
ÍNDICE

ÍNDICE DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. El arándano	2
I.1.1. Taxonomía	2
I.1.2. El fruto	3
I.1.3. Valor nutricional	4
I.1.4. Situación actual del cultivo del arándano en Argentina	5
I.2. Las antocianinas	12
I.2.1. Estructura química	13
I.2.2. Factores que afectan su estabilidad	14
I.2.2.1. pH	15
I.2.2.2. Temperatura	17
I.2.2.3. Agua	19
I.2.2.4. Copigmentación	19
I.2.2.5. Oxígeno	23
I.2.2.6. Luz	24
I.2.3. Propiedades colorantes y antioxidantes de las antocianinas	25
I.3. Extracción sólido – líquido	30
I.4. Extracción de antocianinas	36
I.5. Determinación de las condiciones de extracción de antocianinas	39
I.6. Incorporación de antocianinas a matrices alimenticias por impregnación a vacío	41

II. OBJETIVOS	46
II.1. Objetivo general	47
II.2. Objetivos específicos	47
III. MATERIALES Y MÉTODOS	49
III.1. Materia prima	50
III.2. Obtención de los extractos de antocianina	52
III.2.1. Operaciones previas comunes a la ESLA y a la EAF	54
III.2.2. Diseño experimental	56
III.2.2.1. Diseño experimental para la primera serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	59
III.2.2.2. Diseño experimental para la segunda serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	63
III.2.2.3. Diseño experimental para las experiencias de extracción de antocianinas por fermentación	64
III.2.3. Extracción sólido-líquido de antocianinas	66
III.2.3.1. Primera serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	66
III.2.3.2. Segunda serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	67
III.2.4. Extracción de antocianinas por fermentación	68
III.3. Estudio de degradación térmica	71
III.3.1. Orden de la cinética de degradación de las antocianinas	73
III.3.2. Constante de velocidad de degradación	74
III.3.3. Tiempo de vida media	74
III.3.4. Coeficiente de temperatura Q_{10}	75

	Índice
III.3.5. Energía de activación	76
III.3.6. Funciones termodinámicas	77
III.4. Estudio de degradación durante el almacenamiento	80
III.5. Utilización de extracto de antocianinas en la industria alimentaria	81
III.5.1. Fracción volumétrica	86
III.5.2. Deformación volumétrica	87
III.5.3. Porosidad efectiva	88
III.6. Determinaciones analíticas	89
III.6.1. Sólidos solubles	90
III.6.2 pH	90
III.6.3 Antocianinas totales	90
III.6.4. Perfil de antocianinas	93
III.6.5. Fenoles totales	94
III.6.6. Actividad antioxidante	95
III.6.6.1. Método ABTS	95
III.6.6.2. Método DPPH	96
III.6.7. Rendimiento de extracción de antocianinas totales	97
III.6.8. Degradación de antocianinas	98
III.6.9. Composición mineral	98
III.6.10. Volumen de melón	100
III.6.11. Densidad del melón y del líquido de impregnación	101
III.7. Análisis estadístico	101
III.7.1. Obtención de las mejores condiciones de extracción de antocianinas	101

	Índice
III.7.2. Análisis de comparación de medias	102
III.7.3. Análisis de regresión	102
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	106
IV.1. Primera serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	107
IV.2. Segunda serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	116
IV.3. Extracción de antocianinas por fermentación	122
IV.4. Comparación de los extractos de antocianinas obtenidos por ESLA y por EAF. Definición de las mejores condiciones de extracción	126
IV.5. Estudio de degradación térmica de antocianinas	132
IV.5.1. Cinética de la reacción de degradación de antocianinas durante el calentamiento	138
IV.5.1.1. Modelo cinético de orden cero	138
IV.5.1.2. Modelo cinético de orden uno	140
IV.5.1.3. Selección de modelo de mejor ajuste	143
IV.5.2. Análisis de parámetros de modelos empíricos	146
IV.5.2.1. Constante de velocidad de degradación y tiempo de vida media	146
IV.5.2.2. Coeficiente de temperatura	149
IV.5.2.3. Modelo de la ecuación de Arrhenius: Energía de activación	150
IV.5.3. Análisis de parámetros de termodinámica estadística: Modelo de Eyring	152

	Índice
IV.6. Estudio de degradación de antocianinas durante el almacenamiento	155
IV.6.1. Cinética de la reacción de velocidad de degradación de antocianinas durante el almacenamiento	160
IV.6.1.1. Modelo cinético de orden cero	160
IV.6.1.2. Modelo cinético de orden uno	162
IV.6.1.3. Selección de modelo de mejor ajuste	165
IV.6.2. Análisis de parámetros de modelos empíricos: Constante de velocidad de degradación y tiempo de vida media	167
IV.7. Proceso de obtención de extracto de antocianinas	170
IV.8. Composición mineral	175
IV.9. Utilización de extracto de antocianinas en la industria alimentaria	176
V. CONCLUSIONES	184
VI. BIBLIGRAFÍA	187

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Cultivo de arándano de la provincia de Entre Ríos, Argentina	3
Figura I.2. Frutos de arándanos	4
Figura I.3. Distribución de la superficie plantada con arándanos en el mundo	6
Figura I.4. Distribución de la superficie plantada con arándanos en la República Argentina	7
Figura I.5. Distribución varietal de arándanos en el NEA	8
Figura I.6. Arándano exportado por Argentina	10
Figura I.7. Estructura básica y sustituyentes de las antocianinas	14
Figura I.8. Estructura de las antocianinas a diferentes valores de pH.	16
Figura I.9. Interacciones de antocianinas.	20
Figura I.10. Formación de complejo a través de interacción intermolecular.	21
Figura I.11. Copigmentación como efecto hiperocrómico y desplazamiento batocrómico.	23
Figura I.12. Difusión del soluto en el disolvente	32
Figura I.13. Etapas en el proceso de transferencia de materia en un alimento poroso sumergido en un líquido	43
Figura III.1. Arándanos de la variedad O'Neal	50
Figura III.2. Cultivo de arándano de la variedad O'Neal	51
Figura III.3. Bandejas de polietilentereftalato (clamshells) donde fueron almacenados los arándanos	52
Figura III.4. Diagrama de flujo de obtención de los extractos de antocianina	53

Figura III.5. Arándanos de la variedad O'Neal en las bandejas donde se realizó el lavado	54
Figura III.6. Factores y región experimental de las superficies de respuesta empleadas en la extracción de antocianinas	58
Figura III.7. Preparación del inóculo de extracción	69
Figura III.8. Metodología de extracción de antocianinas por fermentación	70
Figura III.9. Cámara de IV	82
Figura III.10. Condiciones de la etapa 1 o etapa de vacío (IV_1) de la operación de IV	83
Figura III.11. Condiciones de la etapa 2 o etapa a presión atmosférica (IV_2) de la operación de IV	84
Figura IV.1. Superficie de respuesta para el RAT en función de temperatura y el pH (tiempo de extracción=1.0 h) en la primera serie de experiencias de ESLA	110
Figura IV.2. Contornos de la superficie del RAT estimado en función de la temperatura y el pH (tiempo de extracción=1.0 h) en la primera serie de experiencias de ESLA	111
Figura IV.3. Superficie de respuesta para el RAT en función del pH y el tiempo de extracción (temperatura=36.6°C) en la primera serie de experiencias de ESLA	112
Figura IV.4. Contornos de la superficie del RAT estimado en función del pH y el tiempo de extracción (temperatura=36.6°C) en la primera serie de experiencias de ESLA	112
Figura IV.5. Superficie de respuesta para el RAT en función de la temperatura y el tiempo de extracción (pH=2.12) en la primera serie de experiencias de ESLA	114
Figura IV.6. Contornos de la superficie del RAT estimado en	114

función de la temperatura y el tiempo de extracción (pH=2.12) en la primera serie de experiencias de ESLA	
Figura IV.7. Superficie de respuesta para el RAT en función del tiempo de extracción y la proporción de materia prima / solvente en la segunda serie de experiencias ESLA	121
Figura IV.8. Contornos de la superficie del RAT estimado en función del tiempo de extracción y la proporción de materia prima / solvente en la segunda serie de experiencias de ESLA	121
Figura IV.9. Superficie de respuesta para el RAT en función de la temperatura y el pH en la serie de experiencias de EAF	124
Figura IV.10. Contornos de la superficie del RAT estimado en función de la temperatura y el pH en la serie de experiencias de EAF	125
Figura IV.11. Degradación de antocianinas en el ESL durante el calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C.	134
Figura IV.12. Degradación de antocianinas en el EF durante el calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C	134
Figura IV.13. Comparación de la antocianina degradada durante el calentamiento a 55°C en el ESL y el EF	136
Figura IV.14. Comparación de la antocianina degradada durante el calentamiento a 65°C en el ESL y el EF	136
Figura IV.15. Comparación de la antocianina degradada durante el calentamiento a 75°C en el ESL y el EF	137
Figura IV.16. Comparación de la antocianina degradada durante el calentamiento a 85°C en el ESL y el EF	137
Figura IV.17. Degradación de antocianinas en el ESL durante el calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C	139
Figura IV.18. Degradación de antocianinas en el EF durante el	139

calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C	
Figura IV.19. Degradación de antocianinas en el ESL durante el calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C	141
Figura IV.20. Degradación de antocianinas en el EF durante el calentamiento a 55, 65, 75 y 85°C	141
Figura IV.21. Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de degradación de las antocianinas presentes en los ESL y EF	151
Figura IV.22. Relación entre la velocidad de degradación de las antocianinas presentes en los ESL y EF en función de la temperatura, basada en la teoría del estado de transición (Ecuación de Eyring)	153
Figura IV.23. Degradación de antocianinas en el ESL durante el almacenamiento a 5 y 25°C	157
Figura IV.24. Degradación de antocianinas en el EF durante el almacenamiento a 5 y 25°C	157
Figura IV.25. Comparación de la antocianina degradada durante el almacenamiento a 5°C en el ESL y el EF	158
Figura IV.26. Comparación de la antocianina degradada durante el almacenamiento a 25°C en el ESL y el EF	159
Figura IV.27. Degradación de antocianinas en el ESL durante el almacenamiento a 5 y 25°C	161
Figura IV.28. Degradación de antocianinas en el EF durante el almacenamiento a 5 y 25°C	161
Figura IV.29. Degradación de antocianinas en el ESL durante el almacenamiento a 5 y 25°C	163
Figura IV.30. Degradación de antocianinas en el EF durante el almacenamiento a 5 y 25°C	163

Figura IV.31. Obtención de un extracto de antocianinas de arándanos mediante extracción sólido-líquido y proceso doble de concentración	171
Figura IV.32. Perfil de antocianinas en arándanos	173
Figura IV.33. Perfil de antocianinas en el EA	174
Figura IV.34. Relación entre impregnación y concentración de antocianinas totales en los cubos de melón impregnados con EA, al final de la etapa de vacío (0 → 1) y al final de la etapa a presión atmosférica (1 → 2)	180
Figura IV.35. Impregnación y concentración de antocianinas totales (AT) para las diferentes presiones de trabajo de la primera etapa del proceso de IV	181
Figura IV.36. Cubos de melón impregnados con EA	182

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.1. Composición del arándano	5
Tabla III.1. Diseño experimental para la primera serie de experiencias de extracción sólido-líquido de antocianinas	60
Tabla III.2. Diseño experimental para la segunda extracción sólido-líquido de antocianinas	64
Tabla III.3. Diseño experimental para la extracción de antocianinas por fermentación	65
Tabla III.4. Condiciones de análisis y rango de la curva de calibrado para la cuantificación de minerales	100
Tabla IV.1. Rendimiento de extracción de antocianinas totales (RAT) en la primera serie de experiencias de ESLA	108
Tabla IV.2. Rendimiento de extracción de antocianinas totales (RAT) en la segunda serie de experiencias de ESLA	118
Tabla IV.3. Rendimiento de extracción de antocianinas totales (RAT) en la serie de experiencias de EAF	123
Tabla IV.4. Antocianinas totales y fenoles totales de los extractos de antocianinas	129
Tabla IV.5. Actividad antioxidante de los extractos de antocianinas	130
Tabla IV.6. Resumen comparativo de las metodologías de extracción de antocianinas de arándanos estudiadas	131
Tabla IV.7. Porcentaje de degradación de antocianinas después de un tiempo de calentamiento de 24 h a las temperaturas de 55, 65, 75 y 85°C	133
Tabla IV.8. Modelo de regresión de orden cero y parámetros estadísticos de bondad de ajuste	140
Tabla IV.9. Modelo de regresión de orden uno y parámetros estadísticos de bondad de ajuste	142

Tabla IV.10. Ajuste de los modelos de orden cero y uno para el ESL a distintas temperaturas de calentamiento	143
Tabla IV.11. Ajuste de los modelos de orden cero y uno para el EF a distintas temperaturas de calentamiento	145
Tabla IV.12. Efecto de la temperatura en la k (h^{-1}) de las antocianinas en los ESL y EF a distintas temperaturas de calentamiento	147
Tabla IV.13. Efecto de la temperatura en el $t_{1/2}$ (h) de las antocianinas en los ESL y EF a distintas temperaturas de calentamiento	147
Tabla IV.14. Efecto de la temperatura en el valor de Q_{10} de la degradación de antocianinas en los ESL y EF	149
Tabla IV.15. Ajustes a la ecuación de Arrhenius para la degradación de antocianinas en los ESL y EF	151
Tabla IV.16. Funciones termodinámicas de activación para la degradación de antocianinas presentes en el ESL y EF	154
Tabla IV.17. Modelo de regresión de orden cero y parámetros estadísticos de bondad de ajuste	162
Tabla IV.18. Modelo de regresión de orden uno y parámetros estadísticos de bondad de ajuste	164
Tabla IV.19. Ajuste de los modelos de orden cero y uno para el ESL a distintas temperaturas de almacenamiento	166
Tabla IV.20. Ajuste de los modelos de orden cero y uno para el EF a distintas temperaturas de almacenamiento	166
Tabla IV.21. Efecto de la temperatura en la k ($días^{-1}$) de las antocianinas en los ESL y EF a distintas temperaturas de almacenamiento	167
Tabla IV.22. Efecto de la temperatura en el $t_{1/2}$ (días) de las	169

antocianinas en los ESL y EF a distintas temperaturas de almacenamiento

Tabla IV.23. Concentración de antocianinas totales y perfil de antocianinas individuales identificadas en bayas de arándanos y en el EA 172

Tabla IV.24. Composición mineral del EA y de las bayas de arándanos 175

Tabla IV.25. Respuestas de la impregnación a vacío 177