

EFFECTOS DE LA APLICACIÓN DE ULTRASONIDOS DE ALTA INTENSIDAD DURANTE EL SECADO EN LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE PIEL DE MARACUYÁ

PACS: 43.64.+r

Elisabete Costa¹, José Luis Ramirez-Ascheri², Nieves Pérez-Muelas³, Enrique Riera⁴, Juan A. Cárcel³

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 23.890-000, Brasil; betecostanascimento@gmail.com

² Embrapa Food Technology, Rio de Janeiro, Brasil; jose.ascheri@embrapa.br

³ Grupo de Análisis y Simulación de Procesos Agroalimentarios, Departamento de Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia E46022, España; jogarpe4@tal.upv.es; jcarcel@tal.upv.es; amulet@tal.upv.es

⁴ Grupo de Ultrasonidos de Potencia, CSIC, Serrano 144, Madrid E28006, España; eriera@ia.cetef.csic.es;

ABSTRACT

This study evaluated the effect of drying temperature and ultrasound application in the antioxidant activity of dried peel of passion fruit. Drying experiments were carried out at four air temperatures (40, 50, 60 and 70°C) without and with ultrasound (21.7 kHz, 75W) application. The antioxidant capacity (AC) and the total phenolic content (TPC) of dried samples were assessed. Highest temperatures and ultrasound application significantly reduced drying time. Both factors affected the AC and TPC of dried samples. Thus, at 40 and 50 °C the ultrasonically assisted dried samples showed higher AC and TPC than the conventionally dried ones.

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de la temperatura de secado y la aplicación de ultrasonidos en la actividad antioxidante de piel de maracuyá. Se realizaron secados a cuatro temperaturas de aire (40, 50, 60 and 70°C) sin y con aplicación de ultrasonidos (21.7 kHz, 75W). Tanto la temperatura de secado como los ultrasonidos redujeron el tiempo de secado. Ambos factores afectaron significativamente a la capacidad antioxidante (CA) y al contenido total de polifenoles CTP de las muestras deshidratadas. Así, a 40 y 50°C las muestras secadas con ultrasonidos mostraron mayores CA y CTP que las secadas convencionalmente.

INTRODUCCION

Brasil es uno de los principales productores de maracuyá. La mayor parte de la producción de esta fruta se comercializa en forma de zumo (Oliveira et al., 2002). Esta industrialización genera importantes cantidades de residuos ya que entre el 65 y el 70 % de la fruta está

constituida por pieles y semillas. La piel es rica en fibras (35-90% de la materia seca) y en compuestos con actividad antioxidante. En este sentido, en los últimos años se ha intensificado la búsqueda de compuestos bioactivos por lo que la obtención de antioxidantes podría constituir una alternativa interesante para valorizar los subproductos de las industrias de zumos (Lobo et al., 2010). Concretamente la piel de maracuyá podría ser fuente de compuestos antioxidantes que se podrían utilizar como ingrediente para el desarrollo de productos funcionales (Oliveira et al., 2009; Quaresma et al., 2009; Contreras-Calderón et al., 2011; Martínez et al., 2012; López-Vargas et al., 2013). En este sentido, Farid et al. (2010) identificaron en la piel de maracuyá algunos flavonoides con actividad antioxidante y con capacidad de eliminación de radicales libres.

Sin embargo, la piel de maracuyá tiene un elevado contenido de humedad que afecta a su estabilidad e interfiere en posteriores operaciones de extracción. Por lo tanto, el uso de este subproducto requiere de un secado previo. El secado con aire caliente es una de las técnicas más utilizadas para deshidratación de alimentos. Sin embargo, el uso de temperaturas elevadas y/o los largos tiempos de procesado provocan una serie de cambios físicos y químicos (pérdida de nutrientes, textura, color, etc.) que puede afectar a la calidad del producto final.

La aplicación de ultrasonidos de alta intensidad puede intensificar el proceso de secado reduciendo el tiempo de procesado y/o disminuyendo la temperatura de tratamiento (Cárcel et al., 2012). Las ondas acústicas producen un estrés mecánico en los materiales que pueden producir el llamado “efecto esponja” y generar microcanales que pueden facilitar la eliminación de agua. Ozuna et al. (2014) observaron que los materiales con una estructura más porosa son más susceptibles a los efectos de los ultrasonidos que los materiales más densos. En este sentido la piel de maracuyá presenta una estructura porosa similar a la de productos en los que ya se han observado una gran influencia de la aplicación de ultrasonidos durante el secado como es la piel de naranja (García-Pérez et al., 2012). Sin embargo, la aplicación de ultrasonidos durante el secado podría afectar a la actividad de los compuestos bioactivos de la piel de maracuyá. Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo fue la determinación de la influencia de la temperatura de secado y de la aplicación de ultrasonidos en la actividad antioxidante de la piel de maracuyá.

MATERIALES Y MÉTODOS

Experiencias de secado

Las experiencias se realizaron con piezas de maracuyá de origen colombiano adquiridas en un mercado local (Valencia, España). Mediante cuchillos afilados, se obtuvieron muestras rectangulares de piel (0.044 x 0.024 x 0.007 m). Una vez mediadas y pesadas, las muestras se colocaron en un sistema portamuestras y fueron introducidas en un secadero asistido por ultrasonidos (Figura 1).

El sistema dispone de una cámara de secado vibrante excitada por un transductor piezoeléctrico y ha sido ampliamente descrito en trabajos anteriores (Cárcel et al., 2011; García-Pérez et al. 2009).

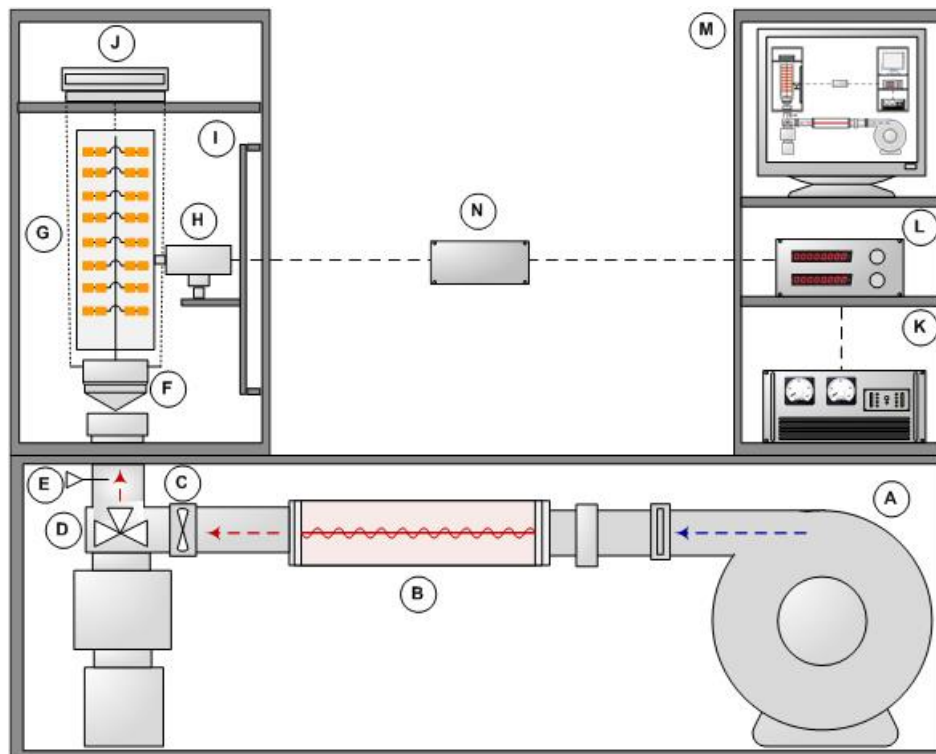


Figura 1. Esquema del sistema de secado convectivo asistido por ultrasonidos. A, soplane; B, resistencias eléctricas; C, anemómetro; D, válvula de tres vías; E, Pt-100; F, dispositivo de carga de la muestra; G, cilindro vibrante; H, transductor ultrasónico; I, brazo neumático de deslizamiento; J, balanza; K, generador de ultrasonidos; L, medidor de potencia; M, PC; N, caja de impedancias

Las experiencias de secado se llevaron a cabo utilizando una velocidad de aire de 1 m/s a cuatro temperaturas diferentes (40, 50, 60 y 70°C) sin (AIR) y con la aplicación de ultrasonidos de potencia (AIR+US; 21.7 kHz, 75 W). Se realizaron 3 repeticiones de cada una de las condiciones planteadas para evitar la influencia de la variabilidad natural de la muestra. El proceso de secado finalizó cuando las muestras perdieron el 80 % de su peso inicial. La humedad de las muestras frescas se determinó siguiendo el método número 934.06 de la AOAC (AOAC, 1997). Para ello, se introdujeron las muestras en una estufa de vacío a 70°C y 80 mbar hasta que alcanzaron peso constante.

Determinación de la capacidad antioxidante y del contenido total de polifenoles

Las muestras deshidratadas fueron molidas con un sistema doméstico y tamizadas con un tamiz metálico de 0.05 mm de luz (Filtro Vibración, Barcelona, Spain) para evitar las partículas más grandes. Posteriormente, se introdujeron en un erlenmeyer con 250 mg de etanol al 96%. La mezcla se mantuvo en agitación mediante un agitador magnético durante 30 min a temperatura ambiente (20±1 °C). Después, las muestras se filtraron (filtro de nylon de 0.45 µm) y se almacenaron en viales opacos a 4 °C.

Capacidad antioxidante. Método de FRAP

La capacidad antioxidante de los extractos obtenidos se determinó mediante el método FRAP descrito por Benzie y Strain (1996) con algunas modificaciones. El reactivo FRAP se preparó añadiendo 2.5 mL de TPTZ 10 mM (Fluka, Steinheim, Alemania) en una solución de HCl 40 mM (Panreac, Barcelona, España) más 2.5 mL de FeCl₃·6H₂O 20 mM (Panreac, Barcelona, España) y 2.5 mL de tampón acetato 0.3 M (Panreac, Barcelona, España) a pH 3.6 (Pulido et

al., 2000). Para las determinaciones, a cada 300 μL de muestra se añadieron 300 μL de agua destilada y 900 μL del reactivo FRAP y se mantuvo a 37 °C durante 300 min. Después se midió la absorbancia a 595 nm utilizando un espectrofotómetro (Helios Gamma, Thermo Spectronic, Cambridge, Reino Unido). Al menos se realizaron 4 réplicas de cada medida. La capacidad antioxidante se evaluó por comparación con una curva de calibración previamente realizada utilizando disoluciones de etanol y Trolox (Sigma-Aldrich, Madrid, España) de concentraciones conocidas (entre 8.47 y 677.61 $\mu\text{mol/L}$). Finalmente, se expresó la capacidad antioxidante de la muestra como μmol de Trolox por gramo de peso seco de piel de maracuyá

Contenido total de polifenoles. Método de Folin-Ciocalteu

Para la determinación del contenido de polifenoles totales de los extractos de piel de maracuyá se utilizó el método de Folin-Ciocalteu (Gao et al., 2000). En primer lugar, se preparó una curva de calibración utilizando disoluciones de etanol y ácido gálico (Sigma-Aldrich, Madrid, España) de concentraciones conocidas (entre 15.45 y 206.00 g de ácido gálico/L). Posteriormente, se mezclaron 100 μL de muestra con 200 μL de reactivo fenólico de Folin-Ciocalteu y 2 mL de agua destilada. Después mantener la mezcla durante 3 min a 25 °C, se añadió 1 mL de una disolución de Na_2CO_3 al 20% p/v (Panreac, Barcelona, España) y se mantuvo durante 1 h a temperatura ambiente en oscuridad. Después, se midió la absorbancia a 765 nm en un espectrofotómetro (Helios Gamma, Thermo Spectronic, Cambridge, Reino Unido). Las medidas se realizaron por triplicado y los resultados se expresaron como mg de ácido gálico (GAE) por gramo de peso seco de piel de maracuyá.

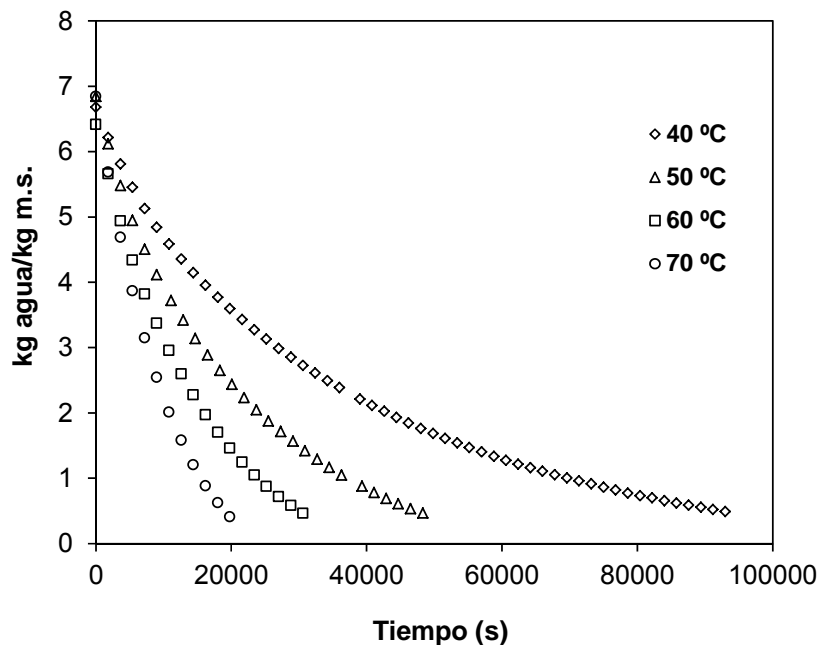


Figura 2. Evolución experimental del contenido de humedad de muestras de piel de maracuyá durante el secado convencional (AIR) a 1 m/s y diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Secado

Las muestras de piel de maracuyá presentaron una humedad inicial de 7.00 ± 1.90 kg agua/kg de materia seca. Como se ha comentado, el criterio de finalización del secado seguido fue la

pérdida del 80% del peso inicial de las muestras lo que supuso una humedad media final de las muestras de 0.47 ± 0.07 kg agua/kg de materia seca. Las cinéticas experimentales de secado solo mostraron un periodo de velocidad decreciente (Figura 2).

Como cabría esperar, la temperatura de secado afectó a la cinética de secado siendo el mismo más rápido cuanto mayor fue la temperatura utilizada. Así, en las experiencias realizadas sin aplicación de ultrasonidos (AIR), el tiempo necesario para alcanzar una humedad de 0.5 kg de agua/kg de materia seca fue de 25.3 h a 40 °C, 12.9 h a 50 °C, 8.5 h a 60 °C y 5.5 h a 70 °C. Como se puede observar, la influencia de la temperatura en la velocidad de secado de la piel de maracuyá fue muy importante ya que a 70 °C se requiere un 78% menos de tiempo de secado que a 40 °C.

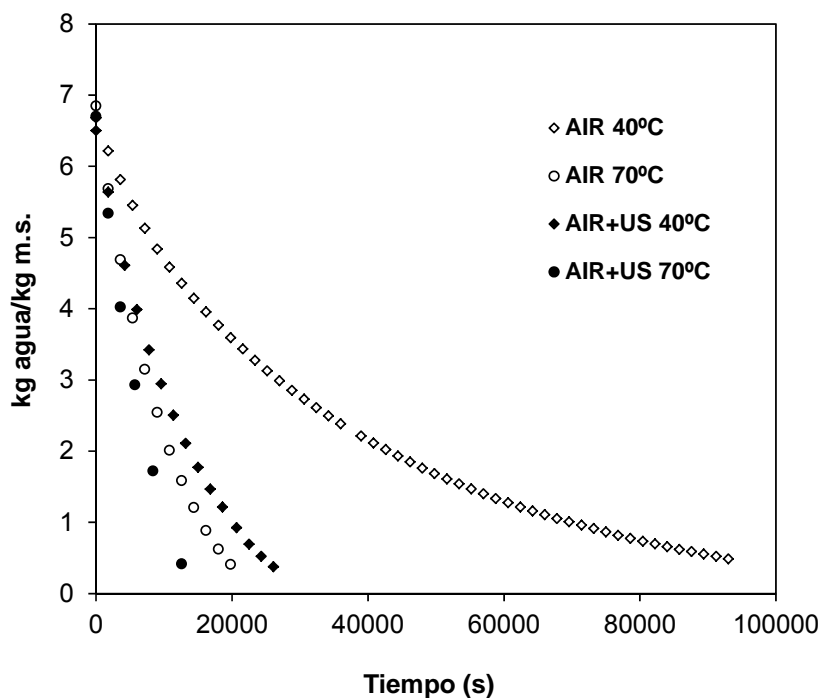


Figura 3. Evolución experimental del contenido de humedad de muestras de piel de maracuyá durante el secado sin (AIR) y con ultrasonidos (AIR+US) a 1 m/s y 40 y 70°C de temperatura

La aplicación de ultrasonidos aceleró el proceso de secado a todas las temperaturas ensayadas (Figura 3). Así, a 40°C el tiempo de secado para alcanzar 0.5 kg de agua/kg de materia seca, se redujo un 73 % a la aplicar ultrasonidos, 25.3 h de AIR frente a 6.8 h de AIR+US. De hecho, el tiempo de secado en las experiencias AIR+US a 40 °C fue inferior que el que se obtuvo en las experiencias AIR a 60 °C.

El incremento de la cinética de secado por efecto de los ultrasonidos fue menor a las mayores temperaturas de secado ensayadas. En este sentido, la reducción del tiempo de secado al aplicar ultrasonidos a 70°C fue solo del 36 % (5.5 de experiencias AIR frente a 3.8 h de AIR+US). Esta influencia de la temperatura en la magnitud de los efectos de los ultrasonidos en la cinética de secado ha sido observado previamente por otros autores (García-Pérez et al., 2006). A temperaturas de secado bajas la cantidad de energía total en el medio es menor que a temperaturas superiores. Por eso, si la temperatura de secado es baja la energía adicional que suministran los ultrasonidos es relativamente mayor que si es alta y los efectos que generan son más significativos.

Influencia de las condiciones de secado en la bioactividad de la piel de maracuyá

Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante (CA) de la piel de maracuyá fresca, que fue de 15.20 ± 2.43 μmol TROLOX/g materia seca, fue afectado por el secado de la misma (Tabla 1).

Tabla 1. Capacidad antioxidante (CA) y contenido total de polifenoles (CTP) de extractos de piel de maracuyá secada en diferentes condiciones.

Tipo de secado	Temperatura (°C)	CA (μmol Trolox /g m.s.)	CTP (mg GAE/100 g m.s.)
AIR	40	$9,82 \pm 0,65$	$141,04 \pm 8,41$
AIR	50	$11,12 \pm 0,40$	$111,81 \pm 26,31$
AIR	60	$16,60 \pm 4,42$	$214,05 \pm 50,61$
AIR	70	$14,61 \pm 2,98$	$291,64 \pm 97,47$
AIR+US	40	$22,38 \pm 6,29$	$263,25 \pm 65,49$
AIR+US	50	$19,40 \pm 7,14$	$221,03 \pm 80,25$
AIR+US	60	$12,30 \pm 4,48$	$94,10 \pm 18,26$
AIR+US	70	$14,04 \pm 4,48$	$140,74 \pm 42,21$

Las muestras secadas sin aplicación de ultrasonidos (AIR) mostraron una reducción de la capacidad antioxidante a las temperaturas más bajas de secado (40 y 50 °C) mientras que a las más altas (60 y 70 °C) no resultó significativamente diferente de la de las muestras frescas. Probablemente, el mayor tiempo de secado que se necesita a temperaturas bajas favorece las reacciones de oxidación de ciertos antioxidantes lo que explicaría la disminución de la CA. Ahmad-Qasem et al. (2013) observaron un aumento de la CA de hoja de olivo secada a altas temperaturas frente a otra secada mediante liofilización aunque estos autores lo atribuyeron a la inactivación de ciertos enzimas oxidativos debido a la temperatura.

En cuanto a las muestras secadas con aplicación de ultrasonidos, los valores de CA obtenidos a 40 °C resultaron ser significativamente mayores que los medidos en la muestra fresca. Estos elevados valores disminuyeron al aumentar la temperatura de secado hasta que a 70 °C, la CA no resultó significativamente diferente de la que se obtuvo en la muestra fresca. La gran reducción de tiempo de secado que supuso la aplicación de ultrasonidos a temperaturas bajas podría reducir también las reacciones oxidativas que produce el aire de secado. Por otro lado, la aplicación de ultrasonidos a bajas temperaturas podría estimular la formación de compuestos con una mayor capacidad antioxidante.

Contenido Total de Polifenoles (CTP)

La piel de maracuyá fresca presentó un CTP de 381.25 mg GAE/100 g de materia seca. En general, como se puede observar en la Tabla 2, el secado produjo una reducción del CTP aunque dicha reducción dependió de las condiciones de proceso. En las experiencias sin aplicación de ultrasonidos, el CTP fue menor cuanto menor fue la temperatura de secado, al igual que los resultados obtenidos de la CA. Este resultado estaría de acuerdo con el obtenido para la CA. Así, el prolongado tiempo de secado que se necesita a bajas temperaturas podría favorecer reacciones de degradación de los polifenoles y reducir tanto su cantidad como su capacidad antioxidante. El aumento de la temperatura incrementa la cinética del proceso y podría contribuir a reducir este tipo de reacciones.

En cuanto a las muestras secadas con aplicación de ultrasonidos, el efecto de la temperatura resultó al contrario. A bajas temperaturas se observó un mayor CTP que a altas. En este caso, la aplicación de ultrasonidos redujo mucho el tiempo de secado lo que podría limitar la degradación de los polifenoles. Además, como ya se ha comentado, la aplicación de ultrasonidos a baja temperatura podría estimular la formación de otros compuestos con elevada CA. Por el contrario, la combinación de ultrasonidos y alta temperatura reduce el CTP. En este caso también podrían darse reacciones entre los propios polifenoles para formar otros nuevos, que aun reduciendo su cantidad, podrían mantener un mismo nivel de CA que las muestras frescas.

CONCLUSIONES

La aplicación de ultrasonidos durante el secado de piel de maracuyá redujo significativamente el proceso de secado. Esto fue especialmente importante a la temperatura más baja ensayada, 40°C. Tanto la temperatura de secado como la aplicación de ultrasonidos durante el mismo afectaron tanto a la CA como CTP. Así, las muestras secadas a 40 °C con aplicación de ultrasonidos presentaron los mayores valores de CA y de CTP necesitando un tiempo de secado relativamente corto en comparación con las muestras secadas sin ultrasonidos a temperaturas más elevadas. Esto además de una mejora en la calidad de producto, podría representar un importante ahorro energético en el secado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida del Ministerio de Economía y Competitividad y de los fondos FEDER (Proyecto DPI2012-37466-C03).

BIBLIOGRAFIA

- Ahmad-Qasem, M.H., Barrajón-Catalán, E., Micol, V., Mulet, A. y García-pérez, J.V. 2013. Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var .Serrana) on extract composition and antioxidant potential. *Food Research International*, 50(1), 189-196.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 1997. Official methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, Virginia, USA.
- Benzie, I.F., Strain, J.J. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. *Analytical Biochemistry*, 239(1), 70-6.
- Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Riera, E., and Mulet, A. 2011. Improvement of convective drying of carrot by applying power ultrasound. Influence of mass load density. *Drying Technology*, 29(2), 174-182.
- Cárcel, J.A., García-Pérez, J.V., Benedito, J. and Mulet, A. 2012. Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound. *Journal of Food Engineering*, 110(2), 200-207.
- Contreras-Calderón, J., Calderón-Jaimes, L., Guerra-Hernández, E. y García-Villanova, B. 2011. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. *Food Research International*, 44(7), 2047-2053.
- Farid, R., Rezaieyazdi, Z., Mirfeizi, Z., Hatf, M. R., Mirheidari, M., Mansouri, H. y Watson, R.R. 2010. Oral intake of purple passion fruit peel extract reduces pain and stiffness and improves physical function in adult patients with knee osteoarthritis. *Nutrition Research*, 30(9), 601-606.
- Gao, X., Bjork, L., Trajkovski, V. y Uggla, M. 2000. Evaluation of antioxidant activities of rosehip ethanol extracts in different test systems. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 80, 2021-2027.
- García-Pérez, J.V., Rosselló, C., Cárcel, J.A., De La Fuente, S. y Mulet, A. 2006. Effect of air temperature on convective drying assisted by high power ultrasound. *Defect and Diffusion Forum*, 258-260, 563-574.
- García-Pérez, J.V., Cárcel, J.A., Riera, E. y Mulet, A. 2009. Influence of the applied acoustic energy on the drying of carrots and lemon peel. *Drying Technology*, 27, 281-287.

- García-Pérez, J.V., Ortuño C., Puig A., Carcel J.A. y Perez-Munuera I. 2012. Enhancement of water transport and microstructural changes induced by high-intensity ultrasound application on orange peel drying. *Food and Bioprocess Technology* 5:2256–2265.
- Lobo V., Patil A., Phatak A., & Chandra N. (2010). Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health. *Pharmacognosy Review*. 4(8): 18-126.
- López-Vargas, J.H., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J.A. y Viuda-Martos, M. 2013. Chemical, physico-chemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of dietary fiber powder obtained from yellow passion fruit (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*) co-products. *Food Research International*, 51(2), 756-763.
- Martínez, R., Torres, P., Meneses, M.A., Figueroa, J.G., Pérez-Álvarez, J.A. y Viuda-Martos, M. 2012. Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fiber concentrate. *Food Chemistry*, 135, 1520-1526.
- Oliveira, A.C., Valentim, I.B., Silva, C.A., Bechara, E.J.H., Barros, M.P., Mano, C.M. y Goulart, M.O.F. 2009. Total phenolic content and free radical scavenging activities of methanolic extract powders of tropical fruit residues. *Food Chemistry*, 115(2), 469-475.
- Ozuna, C., Gómez Álvarez-Arenas, T., Riera, E., Cárcel, J.A. y Garcia-Perez, J.V. 2014. Influence of material structure on air-borne ultrasonic application in drying. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(3), 1235–43.
- Pulido, R., Bravo, L. y Saura-Calixto, F. 2000. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3396-402.
- Quaresma, I., Cristina, B., Oliveira, F., Lopes, A.S. y Pena, S. (2009). Obtenção de Barra de Cereais Adicionada do Resíduo Industrial de Maracujá. *Revista Alimentação e Nutrição de Araraquara*, 20, 321-329.