

PASAS DE UVA DE BAJAS CALORIAS OBTENIDAS POR DESHIDRATACIÓN COMBINADA: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO Y EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA ANTIOXIDANTE

LOW-CALORIES RAISINS OBTAINED BY COMBINED DEHYDRATION: PROCESS OPTIMIZATION AND EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT EFFICIENCY

Mariana B. Laborde^{1,2,3}, Gastón M. Barreto³, Ana M. Pagano^{2,3}

(1) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

(2) Núcleo TECSE, Departamento de Ingeniería Química, (3) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Av. Del Valle 5737, Olavarría-Argentina
(e-mail: anamariapagano@gmail.com)

Recibido: 25/08/2014 - Evaluado: 31/10/2014 - Aceptado: 05/11/2014

RESUMEN

Se desarrolló un alimento deshidratado saludable de elevada calidad nutricional y valor agregado: uva pasa de bajo contenido calórico, por deshidratación combinada asistida por ultrasonido mediante un tratamiento osmótico dual (D3S) de dos etapas complementado por secado. Uva rosada *Red Globe* producida en Mendoza (Argentina) se sometió a sustitución de sus azúcares por edulcorante natural *Stevia* en dos etapas osmóticas bajo diferentes condiciones (tratamiento con/sin ultrasonido; concentración del edulcorante 18, 20, 22% p/p; tiempo 35, 75, 115 minutos), evaluando sólidos solubles (SS), humedad (M), polifenoles totales (PF), eficiencia antioxidante (AE) y perfil de azúcares. La optimización múltiple del proceso por la metodología de superficie de respuesta y análisis de deseabilidad, permitió minimizar M, maximizando SS (incorporación de *Stevia*) y conservando la máxima cantidad PF. El tratamiento óptimo redujo un 32% los azúcares mayoritarios de la uva (sacarosa, glucosa) tras la primera etapa, y el 57% de ellos al final del proceso.

ABSTRACT

A healthy dehydrated food of high nutritional-quality and added-value was developed: low-calories raisin obtained by an ultrasonic assisted combined-dehydration with two-stage osmotic treatment (D3S) complemented by drying. Pink Red Globe grape produced at Mendoza (Argentina), experienced a substitution of sugar by natural sweetener *Stevia* in two osmotic stages under different conditions (treatment with/without ultrasound; sweetener concentration 18, 20, 22% w/w; time 35, 75, 115 minutes), evaluating soluble solids (SS), moisture (M), total polyphenols (PF), antioxidant efficiency (AE) and sugar profile. The multiple optimization of the process by response surface methodology and desirability analysis, allowed to minimize M, maximize SS (*Stevia* incorporation), and preserve the maximum amount of PF. After the first stage, the optimal treatment reduced the majority sugars of the grape in 32% (sucrose, glucose), and the 57% at the end of the dehydration process.

Palabras clave: pasas de uva, sustitución de azúcares, antioxidantes polifenoles, tratamiento osmótico
Keywords: raisins, sugar substitution, antioxidant polyphenols, osmotic treatment

INTRODUCCIÓN

Hoy en día existe una creciente necesidad de prevenir diferentes enfermedades como cardiovasculares, obesidad, diabetes, etc. La salud de las personas se encuentra muchas veces afectada por condiciones del contexto socio-económico (pobreza, falta de acceso a la atención sanitaria, etc.) y suele estar muy relacionada con lo que nos ofrece el mercado, alimentos ricos en calorías y pobres en nutrientes que cuestan menos y son más accesibles que las opciones saludables (Brownell *et al.*, 2009).

Con el fin de realizar un aporte a esta problemática surge la motivación de producir un alimento saludable que resulte interesante para las distintas edades, como son las pasas de uva que permiten enriquecer la primera comida del día aportando vitaminas, minerales y fibras, ya que son una excelente combinación con los cereales de desayuno (Fundación EROSKI, 2014).

La uva (*Vitis vinifera* L.) es un alimento saludable no sólo por sus componentes nutritivos, sino también por su contenido de compuestos fenólicos con potente acción antioxidante (Kammerer *et al.*, 2004), lo cual hace que su consumo sea beneficioso para la salud ya que se ha demostrado la capacidad de inhibir *in vitro* la oxidación de las proteínas de baja densidad (LDL) (Martínez-Flórez *et al.*, 2002), de mejorar las características de salud en pacientes con diabetes tipo 2 (Kanellos *et al.*, 2014) y de impedir el cáncer (colon, mama y piel) (Yilmaz & Toledo, 2004; Yi *et al.*, 2005).

La deshidratación de la uva permite prolongar su vida útil (ya que es altamente perecedera y susceptible de diversas alteraciones microbiológicas y bioquímicas), reducir el peso y volumen (con el consecuente ahorro en costos de transporte, almacenamiento y envasado), y facilitar la disponibilidad de producto en toda época del año. Sin embargo, también puede causar cambios perjudiciales de color, sabor, valor nutricional, contenido de antioxidantes, de acuerdo con la intensidad a la que se lleve a cabo.

Inicialmente, las pasas de uva se obtenían por el método tradicional de secado donde los racimos eran expuestos a la luz solar en el suelo en finas capas durante 8 a 10 días; este método es económico, sin embargo presenta mayores riesgos de deterioro debido a la infección de insectos y polvo (Pangavhane & Sawhney, 2002). Por este motivo es que en la actualidad también se están desarrollando procesos de secado artificial a alta temperatura.

Las condiciones inadecuadas de secado y almacenamiento a las que se somete la uva pueden afectar su contenido de polifenoles y ácido ascórbico y la capacidad antioxidante. Es por eso que se busca optimizar los tiempos y temperaturas durante el proceso de deshidratación para la obtención de productos de alta calidad. La piel de la uva se caracteriza por estar cubierta por una capa cerosa que disminuye su permeabilidad y dificulta por lo tanto la eliminación de agua. Por esta razón antes del secado se llevan a cabo tratamientos que mejoran dicha permeabilidad aumentando la velocidad de secado.

En la actualidad se ha incrementado la preocupación por conservar las características nutricionales de la fruta fresca en el producto deshidratado. A tal fin se han investigado diferentes métodos combinados de deshidratación con (y sin) el empleo de pretratamientos para mejorar la calidad de la fruta deshidratada. Entre ellos, la deshidratación osmótica asistida por ultrasonido y el tratamiento de ósmosis en solución de edulcorante aparecen como promisorios (García-Noguera *et al.*, 2010; Oliveira *et al.*, 2012). En esta línea se pretende sustituir los azúcares de elevado contenido calórico propios de la fruta fresca por el edulcorante natural proveniente de un arbusto nativo del noroeste de Paraguay, la *Stevia rebaudiana* (Lemus-Mondaca *et al.*, 2012).

El presente proyecto, cuya finalidad es contribuir al desarrollo de alimentos saludables de calidad diferencial y alto valor agregado, se enfoca en obtener un producto tipo uva pasa de bajo contenido calórico, mediante deshidratación osmótica (DO) complementada por secado por aire caliente (SAC), manteniendo la cantidad y calidad de antioxidantes (polifenoles), mediante un tratamiento dual (D3S) con una primera etapa de eliminación de los azúcares originales de la fruta seguida de una etapa de ósmosis para incorporación del edulcorante natural *Stevia* que se completa con secado.

MATERIALES Y METODOS

Materiales

Los ensayos se efectuaron a partir de uva (*Vitis vinífera* L.) rosada de la variedad *Red Globe* seleccionada por tamaño, color y estado de maduración, adquirida en el mercado local de Olavarría proveniente de la Empresa Sánchez (Mendoza, Argentina) y almacenadas en refrigeración (2-5°C) hasta el momento de su procesado.

En la deshidratación osmótica se empleó edulcorante natural de *Stevia* en polvo (marca *Stevia ECOOP*, Bahía Blanca, Argentina) adquirido en el mercado local de Olavarría (Provincia de Buenos Aires, Argentina).

Preparación de las muestras

Las uvas frescas fueron caracterizadas en cuanto a su peso promedio con/sin semilla (balanza analítica METTLER AE240, precisión $\pm 0,0001$ g), longitudes características (calibre manual, precisión $\pm 0,0$ mm), contenido de humedad (AOAC, 1990) y de sólidos solubles (refractómetro ABBE, Japón, precisión $\pm 0,05$ °Brix).

Luego fueron lavadas por inmersión con agua potable a temperatura ambiente durante 10 minutos y posteriormente se sumergieron en una solución de NaOH 0,03% (p/v) durante 45 segundos a 95°C (Carranza Concha, 2009) utilizando una relación en peso de 1:4 de fruta respecto de la solución de NaOH, a fin de lograr remover las ceras superficiales de la piel aumentando su permeabilidad para alcanzar la mayor liberación de los azúcares propios de la fruta.

Las muestras lavadas se sometieron a un pretratamiento dual (D3S) en solución osmótica en dos etapas: la Etapa I, de remoción de los azúcares naturales de la uva, con y sin aplicación de ultrasonido; y la Etapa II, de incorporación del edulcorante natural *Stevia*, con aplicación de ultrasonido.

Las muestras osmodeshidratadas con azúcares ya sustituidos se secaron por aire caliente como etapa de finalización de la deshidratación para la obtención de uvas pasas de bajo contenido calórico con humedades inferiores al 18% b.h. (base húmeda) (CODEX ALIMENTARIUS, 1981).

Diseño experimental

Se trabajó sobre un diseño experimental factorial considerando los siguientes factores, con dos repeticiones:

- tipo de tratamiento para la Etapa I (T: con aplicación de ultrasonido, sin aplicación de ultrasonido)
- concentración del edulcorante natural *Stevia* para la Etapa II (C: 18% p/p, 20% p/p, 22% p/p)
- tiempo de ósmosis en solución de *Stevia* para la Etapa II (t: 35, 75 y 115 minutos).

Procedimiento experimental

Etapa I del tratamiento dual D3S

Las muestras pretratadas por lavado fueron sometidas a un proceso de remoción de los azúcares naturales de la fruta mediante ósmosis en agua destilada a temperatura ambiente en una relación en peso de fruta a solvente de 1:4 (García-Noguera *et al.*, 2010), con y sin aplicación de ultrasonido durante 60 minutos, por duplicado. Las muestras que se llevaron a ultrasonido se trataron a una frecuencia de 25 kHz y el tiempo de tratamiento se cumplió en intervalos de 15 minutos de sonicación con descansos intermedios de 5 minutos.

Etapa II del tratamiento dual D3S

Las muestras provenientes de la Etapa I se sometieron a un proceso de incorporación del edulcorante natural *Stevia* (en sustitución de los azúcares naturales de la fruta) mediante ósmosis en soluciones con distintas concentraciones (18, 20 y 22% p/p), para una relación fruta-solución de 1 a 2, con aplicación de ultrasonido con una frecuencia de 25 kHz a temperatura ambiente, empleando diferentes tiempos (35, 75 y 115 minutos)

efectuados en intervalos de 15 minutos de sonicación con descansos intermedios de 5 minutos, por duplicado. Luego las muestras fueron extraídas de las soluciones, escurridas, colocadas sobre papel absorbente.

Secado por aire caliente

Las muestras osmodeshidratadas con azúcares sustituidos se secaron en estufa de aire forzado a una temperatura de 60°C hasta alcanzar un contenido de humedad menor al 18% b.h. (CODEX ALIMENTARIUS, 1981).

Variables de control

Para el seguimiento del proceso, las muestras de uva fueron evaluadas al finalizar la primera etapa del tratamiento dual D3S, en los tiempos preestablecidos (35, 75 y 115 minutos) de la segunda etapa del proceso dual, y en el producto final obtenido luego del secado, en las siguientes variables de control: peso W (balanza analítica METTLER AE240, precisión $\pm 0,0001$ g); contenido de humedad M (estufa de aire forzado a 60°C hasta peso constante, García-Noguera *et al.*, 2010); contenido de sólidos solubles SS (refractómetro ABBE, Japón, precisión $\pm 0,05$ °Brix); contenido de polifenoles totales PF (extracción: adaptación del método utilizado por López *et al.*, 2013; cuantificación: método empleado por Linares, 2011).

Análisis estadístico de resultados

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante ANOVA (Análisis de la varianza) mediante el software SYSTAT V12 a fin de evaluar la influencia ($\alpha=0,5$) de los parámetros (concentración, tiempo) sobre las características de calidad de los productos.

Se utilizó la metodología de superficie de respuesta (RSM) del paquete SYSTAT V12 a fin de determinar los polinomios predictivos de las variables de control M, SS y PF en función de los factores significativos. Mediante un análisis de deseabilidad de respuesta múltiple se determinaron los puntos estacionarios sobre las superficies de respuesta que minimizan M y maximizan SS y PF durante la segunda etapa del tratamiento dual, a fin de seleccionar las condiciones del tratamiento óptimo (concentración, tiempo) para obtener la mayor sustitución de los azúcares propios de las uvas por el edulcorante natural, manteniendo el contenido de antioxidantes polifenólicos.

Perfil de azúcares y capacidad antioxidante de las muestras obtenidas mediante el tratamiento óptimo

A fin de caracterizar los productos obtenidos mediante el mejor tratamiento dual que permite maximizar la incorporación del edulcorante natural se les determinó su composición de azúcares y la capacidad antioxidante de sus polifenoles totales.

El perfil de azúcares se evaluó mediante HPLC (cromatógrafo UHPLC DIONEX UltiMate 3000 Alemán equipado con bomba LPG-3400SD y detector de índice de refracción RI-101; fase estacionaria: columna Phenomenex Luna-5-NH2 (250 x 4,6 mm); fase móvil en condiciones isocráticas con flujo de 1 mL/min de CH₃CN-H₂O en proporción 60:40 (v/v); loop de inyección: 20 μ L).

La capacidad antioxidante de los polifenoles totales fue cuantificada mediante el método espectrofotométrico (espectrofotómetro MAPADA UV-1800PC, China; software M.Wave Professional 2.0.10) que se basa en la reducción del radical DPPH* (2, 2-difenil-1-picrilhidrazilo) por los antioxidantes presentes en la muestra, realizando la lectura de la absorbancia a una longitud de onda de 515 nm (Santacruz Cifuentes, 2011).

La cinética de reacción de los polifenoles con el DPPH* se estudió analizando muestras de diferentes estadios del tratamiento. A partir, de estos datos se calculó el porcentaje remanente de DPPH* (%DPPH* Rem.) utilizando la siguiente ecuación:

$$\%DPPH^* \text{ Rem.} = \left(\frac{A_f}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde A_0 corresponde a la absorbancia a 515 nm del radical inicialmente, mientras que A_f es la absorbancia de la muestra a tiempo t .

A partir de los resultados obtenidos para el remanente porcentual de DPPPH* (%DPPH* Rem.) se obtuvo el valor EC50 que expresa la cantidad de antioxidante necesario para disminuir la concentración del radical un 50%. Posteriormente, se determinó el tiempo necesario para que EC50 llegue al estado estacionario (TEC50). A partir de estos dos parámetros se halló la eficiencia antioxidante (AE) que tiene en cuenta no sólo las propiedades de los antioxidantes que pueden actuar como donantes de electrones o hidrógeno, sino también el porcentaje de su relación hacia los radicales libres (Villaño *et al.*, 2007):

$$AE = \frac{1}{EC50 \times TEC50} \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución del contenido de sólidos solubles

Las muestras pretratadas por lavado en solución diluida de NaOH se sometieron a la primera etapa del tratamiento dual D3S asistida (o no) por ultrasonido, lográndose la máxima pérdida de sólidos solubles propios de las uvas cuando se empleó ultrasonido. El empleo de ultrasonido produce la formación de microcanales en la estructura del tejido de las uvas (Fernandes *et al.*, 2008). La aparición de estos canales microscópicos induce a mayores tasas de transferencia de masa entre la fruta y el solvente (Nowacka *et al.*, 2014), favoreciendo a la eliminación de los sólidos solubles en la primera etapa del tratamiento dual, como puede observarse en la Tabla 1. Estos resultados permiten seleccionar el tratamiento asistido por ultrasonido como el más apropiado para la primera fase del procesamiento de las frutas.

Tabla 1: Contenido de sólidos solubles en la Etapa 1 del tratamiento dual con y sin aplicación de ultrasonido.

Sólidos solubles (SS, °Brix)		
Uva fresca	Uva luego de la Etapa I	
	Con ultrasonido	Sin ultrasonido
18,42 ± 0,81	14,62 ± 0,92	18,29 ± 0,66

Las muestras provenientes de la primera etapa del tratamiento dual DS3 asistido por ultrasonido para la eliminación de los azúcares propios de la fruta fueron sometidas a deshidratación osmótica en soluciones de edulcorante natural *Stevia* con concentraciones de 18, 20 y 22% p/p durante diferentes tiempos de proceso, sin el empleo de ultrasonido. Durante esta segunda etapa la fruta se comportó de manera similar en la incorporación gradual del edulcorante cuando se usaron concentraciones de *Stevia* de 20 y 22% p/p, pero diferente a 18% p/p, probablemente en éste último caso debido a la insuficiente presión osmótica del jarabe como para producir un cambio en la fruta, aún empleando la combinación de ultrasonido simultáneo a la DO. La máxima incorporación de edulcorante *Stevia* a la uva proveniente de la Etapa I se logró a tiempo final del proceso dual (175 min) empleando una concentración de *Stevia* de 20% p/p (Figura 1).

El análisis de la varianza de los resultados obtenidos para la variable de control contenido de sólidos solubles (°Brix) durante la segunda etapa del tratamiento dual D3S permitió determinar cuáles fueron los factores que influyeron significativamente. La Tabla 2 muestra este análisis evidenciando que sólo el tiempo de ósmosis (t) y la concentración del edulcorante natural (C) (lineal y cuadrática) tuvieron efecto significativo ($p < 0,05$) sobre SS.

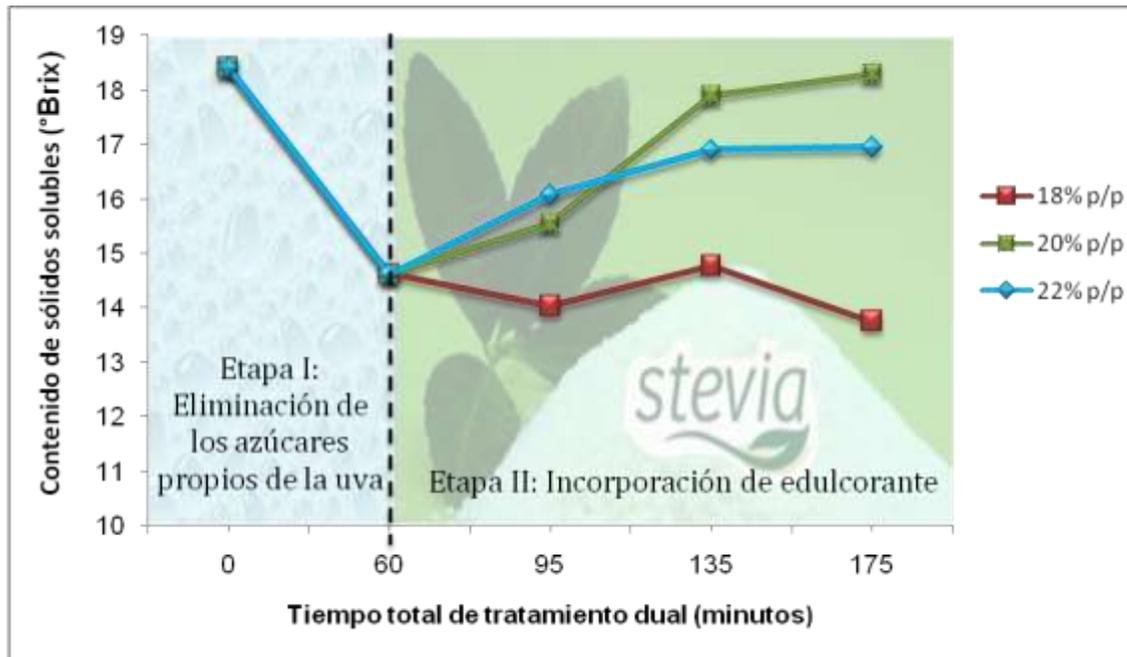


Fig. 1: Evolución del contenido de sólidos solubles (°Brix) en el tratamiento dual D3S asistido por ultrasonido sólo en la Etapa I.

Tabla 2: Análisis de la varianza (ANOVA) del efecto de los factores de la segunda etapa del tratamiento dual D3S sobre el contenido de sólidos solubles (SS, °Brix) de las uvas.

Factor	Coficiente	Error estándar	p
t	0,642	0,276	0,038*
C	1,150	0,276	0,001*
t × t	-0,658	0,477	0,193
C × C	-1,633	0,477	0,005*
t × C	0,313	0,338	0,373

Tabla 3: Análisis de la varianza (ANOVA) del efecto de los factores de la segunda etapa del tratamiento dual D3S sobre el contenido de humedad (M) de las uvas.

Factor	Coficiente	Error estándar	p
t	-0,643	0,192	0,006*
C	-1,112	0,192	0,000*
t × t	0,854	0,332	0,024*
C × C	1,672	0,332	0,000*
t × C	-0,558	0,235	0,035*

Evolución del contenido de humedad

El contenido de humedad de las muestras sometidas a los distintos tratamientos varió entre 78,7-83,7% b.h. (base húmeda). El análisis de la varianza (ANOVA) del efecto de los factores tiempo de proceso (t) y

concentración del edulcorante natural (C) sobre la humedad final arrojó los resultados que se muestran en la Tabla 3, indicando que M fue significativamente afectada por los dos factores (en forma lineal y cuadrática) y por sus interacciones.

Evolución del contenido de polifenoles totales

Los polifenoles totales (PF) son compuestos beneficiosos para la salud del consumidor por lo se busca conservarlos en el producto final. En la Tabla 4 se puede observar el efecto del proceso a lo largo del tratamiento dual D3S sobre el contenido de estos antioxidantes.

Tabla 4: Evolución del contenido de polifenoles totales (PF) de las uvas durante el tratamiento dual D3S.

Etapa del tratamiento dual		Tiempo total de tratamiento (min)	Polifenoles totales (mg ácido gálico/100 g de uva)
Uva fresca		0	34,47 ± 6,24
Luego de la Etapa I		60	18,02 ± 5,52
Luego de la Etapa II	18% p/p	95	13,50 ± 7,12
		135	15,32 ± 7,92
		175	21,06 ± 25,08
	20% p/p	95	9,59 ± 3,26
		135	32,65 ± 20,52
		175	49,88 ± 34,83
	22% p/p	95	7,70 ± 3,23
		135	0,95 ± 0,47
		175	2,69 ± 2,14

El contenido de polifenoles totales en la uva fresca resultó próximo a los valores medios reportados en la bibliografía para la variedad *Imperial Seedless* (47,3 ± 1,6 mg ácido gálico/100 g muestra) (Carranza Concha, 2009).

El menor efecto del proceso sobre el contenido de polifenoles totales en las uvas tratadas se observó cuando se empleó un tratamiento con una solución de edulcorante natural del 20% p/p a un tiempo final de proceso de 175 minutos (que abarca las Etapas I y II), ya que se conservó la mayor cantidad de estos compuestos. Bajo estas condiciones se obtuvo un contenido de PF en base seca de 249,41 mg ácido gálico/100 g sólido seco, comparativamente similar a la composición de la pasa comercial (rango 225-272 ácido gálico/100 g sólido seco) (Carranza Concha, 2009).

A fin de cuantificar la influencia de los distintos factores del tratamiento dual sobre el contenido de polifenoles totales presentes en las muestras se llevó a cabo un análisis de la varianza (ANOVA), cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.

Este análisis demostró que la concentración cuadrática del edulcorante fue el único factor que afectó el contenido de polifenoles totales durante el tratamiento de las muestras.

Tabla 5: Análisis de la varianza (ANOVA) del efecto de los factores de la segunda etapa del tratamiento dual D3S sobre el contenido de polifenoles totales (PF).

Factor	Coefficiente	Error estándar	p
t	7,140	4,896	0,170
C	-6,421	4,896	0,214
t × t	1,103	8,481	0,899
C × C	-20,504	8,481	0,032*
t × C	-3,144	5,997	0,610

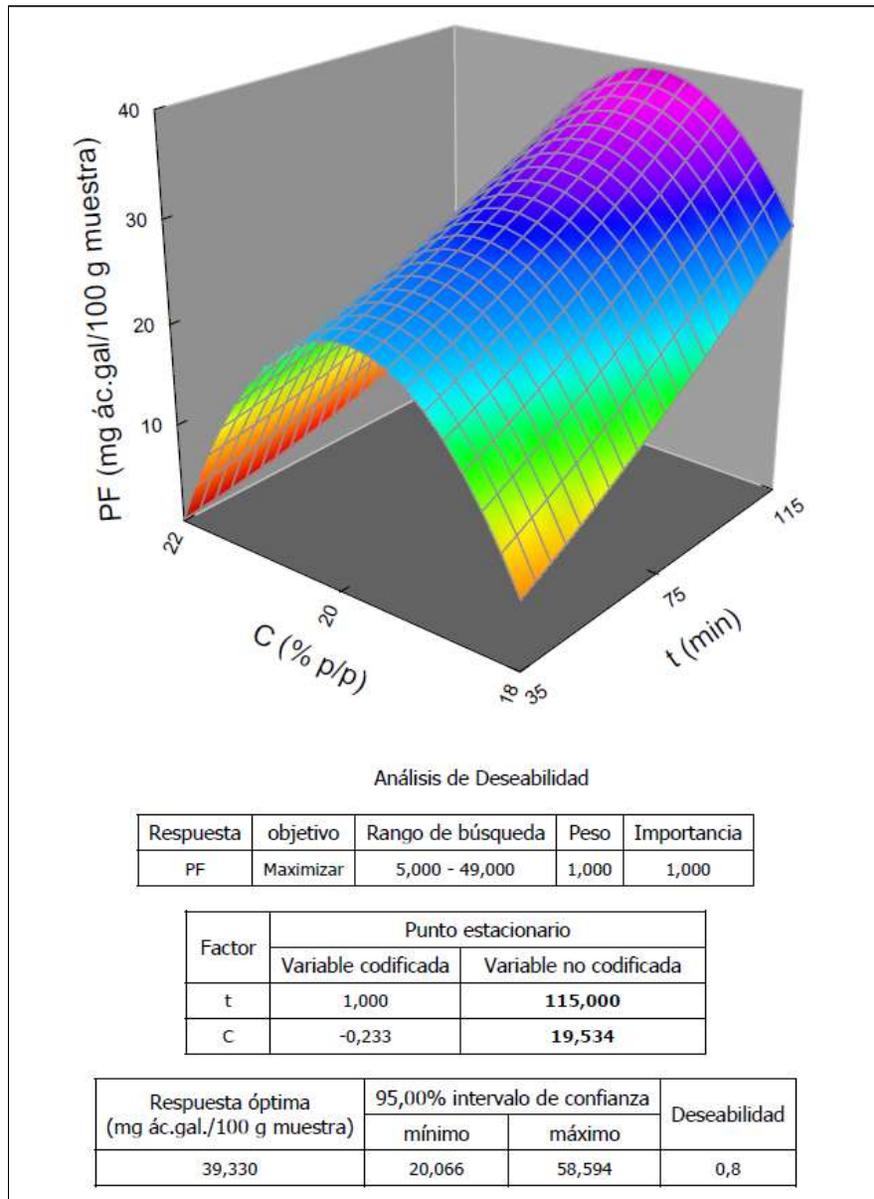


Fig. 2: Análisis de deseabilidad para la optimización del contenido de polifenoles totales (PF).

Optimización múltiple del proceso de deshidratación combinada

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones operativas con vistas a la optimización múltiple del proceso de deshidratación combinada, se llevó a cabo un análisis mediante la metodología de superficie de respuesta (RSM) empleando el software SYSTAT V12. Para dicha optimización del tratamiento D3S se planteó maximizar el contenido de polifenoles totales y de sólidos solubles, minimizando el contenido de humedad.

Con esta finalidad se realizó el análisis de deseabilidad para las distintas variables de respuesta: contenido de polifenoles totales, contenido de sólidos solubles y contenido de humedad, individualmente. Esto permitió encontrar los puntos estacionarios sobre las superficies de respuesta que responden a los objetivos de maximizar PF y SS, y minimizar M. Los resultados obtenidos en este análisis se muestran en las Figuras 2, 3 y 4, respectivamente.

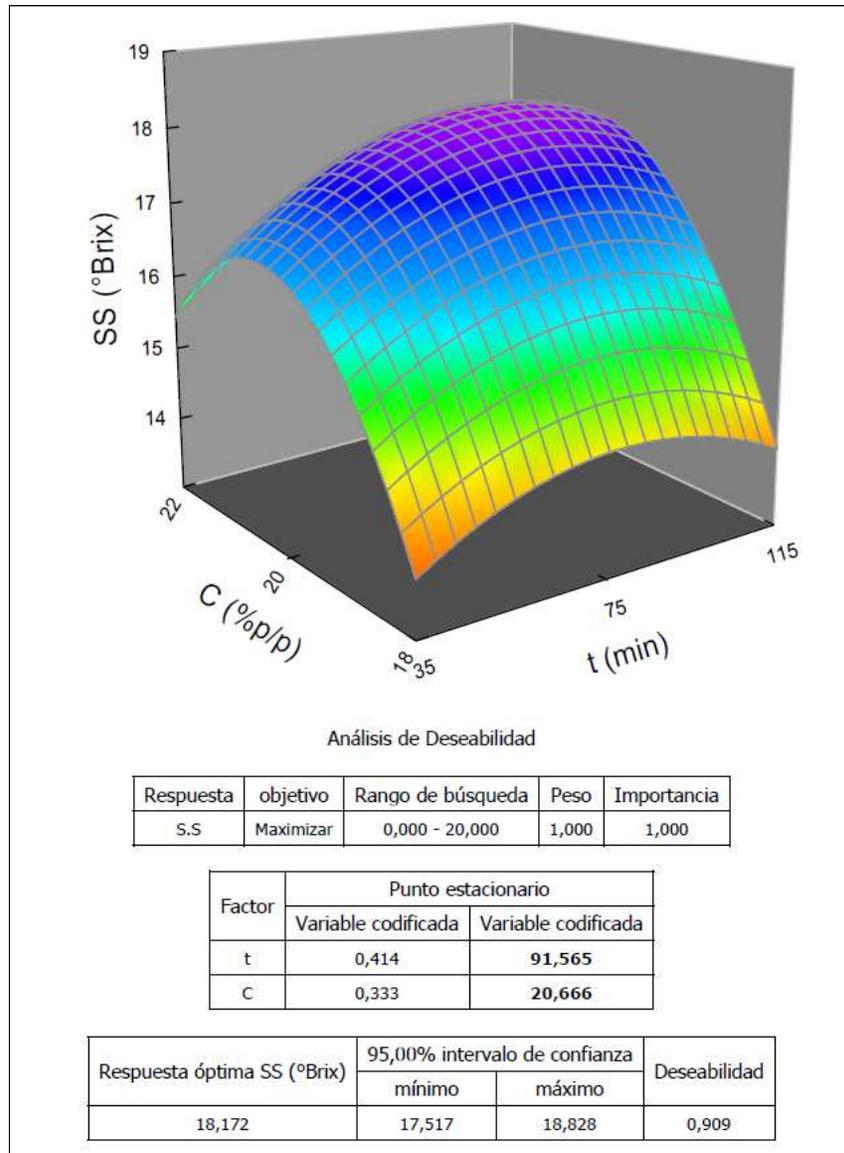


Fig. 3: Análisis de deseabilidad para la optimización del contenido de sólidos solubles (SS).

El análisis de deseabilidad muestra que se obtiene la máxima conservación de polifenoles totales (39,33 mg ácido gálico/100 g de muestra) para una concentración de edulcorante del 19,53% p/p a 115 minutos de tratamiento osmótico y una máxima incorporación de edulcorante (18,17 °Brix) para una concentración de *Stevia* del 20,66% p/p a los 91,57 minutos de tratamiento osmótico.

Mientras tanto, el contenido de humedad alcanza su valor mínimo de 78,93% b.h. a los 95,5 minutos del tratamiento D3S para una concentración de edulcorante natural de 20,84% p/p.

Teniendo en cuenta estos resultados de la optimización individual de las variables PF, SS y M (cuyos puntos estacionarios conducen a priori a seleccionar un tratamiento de ósmosis que utilice concentraciones entre 19,53 y 20,84 % p/p durante un tiempo proceso que esté entre 91,57 y 115 min) se propuso optimizar el conjunto de las variables.

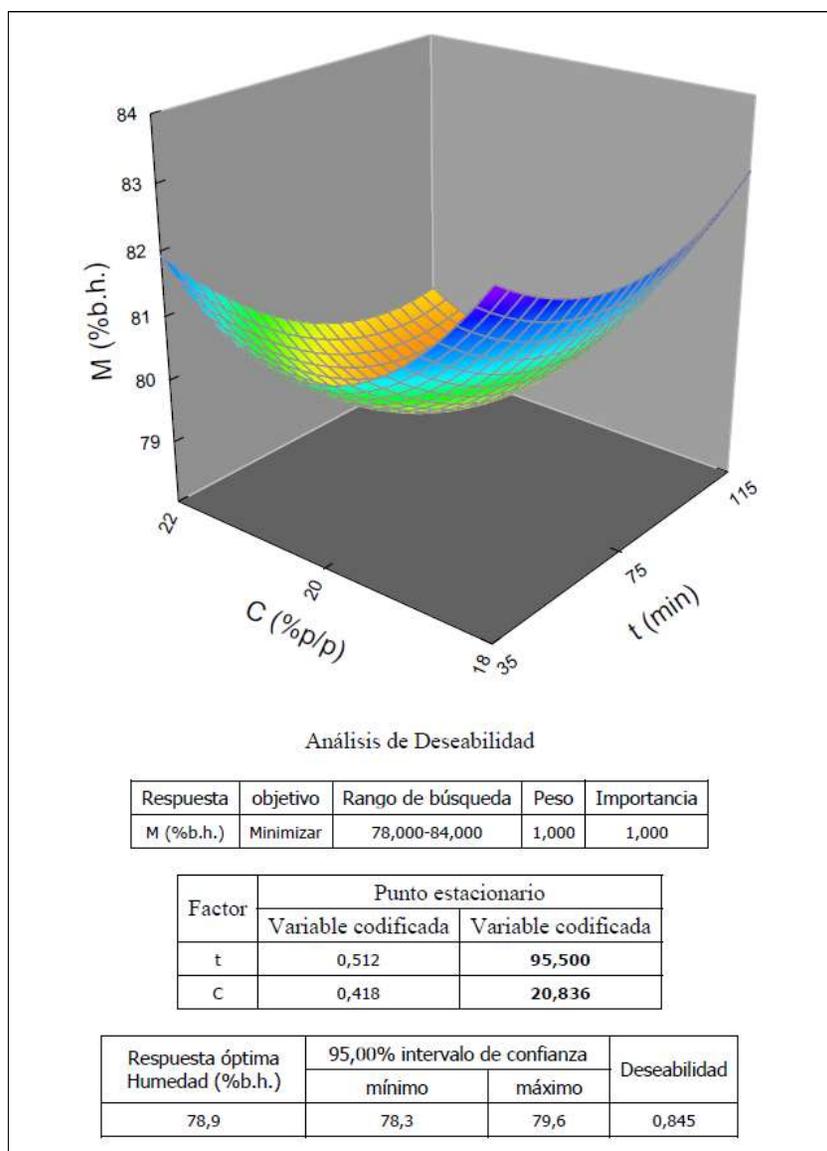


Fig. 4: Análisis de deseabilidad para el contenido de humedad (M).

En el mismo sentido que antes, se planteó como función objetivo global minimizar el contenido de humedad (M) final de los productos conservando al máximo el contenido de polifenoles (PF) e incorporando la máxima cantidad de sólidos solubles del edulcorante natural (SS).

El análisis de deseabilidad realizado en conjunto para optimizar el proceso, asignando el mismo peso e importancia para todas las variables contenido de humedad, polifenoles y sólidos solubles, en los rangos de búsqueda de 78–84% b.h., 5–49 mg ácido gálico/100 g de muestra y 0–20 °Brix, respectivamente, brindó una respuesta óptima global que lleva a obtener un producto final con un contenido de humedad de 79,4% b.h., un contenido de polifenoles de 37,20 mg ácido gálico/100 g de muestra y 17,66 °Brix, aplicando un tratamiento con una concentración de edulcorante de 20,18 °Brix (aprox. 20% p/p) durante 115 min de proceso de ósmosis, tratamiento que ulteriormente se completa con SAC a 60°C hasta alcanzar 18% b.h.

Este punto estacionario resultante de la optimización múltiple responde al objetivo de minimizar la humedad del producto, maximizando su contenido de polifenoles y de sólidos solubles (sustituídos por *Stevia*), con una deseabilidad global media del 61% (72% para PF, 67% para SS y 48% para M).

Evolución del contenido de azúcares mayoritarios

En los tratamientos realizados se demostró que se obtuvo mayor incorporación de *Stevia* en la ósmosis para una concentración jarabe del 20% p/p, conservando la mayor parte de los polifenoles de la fruta y logrando una deshidratación adecuada a ser completada con una etapa posterior de secado por aire caliente.

A fin de corroborar este comportamiento de sustitución de azúcares naturales de la fruta por *Stevia*, se realizó la determinación de los azúcares mayoritarios de la uva, glucosa y fructosa (Eyéghé-Bickong *et al.*, 2012) a diferentes estadios del tratamiento.

La Tabla 6 muestra la cuantificación de glucosa y fructosa para los distintos tiempos del tratamiento, donde se observa una que el contenido de estos azúcares fue disminuyendo cada vez con respecto al período anterior, lo cual indica que la pérdida de estos carbohidratos de elevado contenido calóricos se produjo tanto en la Etapa I (eliminación de azúcares naturales), como durante la Etapa II (deshidratación osmótica con incorporación de *Stevia*).

Tabla 6: Evaluación del contenido de azúcares principales de la uva en distintas etapas del proceso dual.

Etapa de tratamiento	Azúcares	
	Glucosa (mg/g uva)	Fructosa (mg/g uva)
Uva fresca	39,02	39,92
Luego de la Etapa I	28,43	25,01
Luego de la Etapa II	14,07	19,74

El contenido de azúcares mayoritarios en promedio se redujo un 32% tras la primera etapa de tratamiento, culminando el proceso de deshidratación con un descenso del 57% respecto de la uva fresca.

Esto permite revalidar que el tratamiento dual elimina los azúcares naturales de fruta, lográndose además obtener un producto final con bajo contenido calórico ya que el mismo disminuye un 56% teniendo en cuenta sólo el aporte de los azúcares (pasa desde 32 kcal/100 g de uva fresca a 14 kcal/100 g de uva pasa); este comportamiento está acompañado por la incorporación del edulcorante natural *Stevia* que no aporta calorías.

Comparado con la uva pasa comercial típica cuya composición de azúcares mayoritarios glucosa y fructosa responde a respectivamente 39 y 43 mg/100 g materia seca (Carranza Concha, 2009), la pasa de uva obtenida por el tratamiento dual DS3 contiene sólo el 4,4% de la glucosa y el 5,6% de la fructosa de aquella.

En función de estos resultados, el producto final podría ser rotulado con el atributo de "Bajo valor energético", ya que en las pasas de uva el mayor aporte de calorías proviene de los carbohidratos (SARA, 2012) y en este caso, por un lado, el contenido de azúcares es menor a 5 g de azúcares/100 g y, por otro lado, al mismo tiempo cumple con la exigencia de tener menos de 40 kcal/100 g (Morón *et al.*, 2013).

Actividad antioxidante de las pasas

A fin de caracterizar el producto final obtenido mediante el mejor tratamiento dual, y verificar que puede contribuir a mejorar la salud del consumidor, se evaluó la actividad antioxidante de sus polifenoles totales comparativamente con la de la uva fresca.

La calidad de un antioxidante se puede ver reflejada en la eficiencia antioxidante (AE) que evalúa la calidad del mismo presente en cada muestra considerando conjuntamente su valor EC50 y el tiempo TEC50 que demora en atrapar el 50% de DPPH* disponible (Villaño *et al.*, 2007). Atento a esto, en la Tabla 7 se resumen los valores de los parámetros de captación del radical obtenidos para el tiempo inicial y final del mejor tratamiento dual, a fines comparativos.

Tabla 7: Parámetros de captación del radical EC50, TEC50 y AE para uva fresca y uva pasa obtenida mediante el mejor tratamiento dual.

Muestra	CE50 (μM)	TEC50 (min)	AE
Uva fresca	22	11	$4,13 \times 10^{-3}$
Uva pasa	22	263	$1,73 \times 10^{-4}$

Como se observa en la Tabla 7, la uva fresca y el producto final (uva pasa) presentaron diferencias en la cinética de potencia atrapadora del radical DPPH*, ya que alcanzaron la reducción de la DPPH en diferentes tiempos; por lo tanto, las eficiencias de los antioxidantes (AE) presentes fueron distintas. En la uva fresca la eficiencia de sus antioxidantes polifenólicos –cuantificados en este trabajo como ácido gálico– resultó de $4,13 \times 10^{-3}$. Este valor es comparable con el reportado por Villaño *et al.* (2007), para ácido gálico puro ($3,7 \times 10^{-3} \pm 0,2 \times 10^{-3}$). La pequeña diferencia entre estas observaciones podría atribuirse a que el perfil de antioxidantes de la fruta fresca pudiera contener –además de ácido gálico– otros antioxidantes polifenólicos con un aporte mayor de AE; por ejemplo, podría tratarse de ácido caftárico ($AE=4,3 \times 10^{-3} \pm 0 \times 10^{-3}$) (Villaño *et al.*, 2007). Como soporte de esta suposición, cabe mencionar que Breksa III *et al.* (2010), analizando el perfil de antioxidantes de 16 variedades de uvas pasas, determinaron que el ácido caftárico es otro de los compuestos fenólicos mayoritarios presentes en estas frutas.

Con respecto al producto final –uva pasa de bajo contenido calórico– desarrollado en esta investigación, puede observarse en la Tabla 7 que la eficiencia antioxidante (AE) de sus compuestos fenólicos fue menor que la correspondiente a los de la fruta fresca, a pesar de ser –como se ha demostrado antes (Tabla 4)– mayor el contenido de polifenoles totales presentes en la uva pasa que en la uva fresca. Similares resultados han sido informados por Carranza Concha (2009) en pasas de distintas variedades de uva obtenidas por microondas y secado por aire caliente.

Este comportamiento permite evidenciar que no hay una relación directa entre el contenido de polifenoles totales (PF) y eficiencia antioxidante (AE). Además, da indicios de que la uva fresca posee una combinación equilibrada de polifenoles que le permite tener una buena actividad antioxidante, ya que ésta depende del tipo de polifenoles presentes en los muestras, no de la cantidad.

CONCLUSIONES

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos en el presente trabajo pueden ser extraídas las siguientes conclusiones:

La aplicación del proceso D3S dual con ambas etapas asistidas por ultrasonido demostró ser un tratamiento viable para sustituir los azúcares de alto contenido calórico propios de la uva (glucosa y fructosa) por azúcares naturales de bajo contenido calórico (*Stevia*).

La solución de edulcorante natural *Stevia* al 20% p/p resultó ser la concentración más adecuada, no sólo para conseguir la mayor incorporación de *Stevia* en la fruta (a tiempo final de tratamiento, 175 min) sino también, para conservar el contenido de polifenoles totales.

No se encontró una relación directa entre el contenido de polifenoles totales y la actividad antioxidante para las muestras evaluadas. La uva pasa obtenida mediante el mejor tratamiento dual (concentración de *Stevia* 20% p/p, tiempo final de tratamiento 175 min, con aplicación de ultrasonido en todo el proceso) seleccionado como óptimo para conservar la mayor cantidad de antioxidantes, presentó menor actividad antioxidante que la fruta fresca.

Los resultados de este trabajo demuestran que es posible prolongar la vida útil de la uva obteniendo un producto deshidratado (uva pasa) saludable de bajo contenido calórico por sustitución de los azúcares propios de la fruta por un edulcorante natural sin calorías, mediante la optimización de métodos combinados de deshidratación, manteniendo adecuadamente el contenido de polifenoles totales, aunque con una reducción de la eficiencia antioxidante de la fruta fresca.

REFERENCIAS

1. AOAC (1990); Official Methods of Analysis. Washington, USA: Association of Official Analytical Chemists. Método indirecto 925.10.
2. Breksa III, A.P., Takeoka, G.R., Hidalgo, M.B., Vilches, A., Vasse, J. & Ramming, D.W. (2010). Antioxidant activity and phenolic content of 16 raisin grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars and selections. *Food Chemistry*, 121 (3), 740-745.
3. Brownell, K.D., Schwartz, M.B., Puhl, R.M., Henderson, K.E. & Harris, J.L. (2009). The need for bold action to prevent adolescent obesity. *Journal of Adolescent Health*, 45 (3), S8-S17.
4. Carranza Concha, J. (2009); Influencia del procesado en el valor nutritivo y funcional de la uva blanca. Tesis Doctoral, Depto. Tecnología de Alimentos, Universidad Politécnica de Valencia, <http://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/6960/tesisUPV3198.pdf?sequence.>, Fecha consulta: 11/02/2013.
5. CODEX ALIMENTARIUS. (1981). <http://www.codexalimentarius.org/codex-home/es/>, Fecha consulta: 11/02/2013.
6. Eyéghé-Bickong, H.A., Alexandersson, E.O., Gouws, L.M., Young, P.R. & Vivier, M.A. (2012). Optimisation of an HPLC method for the simultaneous quantification of the major sugars and organic acids in grapevine berries. *Journal of Chromatography B*, 885-886 (15), 43- 49.
7. Fernandes, F.A.N., Linhares, F.E. & Rodrigues, S. (2008). Ultrasound as pretreatment for drying of pineapples. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (6), 1049-1054.
8. Fundación EROSKI (2014). Frutas: Uvas pasas – Guía Práctica. http://frutas.consumer.es/documentos/desecadas/uva_pasa/salud.php. Fecha acceso: 22/08/2014.

9. García-Noguera, J., Weller, C.L., Oliveira, F.I.P., Rodrigues, S. & Fernandes, F.A.N. (2010). Dual-stage sugar substitution in strawberries with a *Stevia*-based sweetener. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11 (1), 225-230.
10. Kammerer, D., Claus, A., Carle, R. & Schieber, A. (2004). Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *J. Agric. Food Chem.*, 52 (14), 4360-4367.
11. Kanellos, P.T., Kaliora, A.C., Tentolouris, N.K., Argiana, V., Perrea, D., Kalogeropoulos, *et al.* (2014). A pilot, randomized controlled trial to examine the health outcomes of raisin consumption in patients with diabetes. *Nutrition*, 30 (3), 358-364.
12. Lemus-Mondaca, R., Vega-Gálvez, A., Zura-Bravo, L. & Ah-Hen, K. (2012). *Stevia rebaudiana* Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects. *Food Chemistry*, 132 (3), 1121-1132.
13. Linares, M.F. (2011); Obtención de chips de banana mediante la aplicación de técnicas combinadas y evaluación integral de la calidad final. Tesis Licenciatura en Tecnología de Alimentos, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Argentina, <http://fio.unicen.edu.ar>, Fecha acceso: 29/04/2011.
14. López de Lerma, N., Peinado, J. & Peinado, R.A. (2013). In vitro and in vivo antioxidant activity of musts and skin extracts from off-vine dried *Vitis vinifera* cv. "Tempranillo" grapes. *Journal of Functional Foods*, 5 (2), 914-922.
15. Martínez-Flórez, S., González-Gallego, J., Culebras, J.M. & Tuñón, M.J. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutrición Hospitalaria*, 17 (6), 271-278.
16. Morón, P., Kleiman, E., Moreno, C. & Basso, N. (2013). Guía de rotulado para alimentos envasados. Buenos Aires, Argentina: SAGPyA, Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, Presidencia de la Nación.
17. Nowacka, M., Tylewicz, U., Laghi, L., Dalla Rosa, M. & Witrowa-Rajchert, D. (2014). Effect of ultrasound treatment on the water state in kiwifruit during osmotic dehydration. *Food Chemistry*, 144, 18-25.
18. Oliveira, F.I.P., Rodrigues, S. & Fernandes, F.A.N. (2012). Production of low calorie Malay apples by dual stage sugar substitution with *Stevia*-based sweetener. *Food and Bioproducts Processing*, 90 (4), 713-718.
19. Pangavhane, D.R. & Sawhney, R.L. (2002). Review of research and development work on solar dryers for grape drying. *Energy Conversion and Management*, 43 (1), 45-61.
20. Santacruz Cifuentes, L.A. (2011). Análisis químico de antocianinas en frutos silvestres colombianos. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas: Depto. de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, <http://www.bdigital.unal.edu.co/5351/>, Fecha acceso: 11/02/2013.
21. SARA (2012). Pasas de uva. Información Nutricional. Ministerio de Salud de la Nación Argentina.
22. Villaño, D., Fernández-Pachón, M.S., Moyá M.L., Troncoso, A.M. & García-Parrilla, M.C. (2007). Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical. *Talanta*, 71 (1), 230-235.
23. Yi, W., Fischer, J. & Akoh, C.C. (2005). Study of anticancer activities of muscadine grape phenolics in vitro. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (22), 8804-8812.
24. Yilmaz, Y. & Toledo, R.T. (2004). Health aspects of functional grape seed constituents. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (9), 422-433.