technology; Fayoum University: Egypt.

Selvedran, R.R. (1985) In: Roberts K, Lloyd AWB, Lloyd CW, Shaw P, Woolhouse HW (eds) The cell surface in plant growth and development. Company of Biologists, Cambridge, England, pp 51–88

Serra, A.T.; Duarte Rui, O.; Bronze, M.R.; Duarte, C.M.M. (2011). Identification of bioactive response in traditional cherries from Portugal. Food Chemistry, 125: 318–325.

Sette, P.; Franceschinis, L.; Schebor, C.; Salvatori, D. (2015). Osmotic dehydrated raspberries: changes in physical and bioactive compounds. Drying Technology, 33(6): 1-12.

Sette, P.; Franceschinis, L.; Schebor, C.; Salvatori, D. (2016a). Fruit snacks from raspberries: Influence of drying parameters on color degradation and bioactive potential. International Journal of Food Science and Technology. DOI: 10.1111/ijfs.13283.

Sette, P.; Salvatori, D.; Schebor, C. (2016b). Physical and mechanical properties of raspberries subjected to osmotic dehydration and further dehydration by Air- and freeze-drying. Food and Bioproducts Processing, 100, 156–171.

Shahidi, F.; Han, X.Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 33: 501–547.

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.

Singleton, V.; Rossi, J. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and 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.

Sosa, N. (2012). Efecto de la trehalosa sobre la encapsulación de aromas cítricos por secado spray. Tesis doctoral. Departamento de Industrias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.

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.

Southgate, D. (1976). Determination of Food Carbohydrates, London, UK: Applied Science Publishers.

Sperling, L. (1986). Introduction to physical Polymer Science. New York: Jhon Wiley y Sons.

Sprayprocess. (2006). Spray dryer, spray dry concepts basics. Recuperado de http://secadospray.blogspot.com.ar/2006/03/spray-dryer-spray-dry-conceptos.html

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.

Suárez, M. M.; López, L.B.. (2012). Alimentación Saludable. Guía Práctica para su realización. 1a Ed. Buenos Aires: Hipocrático. 137. ISBN 978-987-24255-8-6

Šumic´, Z.; Tepic´, A.; Vidovic´, S.; Jokic´, S.; Malbaša, R. (2013). Optimization of frozen sour cherries vacuum drying process. Food Chemistry, 136: 55–63.

Surana, R.; Pyne, A.; Suryanarayanan, R. (2004). Effect of preparation method on physical properties of amorphous trehalose. Pharmaceutical Research, 21(7), 1167-1176.

Talcott, S. T. (2007). Chemical components of berry fruits. In Berry Fruit Value Added Products for Health Promotion, 1st ed.; Zhao, Y., Ed.; CRC: Boca Raton, Florida, Vol. 1, 51-72.

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.

Thijssen, H. (1971). Flavour retention in drying preconcentrated food liquids. Journal of Applied Chemistry & Biotechnology, 21, 372–377.

Timberlake, C.F.; Henry, B.S. (1986). Plant pigments as natural food colours. Endeavour NS,10: 31-36.

Tonon, R. V.; Brabet, C.; Hubinger, M.D.. (2008). Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae Mart*.) powder produced by spray drying. Journal of Food Engineering 88: 411–418.

Torre, L.; Barritt, B. (1977). Quantitative evaluation of rubus fruit anthocyanin pigments. Journal of Food Science, 42(2), 488–490.

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.; Bertolo, G; Genna, A. (1995). Modification of glass transition temperature by osmotic dehydration and color stability of strawberry during frozen storage. In: Proceedings 19th International Congress of Refrigeration, The Hague, The Netherlands, Vol. 1 (pp. 315–321).

Torreggiani, D.; Bertolo, G. (2004). Present and Future in Process Control and Optimization of Osmotic Dehydration: From Unit Operation to Innovative Combined Process: An Overview. Advances in Food and Nutrition Research, 48: 173–238.

Torregiani, 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.

Truong, V.; Bhandari, B.R.; Howes, T. (2005). Optimizations of coccurrent spray drying process for sugar-rich foods. Part II- optimization of spray drying process based on glass transition concept. Journal of Food Engineering, 71(1): 66-72.

Turemis, N.; Kafkas, S.; Kafkas, E.; Onur, C. Fruit characeristics of nine thornless blackberry genotypes. Journal American Pomological Society 2003, 57: 161-165.

Ubbink, J.; Schoonman, A. (2003). Flavor delivery systems. En: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, on-line edition. Wiley, New York.

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.

Usenik, V.; Fabčič, J.; Štampar, F. (2008). Sugars, organic acids, phenolic composition and antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium L.*) Food Chemistry, 107, 185–192

Van Buren, J.P. (1991) In: Walter RH (ed) The chemistry and technology of pectin. Academic, New York, pp 1–22.

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.; Miranda, M.; Clavería, R.; Quispe, I.; Vergara, J.; Uribe, E.; Paez H. y Di Scala, K. (2011) Effect of air temperature on drying kinetics and quality characteristics of osmo-treated jumbo squid (Dosidicus gigas). LWT - Food Science and Technology, 44: 16-23.

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.

Venir, E.; Munari, M.; Tonizzo, A.; Maltini, E. (2007). Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue. Journal of Food Engineering, 81: 27–32.

Viberg, U.; Sjoholm, I. (1998). Sucrose inversion during osmotic pre-treatment of strawberries. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 31: 546–551.

Von Bernard, T.; de Obschatko, E. (2003). Frutas Finas (DOC. A-8); en Componente A: Fortalezas y debilidades del sector Agroalimentario. Estudio 1; EG.33.7: Estudios Agroalimentarios. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA-Argentina). 1-35.

Wallace, T.C.; Giusti, M.M. (2008). Determination of Color, Pigment, and Phenolic Stability in Yogur Systems Colored with Nonacylated Anthocyanins from Berberis boliviana L. as Compared to Other Natural/Synthetic Colorants. Journal of Food Science, 73 (4): C241-C248.

Wang, S. Y.; Lin, H. S. (2000). Antioxidant activity in fruits and leaves of blackberry, raspberry, and strawberry varies with cultivar and developmental stage. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48, 140–146.

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.

Westwood, N. (1982). Fruticultura de zonas templadas. Madrid, Ediciones Mundi-Prensa: Pág. 460.

White, G.; Cakebread, S. (1966). The glassy state in certain sugar- containing food products. Journal Food Technology,1: 73.

Whorton, B.C.; Reineccius, G.A. (1995). Evaluation of mechanisms associated with the release of encapsulated flavor materials from maltodextrin matrices. In G. A. Reineccius, & S.J. Risch (Eds.). Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredients. (pp.143-160). Washington,D.C.:American Chemical Society.

Wijewickreme, A.N.; Krejpcio, Z.; Kitts, D.D. (1999). Hydroxyl Scavenging Activity of Glucose, Fructose, and Ribose-Lysine Model Maillard Products. Journal of Food Science, 64(3): 457-461.

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.

Witrow-Rajchert, D.; Lewicki, P.P. (2006). Rehydration properties of dried plant tissues. International Journal of Food Science and Technology, 41: 1040–1046

Wojdyło, A.; Figiel, A.; Lech, K.; Nowicka P.; Oszmiański J. (2014). Effect of Convective and Vacuum–Microwave Drying on the Bioactive Compounds, Color, and Antioxidant Capacity of Sour Cherries. Food Bioprocess Technology 7, (3): 829-841.

Wrolstad, R. (2005) Handbook of food analytical chemistry. Published by John Wiley & Son, Inc. New Jersey. USA. ISBN 0-471-72187-5

Wrolstad, R., Durst, R., 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 Technology. 48: 92-98.

Yadav, A.K.; Singh, S.V. (2012). Osmotic dehydration of fruits and vegetables: a review. Journal of Food Scientists & Technologists, 49(5): 547–555.

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, 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.

Youssefi, S.; Emam-Djomeh, Z.; Mousavi, S. (2009). Comparison of Artificial Neural Network (ANN) and Response Surface Methodology (RSM) in the prediction of quality parameters of spray-dried pomegranate juice. Drying Technology, 27: 910–917.

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.

Zoffoli, J. (1995). Manejo de post-cosecha de cereza. Universidad de Talca. Escuela de Agronomía. Seminario: El cultivo del cerezo: nuevas variedades, portainjertos y sistemas de conducción: pág.1-11.

Zoffoli, J. (2002). Conservación de calidad en frutas de clima templado. Horticultura: pag. 28.