

**UNIVERSIDAD NACIONAL MICAELA BASTIDAS DE APURÍMAC**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL**



**CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS ANTOCIANINAS EN  
EXTRACTO DE ALAYBILÍ (*Vaccinium floribundum* Kunth) Y MACHA MACHA  
(*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)**

**PRESENTADO POR:**

**ERICK HUARANCCA HUARCAYA**

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO  
AGROINDUSTRIAL**

**ABANCAY-PERÚ**

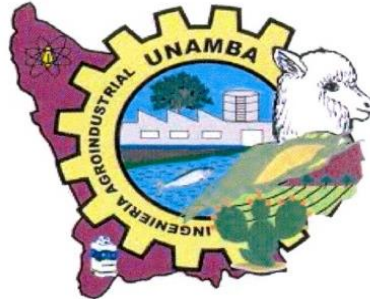
**2019**



UNIVERSIDAD NACIONAL MICAELA BASTIDAS DE APURIMAC

FACULTAD DE INGENIERÍA

ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE INGENIERÍA  
AGROINDUSTRIAL



TESIS

“CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS ANTOCIANINAS EN  
EXTRACTO DE ALAYBILÍ (*Vaccinium floribundum* Kunth) Y MACHA MACHA  
(*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)”

Presentado por: Bach. **ERICK HUARANCCA HUARCAYA**, para optar el Título  
Profesional de Ingeniero Agroindustrial; sustentado y aprobado el 16 de abril del 2019 ante  
el jurado:


**Presidente:**

  
PhD. Fulgencio Vilcanqui Pérez

**Primer miembro:**

  
Ing. Jorge Beltrán Mendoza Cáceres

**Segundo miembro:**

  
Dra. Dagnith Liz Bejarano Luján

**Asesores:**

  
Dr. Melquiades Barragán Condori

  
Ing. Ricardo Paredes Quiroz

## AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac, por ser el alma mater donde culminé mi carrera profesional.

A los docentes de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac.

Al Dr. Melquiades Barragán Condori por su paciencia, consejos, apoyo, así como brindarme su tiempo para asesorarme y culminar correctamente este trabajo de investigación.

A mi hermano (a) Saúl Huaranca Huarcaya y Nélica Huaranca Huarcaya por su apoyo incondicional y sobre todo por confiar en mí.

## **DEDICATORIA**

A mis padres Santos Huaranca Pampañaupa y Marta Huarcaya Cárdenas por darme la vida, la mejor educación y su apoyo incondicional en el transcurso de mi vida y de este trabajo de investigación.

## ÍNDICE GENERAL

|   |          |
|---|----------|
| INTRODUCCIÓN.....   | 1        |
| RESUMEN .....   | 2        |
| ABSTRACT .....  | 3        |
| <b>CAPÍTULO I .....</b>   | <b>4</b> |
| <b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS .....</b>                   | <b>4</b> |
| 1.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....                                     | 4        |
| 1.2. ENUNCIADO DE PROBLEMA .....                                      | 5        |
| 1.2.1. Problema general .....   | 5        |
| 1.2.2. Problemas específico .....                                     | 5        |
| 1.3. OBJETIVOS .....  | 5        |
| 1.3.1. Objetivo general .....   | 5        |
| 1.3.2. Objetivos específicos.....                                     | 6        |
| 1.4. JUSTIFICACIÓN .....  | 6        |
| 1.5. DELIMITACIÓN.....  | 7        |
| <b>CAPÍTULO II.....</b>   | <b>8</b> |
| <b>MARCO TEÓRICO.....</b>   | <b>8</b> |
| 2.1. ANTECEDENTES .....   | 8        |
| 2.2. MARCO REFERENCIAL.....   | 11       |
| 2.2.1. Alaybilí ( <i>Vaccinium floribundum</i> Kunth) .....           | 11       |
| 2.2.1.1 Clasificación taxonómica .....                                | 11       |
| 2.2.1.2 Característica morfológica.....                               | 12       |
| 2.2.1.3 Nombre común .....  | 12       |
| 2.2.1.4 Distribución .....  | 12       |
| 2.2.1.5 Composición química de alaybilí .....                         | 12       |
| 2.2.1.6 Usos de alaybilí .....  | 13       |
| 2.2.2. Macha macha ( <i>Gaultheria glomerata</i> (Cav.) Sleumer)..... | 13       |
| 2.2.2.1 Clasificación taxonómica .....                                | 14       |
| 2.2.2.2 Característica morfológica.....                               | 14       |
| 2.2.2.3 Nombre común .....  | 14       |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.2.4 Composición química de macha macha .....                     | 14 |
| 2.2.3. Pigmentos naturales .....                                     | 15 |
| 2.2.3.1 Polifenoles .....  | 15 |
| 2.2.3.2 Flavonoides.....   | 15 |
| 2.2.3.2.1. Clasificación de Flavonoides.....                         | 15 |
| 2.2.3.3 Antocianinas .....   | 16 |
| 2.2.3.3.1. Generalidades .....                                       | 16 |
| 2.2.3.3.2. Estructura química.....                                   | 16 |
| 2.2.3.3.3. Principales antocianinas .....                            | 18 |
| 2.2.3.3.4. Biosíntesis.....  | 19 |
| 2.2.3.3.5. Factores que afectan la estabilidad de antocianinas ..... | 20 |
| A. Efecto de la temperatura .....                                    | 21 |
| B. Efecto del agua .....   | 22 |
| C. Efecto del oxígeno .....  | 22 |
| D. Efecto de la luz .....  | 22 |
| 2.2.3.3.6. Antocianinas en frutas .....                              | 23 |
| 2.2.3.3.7. Antocianinas como colorantes alimenticios .....           | 24 |
| 2.2.3.3.8. Propiedades funcionales de las antocianinas .....         | 24 |
| 2.2.3.3.9. Degradación de antocianinas .....                         | 25 |
| 2.2.4. Extracción de las antocianinas.....                           | 25 |
| 2.2.4.1 Extracción solido-liquido .....                              | 26 |
| 2.2.4.1.1. Factores que influyen en la extracción .....              | 27 |
| 2.2.4.1.2. Solventes para extracción .....                           | 28 |
| 2.2.5. Cinética química de los alimentos .....                       | 29 |
| 2.2.6. Velocidad de reacción química.....                            | 29 |
| 2.2.7. Orden de reacción.....  | 30 |
| 2.2.7.1 Reacción química de orden cero.....                          | 30 |
| 2.2.7.2 Reacción química de primer orden.....                        | 31 |
| 2.2.7.3 Reacción química de segundo orden .....                      | 31 |
| 2.2.8. Tiempo de vida media .....                                    | 32 |
| 2.2.9. Modelo $Q_{10}$ .....   | 32 |
| 2.2.10. Modelo de Arrhenius .....                                    | 32 |
| 2.2.11. Energía de activación $E_a$ .....                            | 33 |
| 2.2.12. Análisis de regresión .....                                  | 33 |

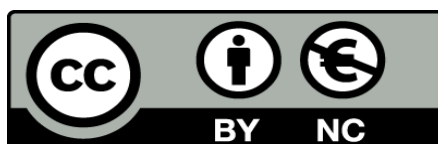
|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.13. Espectrofotometría.....  | 34        |
| 2.2.13.1 Ley de Lambert.....   | 35        |
| 2.2.13.2 Ley de Beer.....  | 35        |
| 2.2.14. Definición de términos .....                                       | 36        |
| <b>CAPÍTULO III .....</b>  | <b>37</b> |
| <b>DISEÑO METODOLÓGICO .....</b>   | <b>37</b> |
| 3.1. VARIABLES Y DEFINICIÓN OPERACIONAL DE VARIABLES: .....                | 37        |
| 3.2. OPERACIÓN DE VARIABLE.....  | 37        |
| 3.3. HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN.....                                       | 37        |
| 3.3.1. Hipótesis general .....   | 37        |
| 3.3.2. Hipótesis específicos .....   | 38        |
| 3.4. TIPO Y NIVEL DE INVESTIGACIÓN .....                                   | 38        |
| 3.4.1. Tipo de investigación .....   | 38        |
| 3.4.2. Nivel de investigación .....  | 38        |
| 3.5. MÉTODO Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN .....                             | 39        |
| 3.5.1. Método.....   | 39        |
| 3.5.2. Diseño de investigación.....  | 39        |
| 3.6. POBLACIÓN Y MUESTRA.....  | 39        |
| 3.6.1. Población .....   | 39        |
| 3.6.2. Muestra vegetal.....  | 39        |
| 3.7. PROCEDIMIENTO DE INVESTIGACIÓN.....                                   | 40        |
| 3.7.1. Descripción de la experimentación.....                              | 40        |
| 3.7.2. Metodología de análisis .....                                       | 45        |
| 3.8. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS .....                                 | 46        |
| <b>CAPÍTULO IV.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>RESULTADOS .....</b>  | <b>47</b> |
| 4.1. DEGRADACIÓN DE ANTOCIANINAS A DIFERENTES TRATAMIENTOS DE MUESTRA..... | 47        |
| 4.2. ORDEN DE REACCIÓN DE LAS ANTOCIANINAS .....                           | 49        |
| 4.3. CONSTANTE DE VELOCIDAD Y TIEMPO DE VIDA MEDIA .....                   | 50        |
| 4.4. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN .....   | 51        |
| 4.5. FACTOR $Q_{10}$ .....   | 53        |
| 4.6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....   | 53        |
| 4.6.1. Orden de reacción de antocianinas en los extractos .....            | 53        |

|   |           |
|---|-----------|
| 4.6.2. Constante de velocidad.....                                | 54        |
| 4.6.3. Energía de activación para el extracto de alaybilí.....    | 55        |
| 4.6.4. Energía de activación para el extracto de macha macha..... | 55        |
| 4.6.5. Coeficiente de la temperatura $Q_{10}$ .....               | 56        |
| <b>CAPÍTULO V.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN.....</b>                          | <b>57</b> |
| 5.1. CONCLUSIONES.....  | 57        |
| 5.2. RECOMENDACIÓN.....   | 58        |
| 5.3. BIBLIOGRAFÍA.....  | 59        |
| <b>ANEXO.....</b>   | <b>68</b> |



**CINÉTICA DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LAS ANTOCIANINAS EN  
EXTRACTO DE ALAYBILÍ (*Vaccinium floribundum* Kunth) Y MACHA MACHA  
(*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)**

Esta publicación está bajo una Licencia Creative Commons



## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Características fisicoquímicas del fruto de <i>Vaccinium floribundum</i> Kunth en estado maduro.....  | 13 |
| <b>Tabla 2.</b> Características fisicoquímicos y contenido de antocianinas en el fruto de <i>Gaultheria glomerata</i> (Cav.) Sleumer en estado maduro.....  | 14 |
| <b>Tabla 3.</b> Sustituyentes de las antocianinas.....  | 17 |
| <b>Tabla 4.</b> Antocianina que predomina en las principales bayas.....   | 23 |
| <b>Tabla 5.</b> Tipos de antocianinas presentes en fruto de macha macha ( <i>Gaultheria glomerata</i> (Cav.) Sleumer) en estado maduro.....   | 24 |
| <b>Tabla 6.</b> Formulación de variables.....   | 37 |
| <b>Tabla 7.</b> Modelos matemáticos para cinética de degradación.....   | 43 |
| <b>Tabla 8.</b> Fórmulas para determinar la energía de activación.....  | 43 |
| <b>Tabla 9.</b> Tratamientos térmicos para el extracto de alaybilí a diferentes tiempos y temperaturas.....   | 45 |
| <b>Tabla 10.</b> Tratamiento térmico para el extracto de macha macha a diferentes tiempos y temperaturas.....   | 45 |
| <b>Tabla 11.</b> Concentración de antocianinas en extracto de alaybilí a diferentes tratamientos ...  | 47 |
| <b>Tabla 12.</b> Concentración de antocianinas en muestras de extracto de macha macha macha a diferentes tratamientos.....  | 47 |
| <b>Tabla 13.</b> Degradación de antocianinas de extracto de alaybili y macha macha.....   | 48 |
| <b>Tabla 14.</b> Estadísticas de regresión lineal simple para la degradación de Antocianinas para cada temperatura a partir de los datos experimentales de concentración de antocianinas versus tiempo..... | 50 |
| <b>Tabla 15.</b> Constante de velocidad de primer orden.....  | 51 |
| <b>Tabla 16.</b> Energía de activación ( $E_a$ ) para el extracto de alaybilí.....  | 51 |
| <b>Tabla 17.</b> Energía de activación ( $E_a$ ) para el extracto de macha macha.....   | 52 |
| <b>Tabla 18.</b> Facto $Q_{10}$ .....   | 53 |
| <b>Tabla 19.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 60 °C.....  | 68 |
| <b>Tabla 20.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 50 °C.....  | 68 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 21.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 40 °C.....    | 69 |
| <b>Tabla 22.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 30 °C.....    | 69 |
| <b>Tabla 23.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 60 °C..... | 70 |
| <b>Tabla 24.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 50 °C..... | 70 |
| <b>Tabla 25.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 40 °C..... | 71 |
| <b>Tabla 26.</b> Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 30°C.....  | 71 |
| <b>Tabla 27.</b> Prueba de múltiples rangos para constante de velocidad por temperatura del extracto de alaybili .....                  | 77 |
| <b>Tabla 28.</b> Prueba de múltiples rangos para constante de velocidad por temperatura del extracto de macha macha.....                | 78 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Fruto de alaybili ( <i>Vaccinium floribundum</i> Kunth).....  | 11 |
| <b>Figura 2.</b> Macha macha ( <i>Gaultheria glomerata</i> (Cav.) Sleumer) .....   | 13 |
| <b>Figura 3.</b> Estructura básica de antocianinas .....   | 17 |
| <b>Figura 4.</b> Principales antocianidinas.....   | 18 |
| <b>Figura 5.</b> Ruta general de biosíntesis de las antocianinas .....   | 19 |
| <b>Figura 6.</b> Reacciones de la transformación estructural de malvidina-3-glicosido en el intervalo pH 1 a 7. ....   | 21 |
| <b>Figura 7.</b> Espectro de absorción de dos compuestos diferentes. ....  | 35 |
| <b>Figura 8.</b> Ley de Lambert.....   | 35 |
| <b>Figura 9.</b> Frutos alaybili, <i>Vaccinium floribundum</i> Kunth (izquierda) y frutos macha macha <i>Gaultheria glomerata</i> (Cav.) Sleumer (derecho). .... | 40 |
| <b>Figura 10.</b> Esquema de metodología experimental .....  | 44 |
| <b>Figura 11.</b> Degradación de antocianinas en extracto de macha macha a diferentes temperaturas. ....   | 48 |
| <b>Figura 12.</b> Degradación de antocianinas en extracto de alaybilí a diferentes temperaturas.....   | 49 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 13.</b> Grafica de Arrhenius para la degradación de antocianinas de extracto de alaybilí .....                         | 52 |
| <b>Figura 14.</b> Grafica de Arrhenius para la degradación de antocianinas de extracto de macha macha.....                       | 52 |
| <b>Figura 15.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 60 °C en extracto de alaybilí.....    | 72 |
| <b>Figura 16.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 50 °C en extracto de alaybilí.....    | 73 |
| <b>Figura 17.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 40 °C de extracto de alaybilí.....    | 73 |
| <b>Figura 18.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 30 °C de extracto de alaybilí.....    | 74 |
| <b>Figura 19.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 60 °C de extracto de macha macha..... | 75 |
| <b>Figura 20.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 50 °C de extracto de macha macha..... | 75 |
| <b>Figura 21.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 40 °C de extracto de macha macha..... | 75 |
| <b>Figura 22.</b> Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 30 °C de extracto de macha macha..... | 76 |
| <b>Figura 23.</b> Gráfico de medias de extracto de alaybili.....   | 77 |
| <b>Figura 24.</b> Gráfico de medias de extracto de macha macha .....   | 78 |

**ABREVIATURAS Y UNIDADES**

|          |   |
|----------|---|
| CAT      | : Concentración de antocianinas totales |
| $E_a$    | : Energía de activación                 |
| EMC      | : Error cuadrático medio                |
| $h^{-1}$ | : Horas elevado a la menos 1            |
| h        | : Horas                                 |
| mL       | : Mililitros                            |
| mg       | : Miligramos                            |
| pH       | : Potencial de hidrogeniones            |
| t        | : Tiempo                                |
| $R^2$    | : Coeficiente de determinación          |
| T        | : Temperatura                           |
| k        | : Constante de velocidad de degradacion |

## INTRODUCCIÓN

La región Apurímac cuenta con una variedad de frutas silvestres con buena aceptación en su consumo, debido a que contienen propiedades benéficas para la salud; entre estos frutos se encuentran alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). Estos frutos presentan propiedades funcionales que ayudan a combatir las enfermedades como, cáncer, diabetes y mejoramiento de la agudeza visual; ya que las principales fuentes de antioxidantes se encuentran en los frutos, entre los principales antioxidantes están el ácido ascórbico, los flavonoides, antocianinas, tocoferoles, carotenoides ácidos fenólicos y vitaminas [1]. Las antocianinas son pigmentos naturales que se clasifican dentro del grupo de los flavonoides. Se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza y son responsables de los colores rojo, violeta y azul de frutas, bayas y flores. De todas las antocianidinas que actualmente se conocen (aproximadamente 20), las más importantes son la pelargonidina, delfinidina, cianidina, petunidina, peonidina y malvidina, nombres que derivan de la fuente vegetal de donde se aislaron por primera vez; la combinación de éstas con los diferentes azúcares generan aproximadamente 150 antocianinas.

El contenido de antocianinas frecuentemente se relaciona con la calidad del color y la capacidad antioxidante de frutos y vegetales [2].

Los procesos de fabricación de ciertos productos alimenticios, que contienen antocianinas, involucran tratamientos térmicos, como son el escaldado o la pasteurización. Estos procesos ayudan a mantener los alimentos seguros y a prolongar su vida útil [3]. Sin embargo; los tratamientos térmicos y posterior almacenamiento pueden influir en el contenido de antocianinas de los productos finales al afectar su estructura [4,3].

La combinación temperatura y tiempo de tratamiento son variables importantes que deben ser controladas por los industriales para garantizar una mínima pérdida de calidad de los alimentos [5]. Además, aproximaciones empíricas de modelos cinéticos basados en el concepto de orden de reacción (orden cero y uno) son adecuados para controlar y predecir cambios en los parámetros físico-químicos durante el almacenamiento [6]. Adicionalmente, el conocimiento de parámetros cinéticos como constante de velocidad de degradación y tiempo de vida media, proporcionan información concerniente a la estabilidad de las antocianinas [7].

El objetivo de la investigación fue evaluar la cinética de degradación térmica de las antocianinas en extracto alaybilí (*Vaccinium floribundum* kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (cav.) Sleumer) y estudiar los parámetros cinéticos.

## RESUMEN

Actualmente existe interés en frutos silvestres que contienen alto contenido de las antocianinas, debido a sus beneficios potenciales para la salud por su actividad antioxidante y utilización como colorante natural en la industria alimentaria. El objetivo de esta investigación fue estudiar la cinética de degradación de las antocianinas en extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). La degradación térmica de las antocianinas, fue evaluada a temperaturas 30, 40, 50 y 60 °C utilizando modelos de orden cero, primer orden y segundo orden, así mismo se utilizó el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura. Los resultados de la degradación de las antocianinas evaluados en las cuatro temperaturas, siguió una cinética de primer orden con alta correlación en extracto alaybilí ( $R^2 = 0,9943; 0,9909; 0,9882$  y  $0,9749$ ) y macha macha ( $R^2 = 0,9873; 0,9989; 0,9981$  y  $0,9978$ ). Además, se determinó que las antocianinas se degradan a menor velocidad a la temperatura más baja 30 °C. Así mismo, a partir de las constantes de velocidad se determinaron las energías de activación  $E_a = 13,783$  kcal/mol y  $E_a = 15,223$  kcal/mol de alaybilí y macha macha, respectivamente. De igual manera se determinó los tiempos de vida media ( $t_{1/2}$ ) como 117,481 h y 40,773 h en extractos de alaybilí y macha macha respectivamente a la temperatura 60 °C y los valores  $Q_{10}$  en los intervalos 30-40 °C fueron 2,71 y 2,65 en los extractos de alaybili y macha macha respectivamente. Los resultados demuestran que antocianinas de los extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) se degradan de manera considerable al aplicar diferentes tratamientos térmicos.

*Palabras claves:* Antocianinas, modelos cinéticos, alaybilí, macha macha, cinética de degradación.

## ABSTRACT

Currently there is interest in wild fruits that contain high content of anthocyanins, due to their potential health benefits for their antioxidant activity and use as a natural dye in the food industry. The objective of this research was to study the kinetics of anthocyanin degradation in alaybili extracts (*Vaccinium floribundum* Kunth) and macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). The thermal degradation of the anthocyanins was evaluated at temperatures 30, 40, 50 and 60 °C using zero order, first order and second order models, likewise the Arrhenius model was used to evaluate the dependence of the degradation speed with respect to at the temperature. The results of the degradation of the anthocyanins evaluated in the four temperatures, followed a kinetic of first order with high correlation in extract alaybilí ( $R^2 = 0.9943, 0.99909, 0.9894$  and  $0.9742$ ) and macha macha ( $R^2 = 0.9873, 0.9989, 0.9981$  and  $0.9978$ ). In addition, anthocyanins were determined to degrade at a lower speed at the lowest temperature of 30°C. Likewise, the activation energies  $E_a = 13,685$  kcal/mol and  $E_a = 14,908$  kcal/mol of alaybilí and macha macha, respectively, were determined from the velocity constants. Likewise, the half-life times ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) were determined as 115,524 h and 40,773 h in extracts of alaybilí and macha macha respectively at the temperature 60 °C and the values Q10 in the intervals 30-40 °C were 2,71 and 2,65 in the extracts of alaybilí and macha macha respectively. The results show that anthocyanins from the alaybili extracts (*Vaccinium floribundum* Kunth) and macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) are degraded considerably when applying different heat treatments.

Key words: Anthocyanins, kinetic models, alaybilí, macha macha, degradation kinetics



## CAPÍTULO I

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS

#### 1.1. Definición del problema

Actualmente el alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) se encuentran en Apurímac como arbusto silvestre usado generalmente como material de cerco en viviendas rurales y su uso alimentario de los frutos maduros es precaria, generalmente se encuentra entre los meses de enero a abril, por lo que se consideran arbustos poco difundidos y sin valor agregado, como sustancias bioactivas como la capacidad antioxidante [8] y otras propiedades funcionales que puedan prevenir enfermedades que hoy en día son causados por consumir comidas rápidas, colorantes sintéticos, fármacos y otros alimentos tóxicos.

Su colorante natural se viene desaprovechando en la región, debido a que no existen investigaciones que demuestren su potencial en colorantes naturales y antocianinas.

Las antocianinas son pigmentos funcionales responsables de una amplia gama de colores (rojo, púrpura o azul) presentes en frutas y vegetales, pero sus niveles de color permanecen si están en valores de pH bajos. A medida que el pH aumenta, la coloración pasa de rojo a amarillo pálido (chalcona) en donde va perdiendo sus propiedades en los alimentos, sin embargo, no su calidad organoléptica [1]. A pesar de las ventajas que las antocianinas ofrecen como posibles sustitutos de los colorantes artificiales, su incorporación en alimentos o productos farmacéuticos y cosméticos son limitadas debido a su baja estabilidad durante el procesamiento y el almacenamiento.

Los alimentos requieren ser pasteurizados a fin de prolongar la vida útil, reducir la actividad enzimática. Sin embargo, la temperatura provoca la degradación de antocianinas, vitaminas los cuales pueden afectar significativamente las propiedades sensoriales y funcionales del producto. A elevadas temperaturas las antocianinas son sensibles por lo cual será interesante evaluar la cinética de degradación térmica de las antocianinas y los resultados de la investigación servirá como base para industria alimentaria y dar origen a proyectos de inversión que consideren frutos silvestres, contribuyendo con el desarrollo socioeconómico de nuestra región.

## 1.2. Enunciado de problema

### 1.2.1. Problema general

¿Cuál es la cinética de degradación térmica de las antocianinas en extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)?

### 1.2.2. Problemas específico

- ¿Cuál es la concentración de antocianinas de extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento?
- ¿Cuánto será la constante de velocidad de degradación de antocianinas en los extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento?
- ¿Cuál será el orden de la cinética de degradación de las antocianinas en extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento?
- ¿Cuánto será el tiempo de vida media  $t_{\frac{1}{2}}$  de las antocianinas en extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento?
- ¿Cuánto será la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor  $Q_{10}$  de la degradación de antocianinas?

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

- Determinar la cinética de degradación térmica de las antocianinas en extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar la concentración de antocianinas en extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamientos.
- Determinar las constantes de velocidad de degradación de antocianinas en los extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamientos.
- Determinar el orden de reacción de las antocianinas en extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamientos.
- Determinar el tiempo de vida media  $t_{\frac{1}{2}}$  de las antocianinas en extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas de tratamientos.
- Determinar la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor  $Q_{10}$  de la degradación de antocianinas.

### 1.4. Justificación

Alaybilí y macha macha son frutos silvestres que existen en los diferentes distritos de la región Apurímac que están siendo desatendidas por desconocimiento de sus propiedades curativas como la capacidad antioxidante, compuestos bioactivos. Estos frutos ricos en antocianinas evidencian una alta actividad antioxidante contra la presencia de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y contra los radicales peróxidos (ROO), superóxido ( $O_2^-$ ), hidroxilo (OH) y oxígeno singlete ( $O_2$ ) [11].

El interés de los pigmentos antociánicos se ha intensificado debido a sus propiedades farmacológicas y terapéuticas y pueden proveer beneficios para la salud incluyendo protección del ADN [9], actividad anti-inflamatoria [10], actividad anticancerígena [2], actividad antioxidante [11], actividad antidiabética [12] y prevención de enfermedades cardiovasculares y neurodegenerativas [13].

El contenido de antocianinas frecuentemente se relaciona con el color y la capacidad antioxidante de frutos y vegetales [2].

Desde el punto de vista tecnológico una de las principales ventajas de las antocianinas es su hidrosolubilidad, lo cual facilita su incorporación en diferentes alimentos [14]. No obstante, ellos presentan inconvenientes por su alta susceptibilidad a la degradación. Son varios los factores implícitos y explícitos que afectan la estabilidad del color (estructura y concentración, temperatura, pH, luz, presencia de oxígeno, entre otros), los cuales modifican sus características, tonalidades rojizas a los indeseables compuestos coloreados marrones perjudicando la calidad sensorial de los productos donde son aplicados.

En la actualidad se está restringiendo el uso de colorantes sintéticos debido a sus posibles efectos adversos sobre la salud por el cual existe el interés del uso de colorantes naturales en alimentos en bebidas, jarabes, jugos de frutas, gelatinas, mermeladas, helados, dulces de pasta y yogures, así como en pasta dental, productos farmacéuticos, cosméticos y otros similares.

La estabilidad de antocianinas es de gran importancia ya que son relativamente inestables y presentan reacciones degradativas en el procesamiento y almacenamiento, por lo cual resulta primordial la evaluación de la cinética de degradación térmica de las antocianinas en los extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha. (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer).

### 1.5. Delimitación

El desarrollo del presente trabajo de investigación se desarrolló en el Laboratorio de Química de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac, ciudad de Abancay, departamento Apurímac.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Antecedentes

Sandoval [15] en su investigación “Cinética de la degradación térmica de antocianinas en zumos pasteurizados de granada (*Punica granatum*) y arándano (*Vaccinium myrtillus*)”, determinó que la degradación de antocianinas en los dos zumos evaluados a temperaturas de 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C, siguió una cinética de primer orden con una alta correlación, para el zumo pasteurizado de arándano ( $R^2 = 0,990; 0,982; 0,988; 0,984$ ) y zumo pasteurizado de granada ( $R^2 = 0,993; 0,991; 0,988$  y  $0,976$ ) respectivamente. Se determinó que a la temperatura de almacenamiento más baja de este estudio (30 °C) las constantes de velocidad de degradación de las antocianinas en los dos zumos fue menor, a partir de estas constantes se obtuvo tiempos de vida media que fueron  $t_{\frac{1}{2}} = 321$  y 406 horas para el zumo de arándano y zumo de granada, respectivamente; de esta forma se observó que las antocianinas presentes en el zumo de granada son mucho más estables respecto a las antocianinas presentes en el zumo de arándano, esto también se confirmó al obtener un valor menor de la energía de activación en el zumo de granada.

Alcántara [16] en su investigación “Cinética de la degradación de compuestos fenólicos y antocianinas en una bebida funcional a base de arándano azul (*Vaccinium corymbosum l.*)”, determino la cinética de degradación de una bebida funcional a base de arándanos edulcorado con stevia a temperatura 30, 40 y 50 °C utilizando modelos de orden cero y primer orden; así mismo, se evaluó el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura. La concentración de compuestos fenoles fue 1299 mg de ácido gálico/L, y antocianinas 61 mg Cianidina-3-glucósido/L. La degradación de los dos compuestos estudiados, llevó una cinética de primer orden con una energía de activación de 13,4571 kcal/mol para fenoles y 12,7957 kcal/mol para antocianinas. Se evaluó la degradación de dicho compuesto en la bebida sin stevia y con stevia a 50 °C, obteniendo como resultado, que con stevia, los compuestos bioactivos incrementan y se conservan.

Martinez *et al.* [17] en su investigación denominado “Estabilidad de antocianinas en jugo y concentrado de agraz (*Vaccinium meridionale Sw.*)” estudió la cinética de la estabilidad térmica y de almacenamiento de las antocianinas en jugo y concentrado de agraz (*Vaccinium*

*meridionale Sw.*) siguiendo una cinética de primer orden. La degradación de las antocianinas con la temperatura fue modelada adecuadamente con la ecuación de Arrhenius. El efecto del pH en la estabilidad térmica de las antocianinas en los concentrados de agraz se estudió a seis diferentes valores (3,0 – 8,0) en buffer citrato-fosfato. La degradación de las antocianinas fue mayor para el jugo que para el concentrado. Una disminución significativa en la estabilidad de las antocianinas del concentrado se observó a pH cercano a 5,0.

Yurivilca [18] en su investigación “Evaluación de la cinética de degradación de betalainas del néctar de tuna (*Opuntia ficus indica*) ecotipo morado por tratamiento térmico”, elaboró néctar a partir de pulpa de tuna en una dilución 1:3 (pulpa/agua) fue estandarizada a 13 °Brix, pH 3,5 teniendo una concentración de 0,09920 mg betacianinas/mL de muestra y 0,00714 mg de betaxantinas/mL de muestra, el producto fue pasteurizado a 70 °C, 80 °C y 90 °C por 7, 9 y 11 min.

La velocidad de degradación de betalainas en el néctar de pulpa de tuna son:  $K_{70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,22823 \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,28028 \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{90\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,28074 \text{ min}^{-1}$ ; los tiempos de reducción decimal:  $D_{70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,09 \text{ min.}$ ,  $D_{80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 285,71 \text{ min.}$ ,  $D_{90\text{ }^{\circ}\text{C}} = 588,24 \text{ min.}$ ; el valor  $Q_{10}$  de 7,638; Valor Z de 11,325 °C y la energía de activación de 2,587 kcal/mol. En cuanto a las betaxantinas las velocidades de degradación fueron:  $K_{70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,00461 \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,00806 \text{ min}^{-1}$ ,  $K_{90\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0,00392 \text{ min}^{-1}$ ; los tiempos de reducción decimal:  $D_{70\text{ }^{\circ}\text{C}} = 500 \text{ min}$ ,  $D_{80\text{ }^{\circ}\text{C}} = 285,71 \text{ min}$ ,  $D_{90\text{ }^{\circ}\text{C}} = 588,24 \text{ min}$ ; el valor  $Q_{10}$  de 1,084; Valor Z de 285,714 °C y la energía de activación 1,862 kcal/mol, donde la degradación de las betalainas en el néctar de pulpa de tuna siguió una reacción de primer orden siendo estos compuestos bioactivos no estables al calor y que juega un papel importante en la determinación de los parámetros cinéticos.

Quiroz [19] en su investigación “Estabilidad de los extractos de antocianinas obtenidos a partir de los desechos del proceso de elaboración de jugo de Arándanos (*Vaccinium myrtillus* L.) y de las corontas de Maíz Morado (*Zea mays* L.)”, realizó en dos extractos para determinar la cinética de degradación de antocianinas, uno de ellos a partir del desecho del proceso del jugo de arándano y el otro obtenido a partir de la coronta del maíz morado, fue evaluada a temperaturas 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C, utilizando los modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden (todos los datos experimentales se ajustaron adecuadamente a una cinética de primer orden); así como el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura, teniendo una influencia significativa en las constantes de cada extracto. Determino que la degradación del compuesto evaluado en las

cuatro temperaturas ensayadas siguió una cinética de primer orden con una alta correlación ( $R^2 = 0,988; 0,988; 0,993$  y  $0,994$ ) para el jugo de arándano y ( $R^2 0,989; 0,991; 0,991$  y  $0,962$ ) para el jugo de coronta de maíz morada. Se determinó que las antocianinas se degradan a menor velocidad (la velocidad de degradación aumenta con el incremento de la temperatura) a la temperatura más baja evaluada ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) en los dos extractos, siendo las constantes velocidad  $0,0024$  y  $0,0016\text{ }R^{-1}$  para arándano y maíz morado, respectivamente.

Asimismo, a partir de las constantes de velocidad se determinaron los tiempos de vida media  $t_{\frac{1}{2}}$  como  $284,4\text{ h}$  y  $440,3\text{ h}$  en arándano y maíz morado respectivamente a la temperatura de  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; las energías de activación  $E_a = 14,58$  y  $11,843\text{ kcal/mol}$  en arándano y maíz morada, respectivamente y los valores  $Q_{10}$ .

Las constantes de estabilidad obtenidas fueron realmente bajas, entonces se puede considerar que los extractos pueden ser incorporados a la industria en la formulación de alimentos por su alta estabilidad.

Orosco [20] en su investigación titulado, “Efecto de la temperatura en la cinética de degradación del ácido ascórbico de la pulpa de tomate de árbol (*Solanum betaceum*)”, el objetivo fue determinar el efecto de la temperatura en la degradación de ácido ascórbico de pulpa de tomate de árbol utilizando el método 2,6 diclorofenol indofenol. Los parámetros cinéticos se determinaron por el método de los mínimos cuadrados, así mismo se realizó un análisis de varianza. El rango de temperaturas estudiadas fue  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Se escaldaron mitades de pulpa de tomate de árbol a las temperaturas  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $65\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $70\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , y  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por un lapso de 10 minutos (determinaron la concentración a cada 2 min periódicamente). El ácido ascórbico siguió una cinética de degradación de primer orden en todos los tratamientos ( $k = 0,0165 \pm 0,0008$  ;  $0,0825 \pm 0,003\text{ }min^{-1}$ ,  $R^2 > 0,90$ ). El valor del tiempo de vida media  $t_{\frac{1}{2}}$  fue de  $45,9$  y  $8,4$  minutos para  $60$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . La energía de activación  $E_a$  fue  $21,434\text{ kcal/mol}$ . Se concluyó que la temperatura influye significativamente en la cinética de degradación del ácido ascórbico en la pulpa de tomate de árbol, disminuyendo su concentración con las temperaturas de estudio, la degradación del ácido ascórbico se ajustó a una cinética de primer orden y a la ecuación de Arrhenius.

Sánchez *et al.*[21] en su investigación “Cinética de degradación térmica de betacianinas, betaxantinas y vitamina C en una bebida a base de jugo de remolacha (*Beta vulgaris* L.) y miel de abeja”, donde han efectuado la cinética de degradación de la betacianinas, betaxantinas y vitamina C a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , utilizaron los modelos cinéticos de orden cero, primer y

segundo orden; así como el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura. Se determinó que la degradación de los tres compuestos evaluados en las tres temperaturas ensayadas siguió una cinética de primer orden con una alta correlación ( $R^2 = 0,974; 0,98$  y  $0,979$ ).

## 2.2. Marco referencial

### 2.2.1. Alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth)

El alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) es endémico del norte de Sudamérica, entre Perú, Ecuador y Colombia. En estos países al mortiño se lo puede encontrar en los páramos altos de la cordillera de los andes. En Ecuador su uso se remonta desde tiempo inmemoriales, especialmente para la elaboración de la tradicional colada morada, bebida consumida en Ecuador en el día de los difuntos [24].



**Figura 1.** Fruto de alaybili (*Vaccinium floribundum* Kunth)

**Fuente:** [24]

#### 2.2.1.1 Clasificación taxonómica

División: Magnoliophyta (Angiospermas)  
Clase: Magnoliopsida Tricolpados (Eudicotiledóneas)  
Subclase: Asteridae  
    Súper orden: Asteranae  
    Orden: Ericales  
    Familia: Ericaceae  
        Género: *Vaccinium*  
            Especie: *Vaccinium floribundum* Kunth



### 2.2.1.2 Característica morfológica

El alaybilí o mortiño es un arbusto ramificado cuya altura llega hasta 2,5 m, de hojas muy pequeñas con el margen aserrado flores de menos de 1 cm, solitarias o en racimos [25]. Las flores son rosadas y el follaje verde oscuro dando a esta planta una bonita apariencia. El fruto es una baya esférica de 5 a 8 mm de diámetro de color azul y azul oscuro o morado, a veces con cubierta cerosa y contiene numerosas, pero difícilmente detectables pequeñas semillas [26,27]. La inflorescencia se presenta en racimos de 6 a 10 flores. Las flores miden 8 mm de largo, la corola es cilíndrica con 4 ó 5 dientes, de color blanco o rosado rojizo, el ovario es ínfero, el estilo es ligeramente más largo que el tubo de la corola. Los frutos son bayas redondeadas, miden hasta 8 mm de diámetro, carnosos, de color negro-azul, morado a veces con una cubierta cerosa con una apariencia glauca gracias a la cobertura con una sustancia blanca y polvosa sobre los frutos [28].

### 2.2.1.3 Nombre común

En el sur de nuestro país, esta planta se conoce como “alaybilí”, “Alqo” “Congama”, shupuro y en Ecuador “mortiño”, “uva de monte”, “agras”.

Sinonimias: *Vaccinium thymifolium* Klotzsch; *V. tatei* Rusby; *V. ramosissimum* Dunal; *V. polystachyum* Benth; *V. mortinia* Benth; *V. marginatum* Dunal; *V. floribundum* var. *tatei* (Rusby) Sleuner.

### 2.2.1.4 Distribución

Esta especie se distribuye en Perú, Ecuador, Colombia y Venezuela, principalmente en las zonas andinas entre 1400 y 4350 msnm, en climas templados y fríos entre 8 y 16 °C [25,29]. En la actualidad, debido a la extensión de las zonas agrícolas, existe un desplazamiento de territorio del alaybilí provocando que éste se encuentre a mayores altitudes (3500 hasta 4350 msnm) y es recolectado de arbustos silvestres con fines comerciales, para su venta a nivel de mercados [30].

### 2.2.1.5 Composición química de alaybilí

El alaybilí presenta propiedades y cualidades nutricionales destacadas que lo han posicionado como un fruto rico en compuestos antioxidantes, polifenoles y antocianinas [31].

**Tabla 1.** Características fisicoquímicas del fruto de *Vaccinium floribundum* Kunth en estado maduro

| Análisis                              | Resultado |
|---------------------------------------|-----------|
| pH                                    | 4,67      |
| Humedad, %                            | 84,760    |
| Acidez (expresado como ácido cítrico) | 0,028     |
| Grasa, %                              | 0,536     |
| Proteína, %                           | 0,897     |
| Ceniza, %                             | 0,478     |
| Carbohidratos totales, %              | 13,329    |

**Fuente:** [32].

### 2.2.1.6 Usos de alaybilí

El fruto se usa principalmente como alimento de consumo en fresco o para la elaboración de jaleas, mermeladas, helados y postres [33].

Su principal uso en Ecuador es en la tradicional colada morada, bebida elaborada principalmente en noviembre de cada año en honor a los Santos Difuntos. También utilizan para tinturar ropa de lana, triturando las bayas e hirviendo durante media hora, luego se introduce la lana o prenda que se desee teñir con unas gotas de limón que servirán para fijar el color [34].

### 2.2.2. Macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)



**Figura 2.** Macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer)

**Fuente:** [99]

### 2.2.2.1 Clasificación taxonómica

Según datos del Herbario de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, la macha macha está registrada de la siguiente manera [36].

División : Magnoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Orden : Dipsacales

Familia : Caprifoliaceae

Género: *Gaultheria*

Especie : *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer

### 2.2.2.2 Característica morfológica

Los frutos son bayas de forma esférica, blanda, color morado y es polispermo, miden 3 cm diámetro y 1 cm altura y sus flores son de color rosada cubiertas por brácteas, campanulada de inflorescencia en racimo, corola campanulada y sus hojas forman aovada, agudo, denticulada, coriácea tricomosa, venación cerrada [35].

### 2.2.2.3 Nombre común

En Apurímac le denominan “macha macha, mote mote” en Huancavelica “lacca lacca”.

### 2.2.2.4 Composición química de macha macha

A continuación, se presenta la composición química de la macha macha (Tabla 2).

**Tabla 2.** Características fisicoquímicos y contenido de antocianinas en el fruto de *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer en estado maduro.

| Análisis fisicoquímica                      | Cantidad |
|---|----------|
| Humedad(%)                                  | 78,49    |
| Ceniza(%)                                   | 1,87     |
| Proteína                                    | 0,90     |
| Grasa(%)                                    | 0,91     |
| Fibra(%)                                    | 2,69     |
| Carbohidratos (%)                           | 15,14    |
| Acidez (Exp. en ácido cítrico)              | 0,042    |
| pH  | 3,01     |
| Sólidos totales                             | 6,03     |
| Antocianinas monoméricas (g /100 g muestra) | 7,10     |

**Fuente:** [36].

### 2.2.3. Pigmentos naturales

Los pigmentos son compuestos químicos que absorben luz en el rango de longitud de onda de la región visible. El color producido se debe a una estructura específica de la molécula (cromóforo); esta estructura captura la energía y produce excitación de un electrón desde un orbital externo a un orbital superior, es producido la energía no absorbida es reflejada o se refracta para ser capturada por el ojo humano, y los impulsos neuronales generados se transmiten al cerebro, donde podrían interpretarse como un color [95].

Los pigmentos naturales pueden clasificarse por su origen como naturales sintéticos. Los pigmentos naturales se producen por organismos vivos como las plantas, animales, hongos y microorganismo. Sin embargo, los pigmentos sintéticos se obtienen por síntesis química en laboratorio, basándose en estructuras básicas de los pigmentos naturales, identificadas previamente mediante métodos instrumentales. Además, pueden contener sales inorgánicas derivadas del titanio, oro, plata entre otros [95].

#### 2.2.3.1 Polifenoles

Son fitoquímicos de bajo peso molecular, esenciales para el ser humano. Estos constituyen uno de los metabolitos secundarios de las plantas, más numerosos y distribuidos por toda la planta, con más de 800 estructuras conocidas en la actualidad [37].

#### 2.2.3.2 Flavonoides

Los Flavonoides son sintetizados a partir de una molécula de fenilalanina y 3 de malonil-CoA, a través de lo que se conoce como "vía biosintética de los flavonoides", cuyo producto, la estructura base, se cicla gracias a una enzima isomerasa [38].

##### 2.2.3.2.1. Clasificación de Flavonoides

De acuerdo con la nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada pueden clasificarse, según su esqueleto y vía metabólica.

#### Flavonoides.

Se reconocen 6 y quizás 7 clases principales, según los grupos funcionales que posean:

- **Chalconas**

Están implicadas en la estimulación de la polinización gracias a que inducen el desarrollo de colores en el espectro de lo visible y en el UV que atraen a insectos [39].

- **Flavonas**

Son amarillas y pueden estar en algunas flores, como en la primula, o en frutos, como en la piel de las uvas, son las responsables del color amarillento de los vinos blancos. Hay tres flavonas importantes: la tricetina, apigenina y luteolina [39].

- **Flavonoles.**

Suelen ser incoloros o amarillos y se encuentran en las hojas y en muchas flores. Los más importantes son tres quercetina, miricetina y kaempferol [39].

- **Flavandioles**

Hay tres flavandioles característicos: leucocianidina, presente en algunas plantas, como en el plátano; leucopelargonidina, presente cierta concentración en la alfalfa de secano (*Medicago truncatula*); y leucodelfinidina, que es activa en el castaño de indias (*Aesculus hippocastanum*) [39].

- **Antocianinas**

Son los pigmentos hidrosolubles presentes en el líquido vacuolar de las células responsables de la mayoría de las coloraciones rojas, azules y violetas de las flores y hojas [39].

- **Taninos condensados**

Son macromoléculas constituidas por unidades de flavonoides llamadas antocianidina. Los taninos están muy ampliamente distribuidos en las plantas como en el té, donde contribuyen al sabor astringente [40].

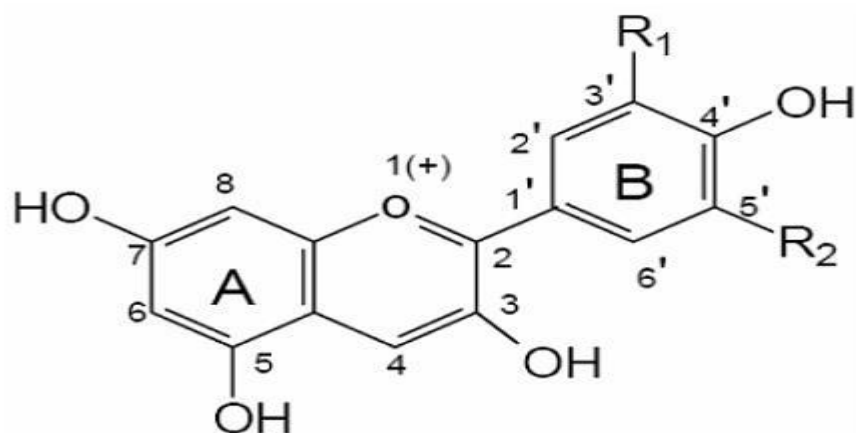
### 2.2.3.3 Antocianinas

#### 2.2.3.3.1. Generalidades

La palabra antocianina deriva del griego *anthos* (flor) y *kyanos* (azul oscuro). Las antocianinas son las responsables de los colores rojos, azulados o violetas de la mayoría de los frutos o flores, es el pigmento más importante, después de la clorofila, que es visible al ojo humano [41].

#### 2.2.3.3.2. Estructura química

Las antocianidinas son la estructura básica de las antocianinas (Figura 03). Constan de un anillo aromático (A) unido a un anillo heterocíclico (C) que contiene oxígeno, el cual está unido por un enlace carbono-carbono a un tercer anillo aromático (B).



**Figura 3.** Estructura básica de antocianinas

**Fuente:** [1]

El esqueleto básico de las antocianinas es el 2- fenilbenzopirilio de la sal de flavilio con diferentes sustituciones. Normalmente los monosacáridos se unen con los grupos hidroxilo de la posición 3 de la antocianina, mientras que los disacáridos sustituyen los hidroxilos 3 y 5 o los de la posición 3 y 7 [42].

**Tabla 3.** Sustituyentes de las antocianinas

| Aglicona      | Substitución |      | $\sigma_{max}$ (nm) |
|---------------|--------------|------|---------------------|
|               | R1           | R2   |                     |
| Pelargonidina | H            | H    | 490 (naranja)       |
| Cianidina     | OH           | H    | 506 (naranja rojo)  |
| Definidita    | OH           | OH   | 508 (azul-rojo)     |
| Peonidina     | OCH3         | H    | 506 (naranja-rojo)  |
| Petunidina    | OCH3         | OH   | 508 (azul-rojo)     |
| Malvidina     | OCH3         | OCH3 | 510 (azul-rojo)     |

**Fuente:** [1,44].

Dentro de los sacáridos glucosilantes se encuentran la O-glucosa, Ogalactosa, O-xilosa, L-ramnosa, O-arabinosa, rutinosa, soforosa, sambubiosa y gentobiosa. Otra posible variación en la estructura es la acilación de los residuos de azúcares de la molécula con ácidos orgánicos.

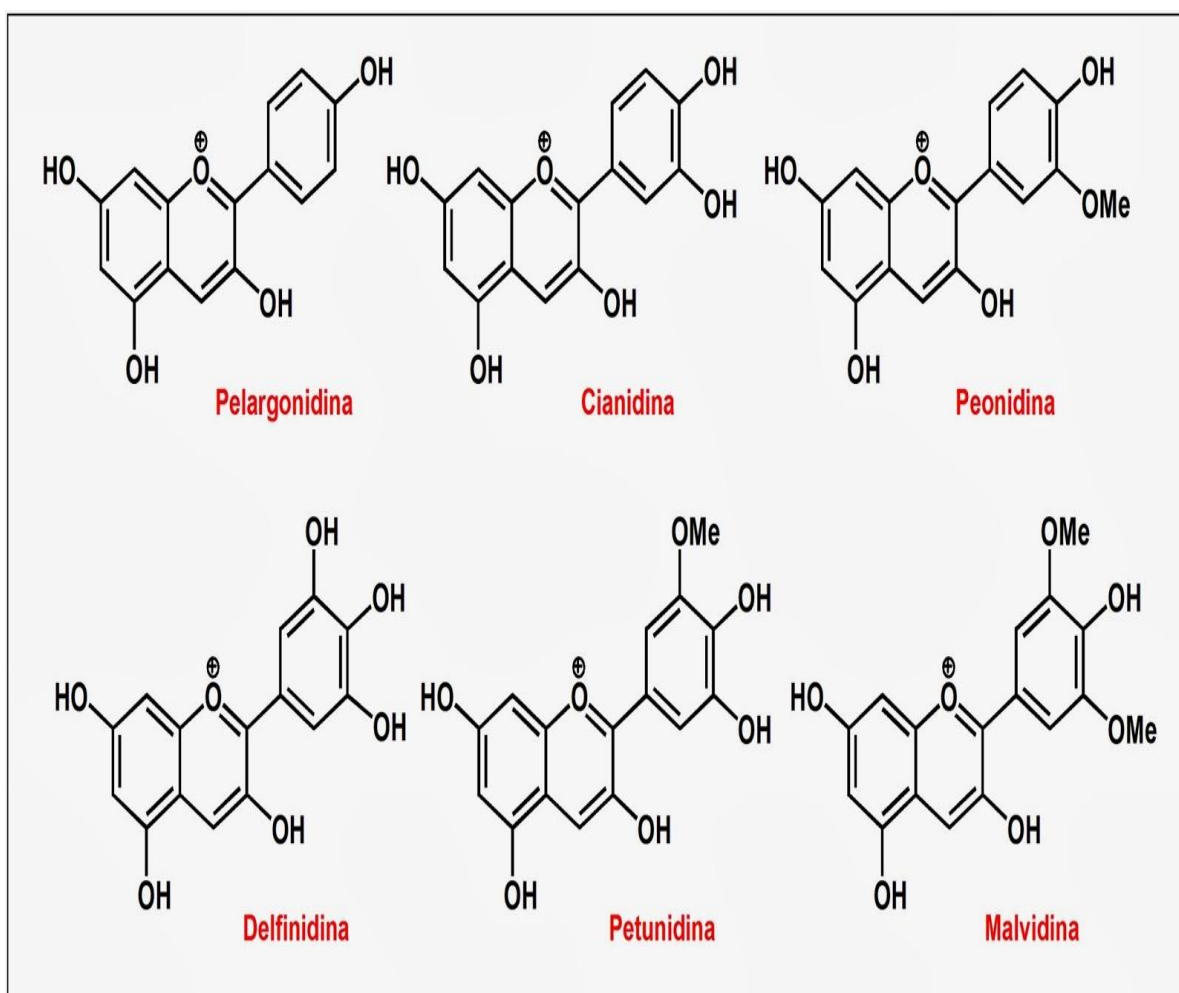
Los ácidos orgánicos pueden ser alifáticos, tales como: malónico, acético, málico, succínico u oxálico; o aromáticos: p-coumárico, caféico, ferúlico, sináptico, gálico, o phidroxibenzóico. Se ha demostrado que el tipo de sustitución glicosídica y de acilación producen efectos en el tono de las antocianinas; es así como sustituciones glicosídicas en la posición 5 al igual que acilaciones aromáticas, producen un desplazamiento hacia las tonalidades púrpura [43].

### 2.2.3.3.3. Principales antocianinas

La estructura de las antocianinas que pertenecen al grupo flavonoides los cuales son compuestos fenólicos ya que poseen el esqueleto característico  $C_6C_3C_6$  y el mismo de origen biosintética, pero difieren de en adsorber fuertemente en la región visible del espectro [44].

Las agliconas se llaman antocianidinas que normalmente son penta-(3,5,7,3,4) o hexa sustituyentes (3,5,7,3,4,5). Antocianidinas diferentes son conocidas, pero solo seis de ellos son significativas y más comunes del punto de vista de alimentos [48].

Las antocianinas más importantes son pelargonidina, delphinidina, cianidina, petunidina, peonidina y malvidina (Figuta 4). Estas agliconas difieren en número de hidroxilo y metoxilo que se agrupa en el anillo B del catión flavilio [48].

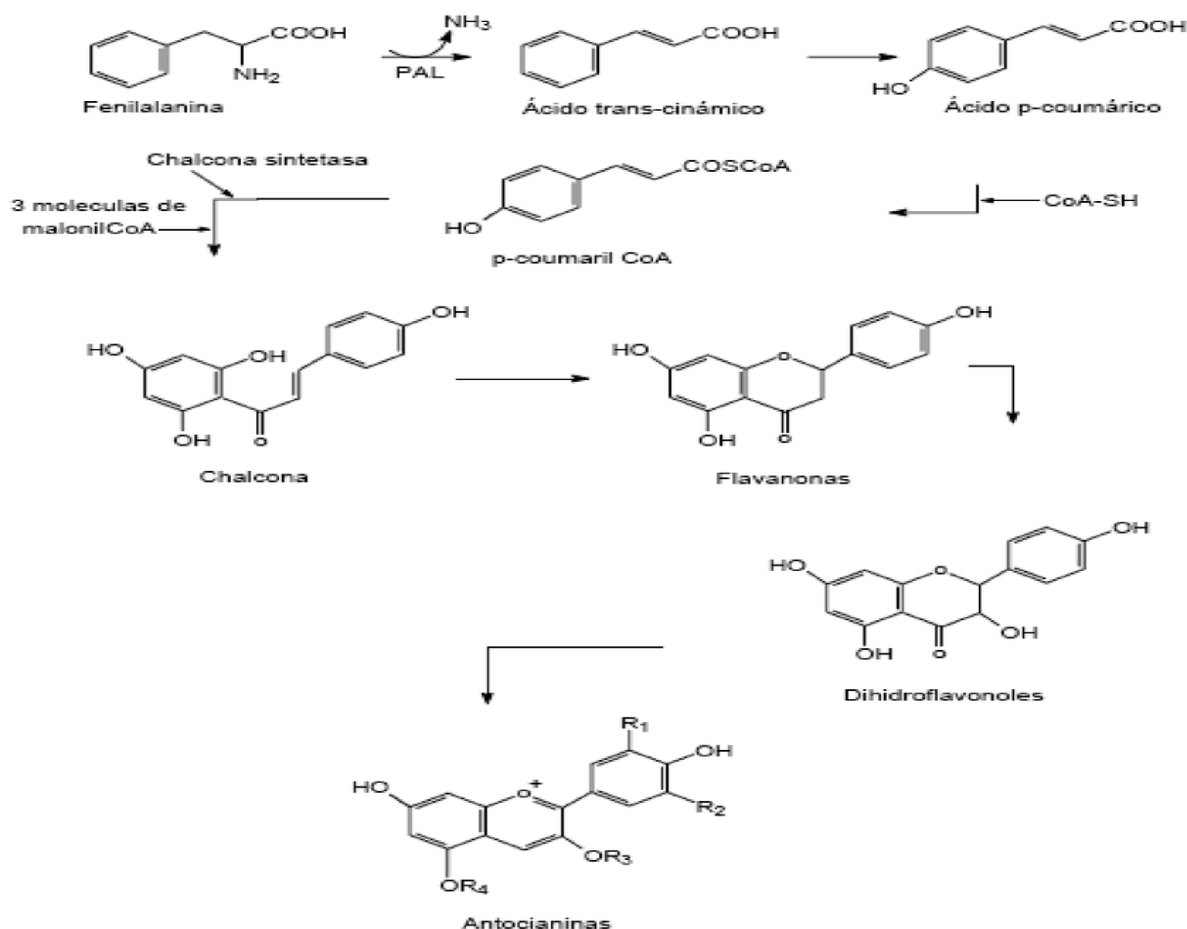


**Figura 4.** Principales antocianidinas

**Fuente:** [48].

### 2.2.3.3.4. Biosíntesis

Se ha establecido experimentalmente que al anillo A de las antocianinas se sintetiza por la ruta del ácido malónico con la condensación de tres moléculas de malonil-CoA, mientras que el anillo B se sintetiza por la ruta de ácido shikímico. El ácido shikímico da paso a la fenilalanina que por acción de una fenilalanina amonía liasa (PAL), y después de una pérdida de  $NH_3$  se convierte en ácido p-coumárico. El p-coumaril-CoA luego participa en una reacción de condensación con las tres moléculas de malonil- CoA para formar una chalcona de 15 C, reacción propiciada por una chalcona sintetasa. Este compuesto intermedio de 15 C es transformado en una flavanona en una reacción catalizada por una chalcona isomerasa. Finalmente, la flavanona es transformada en la correspondiente antocianidina por una reacción de hidroxilación en el carbono 3 seguida por una deshidratación (Fig. 3). La molécula de antocianidina se estabiliza por glicosilación del heterociclo; reacción en la que interviene una glicosil transferasa y posterior posibles reacciones de metilación de los hidroxilos seguidas de acilaciones [1].



**Figura 5.** Ruta general de biosíntesis de las antocianinas

Fuente: [46].



### 2.2.3.3.5. Factores que afectan la estabilidad de antocianinas

A pesar de las ventajas que las antocianinas ofrecen como posibles sustitutos de los colorantes artificiales, su incorporación a matrices alimenticias o productos farmacéuticos y cosméticos son limitadas debido a su baja estabilidad durante el procesamiento y el almacenamiento [1,47]. Factores como su misma estructura química, pH, temperatura, presencia de oxígeno y ácido ascórbico, concentración y actividad de agua de la matriz determinan la estabilidad del pigmento.

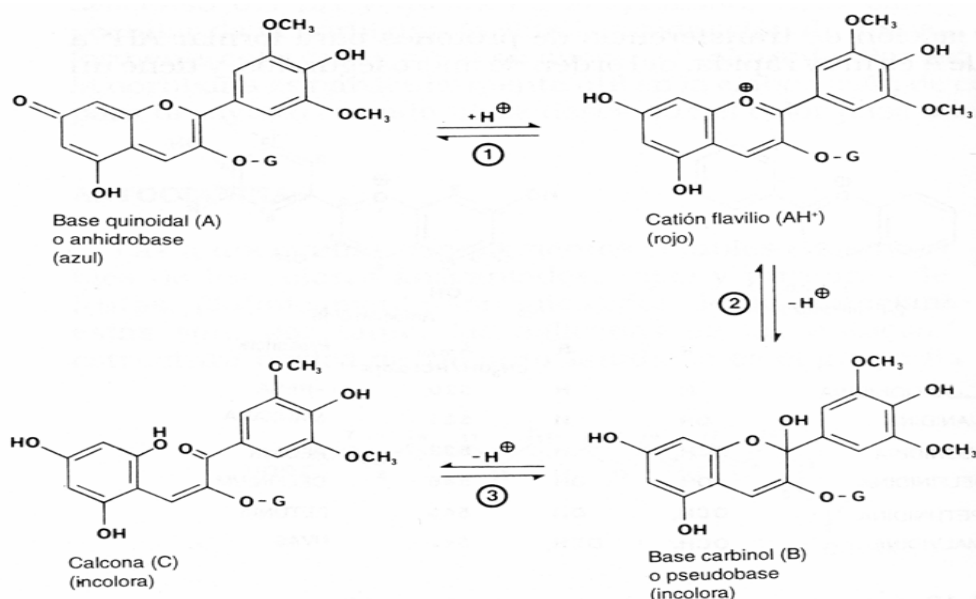
Varios estudios permiten concluir que las antocianinas tienen una actividad antioxidante superior a la de la vitamina C y E [36].

La estabilidad de las antocianinas ha sido un problema para la industria de alimentos, toda vez que ellas interactúan con el ácido ascórbico, metales, azúcares, oxígeno, luz, temperatura y enzimas, produciendo polímeros y la degradación de los productos [48].

#### A. Efecto del potencial de hidrogeno (pH)

“Las antocianinas son muy sensibles a los cambios de pH” [49], esto debido a una deficiencia del núcleo del flavilio u oxonio que es la forma más estable de las antocianinas, estos pigmentos funcionan como verdaderos indicadores de pH; es decir, su color depende de las condiciones de acidez o alcalinidad del sistema en que se encuentran. A pH ácido adquiere una estructura estable del catión flavilio rojo, representado por la fórmula ( $AH^+$ ), cuando se incrementa el pH, la distribución electrónica se modifica hasta llegar a la forma quinoidea azul (A) o base anhidra (Figura 6); tanto la sal del flavilio como la base anhidra pueden convertirse a las especies pseudobase de carbinol o hemiacetal (B) incolora y bastante inestable, que predomina en el intervalo de pH 4 a 6 y posterior oxidación a una calcona o chalcona de cadena abierta (C) [50].

A pH superiores a 7 se produce la degradación rápida de las antocianinas que se presentan en las formas quinoideas de color púrpura los mismos que se degradan rápidamente por oxidación con el aire por lo cual, el uso práctico de estos pigmentos antociánicos como colorantes naturales se limita a alimentos ácidos con pH inferior a 3,5 [51,52].



**Figura 6.** Reacciones de la transformación estructural de malvidina-3-glicosido en el intervalo pH 1 a 7.

**Fuente:** [14].

En el estudio de cinética de degradación de antocianinas presentes en extractos de arándanos agrios (*Viburnum opulus* L.) durante el almacenamiento a pH 3 y 7 [14], obtuvieron que la menor degradación se produjo con el valor más bajo de pH. Igualmente, en la investigación sobre la influencia del pH en extractos de antocianinas de 4 especies de berberies, observaron que cuanto más bajo fue el pH menor fue el deterioro de las antocianinas [53].

De lo expuesto se puede señalar que la acidez tiene un efecto protector sobre la estructura de las antocianinas, mientras que, cuanto más elevado es el pH, aparecen estructuras inestables que se degradan con rapidez. Es por esto que las aplicaciones de las antocianinas en los sistemas alimenticios son preferentemente usadas en alimentos de acidez intermedia para que predomine el catión flavilio [54].

## B. Efecto de la temperatura

La temperatura es otro de los factores críticos que influyen en la degradación de antocianinas [100]. Las conversiones estructurales de las antocianinas son reacciones endotérmicas. Resisten bien a procesos térmicos a altas temperaturas durante cortos periodos de tiempo. Por efecto del calor (a temperaturas por encima de los 60 °C) se degradan según una cinética de primer orden. En general las características estructurales que conducen a una mayor estabilidad al pH son las mismas que conducen a una mayor estabilidad térmica. Por lo tanto, las antocianinas altamente hidroxiladas son menos estables térmicamente que las metiladas, glicosidadas o acetiladas [44].

Incrementos de temperatura provocan pérdidas del azúcar glicosilante en la posición 3 de la molécula y apertura de anillo, con la consecuente producción de chalconas incoloras [1].

Realizaron estudios de cinética de degradación de antocianinas durante el tratamiento térmico de jugo de arándanos, entre las temperaturas de 40 y 80 °C, señaló que ésta fue de primer orden y que la degradación fue mayor a valores más altos de temperatura [55,56] estudiaron también la cinética de degradación de antocianinas, en este caso en jugo de mora, durante el tratamiento térmico y el almacenamiento y llegaron a la misma conclusión [55]. Hubo una pérdida de antocianinas, tanto durante el tratamiento térmico como durante el almacenamiento. Esta pérdida siguió una cinética de primer orden. Además, la degradación de antocianinas aumentó con el incremento de la temperatura. Por su parte publicaron un estudio de cinética de degradación de antocianinas presentes en extractos de arándanos agrios (*Viburnum opulus* L.) durante el almacenamiento a temperaturas entre 2 y 75 °C, señalando que la cinética de degradación fue de primer orden, siendo el deterioro de las antocianinas más bajo a 2 °C [14].

### **C. Efecto del agua**

El agua puede actuar como nucleófilo y atacar el catión flavilio en C-2 formando la base carbinol incolora según el mecanismo explicado anteriormente, sin embargo, esta degradación puede variar, dependiendo de la concentración de azúcares. Cuando los azúcares se encuentran a altas concentraciones, la actividad de agua es baja, por lo que las moléculas de agua tienen menores posibilidades de atacar el catión flavilio para formar la base carbinol. [57,52].

### **D. Efecto del oxígeno**

Las antocianinas pueden oxidarse por reacción directa con oxígeno, o bien a través de una oxidación indirecta con compuestos que han sido previamente oxidados, dando lugar a la formación de productos de color marrón o incoloro. También, pueden reaccionar con radicales de oxígeno actuando como antioxidantes. Estos mecanismos de oxidación se ven favorecidos cuando se eleva la temperatura [58].

### **E. Efecto de la luz**

La luz es esencial para la biosíntesis de las antocianinas, pero también acelera la degradación de antocianinas [59]. Preservan mejor su color cuando se mantienen en la oscuridad. La pérdida más vigorosa de antocianina (70%) se observó bajo luz fluorescente con ligera temperatura elevada de almacenamiento.

### **F. Efecto de los azúcares**

“Los azúcares a altas concentraciones estabilizan a las antocianinas” [93]. Esto es debido a que a altas concentraciones se tiene una baja actividad del agua, que es uno de los factores de

degradación de las antocianinas, por el ataque nucleofílico al catión flavilio que ocurre en el C-2 formando la base carbinol incolora. Por otro lado, cuando los azúcares están en bajas concentraciones no tendrán efecto sobre la actividad del agua, provocando que sus productos de degradación (Hidroximetilfurfural y furfural) aceleren la degradación de las antocianinas [57,93].

#### 2.2.3.3.6. Antocianinas en frutas

Químicamente, las antocianinas son glucósidos de las antocianidinas y estas constituyen pigmentos hidrosolubles, responsables de los colores rojo-azulados de frutos, aunque también pueden ser encontradas en ciertos vegetales y cereales. Dentro de los frutos que contienen estos compuestos se pueden citar a la cereza, uva, arándano, fresa, mortiño, grosella [60].

**Tabla 4.** Antocianina que predomina en las principales bayas

| Especie   | Antocianina dominante  |
|---|--|
| Arándano ( <i>Vaccinium myrtillus</i> )         | Malvidina-3-glucósido<br>Cianidina-3-glucósido<br>Mirtilina<br>Cianidina-3-galactósido |
| Mora ( <i>Rubus fruticosus</i> )                | Cianidina-3-glucósido  |
| Grosella negra ( <i>Ribes nigrum</i> )          | Delfinidina-3-runitósido   |
| Arándano azul ( <i>Vaccinium corymbosum</i> )   | Malvidina-3-arabinósido<br>Malvidina-3-glucósido<br>Malvidina-3-galactósido            |
| Frambuesa ( <i>Rubus idaeus</i> )               | Cianidina-3-soforósido   |
| Frutilla ( <i>Fragaria x ananassa</i> )         | Pelargonidina-3-glucósido  |
| Mortiño a ( <i>Vaccinium floribundum</i> Kunth) | Delfinidina hexóxido<br>Cianidina hexósido   |

**Fuente:** [61].

**Tabla 5.**Tipos de antocianinas presentes en fruto de macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) en estado maduro.

| Orden | Tipos de antocianinas    | Porcentaje (%) |
|-------|--------------------------|----------------|
| 1     | delfinidina-3-glucósido  | 23,4           |
| 2     | delfinidina-3-rutinósido | 2,63           |
| 3     | cianidina-3-glucósido    | 10,18          |
| 4     | cianidina-3-rutinósido   | 3,72           |
| 5     | petunidina-3-glucósido   | 24,24          |
| 6     | petunidina-3-rutinósido  | 7,16           |
| 7     | peonidina-3-glucósido    | 1,13           |
| 8     | peonidina-3-rutinósido   | 0,97           |
| 9     | malvidina-3-glucósido    | 21,6           |
| 10    | malvidina-3-rutinósido   | 4,97           |

**Fuente:** [36].

#### 2.2.3.3.7. Antocianinas como colorantes alimenticios

Las antocianinas se encuentran dentro de los colorantes naturales más conocidos, por ser responsables de los colores rojos y azules de gran cantidad de frutas y vegetales, proporcionando un gran atractivo en jugos de frutas, mermeladas y conservas, por lo que constituyen una buena alternativa como colorantes alimenticios. Dentro de las posibles fuentes de antocianinas para su utilización como colorantes, se encuentran las uvas, arándanos, cranberries y algunas plantas como perilla [48].

Sin embargo, son poco utilizadas como colorantes en alimentos debido a que son poco estables y difíciles de purificar. Debido a su sensibilidad a los cambios de pH, el uso práctico de estos pigmentos como colorantes naturales se limita a alimentos ácidos con pH inferior a 3,5 [48].

#### 2.2.3.3.8. Propiedades funcionales de las antocianinas

El interés de los pigmentos antociánicos se ha intensificado recientemente debido a sus propiedades farmacológicas y terapéutica [1].

Durante el paso del tracto digestivo al torrente sanguíneo de los mamíferos, las antocianinas permanecen intactas y ejercen efectos terapéuticos conocidos que incluyen la reducción de la enfermedad coronaria, efectos anticancerígenos, antitumorales, antiinflamatorios y antidiabéticos. Además del mejoramiento de la agudeza visual y del comportamiento cognitivo [62]. Los efectos terapéuticos de las antocianinas están relacionados con su actividad antioxidante. Estudios con fracciones de antocianinas provenientes del vino han demostrado que estas son efectivas en atrapar especies reactivas del oxígeno, además de inhibir la oxidación de lipoproteínas y la agregación de plaquetas [63].

### 2.2.3.3.9. Degradación de antocianinas

El mecanismo de la degradación térmica de las antocianinas aún no ha sido completamente elucidado [67]. En los valores de pH entre 2,0 y 4,0 el calentamiento de las antocianinas provoca primeramente la hidrólisis del enlace glucosídico con posterior formación de la chalcona [64]. Según el mismo autor, existen evidencias de que la hidrólisis glucosídica de las antocianinas sea la principal causa de la pérdida de color, una vez que la velocidad de la liberación del azúcar es proporcional a la velocidad de la pérdida del color rojo. También existe una investigación que los pigmentos antociánicos realmente se degradan durante el procesamiento y almacenamiento de productos alimenticios, lo cuales tienen un impacto dramático en la calidad del color y puede también afectar propiedades nutricionales [65].

Estudió la estabilidad de antocianinas de zanahoria adicionada en jugos (manzana, naranja, uva, mandarina o limón) y en néctares (damasco, durazno y piña), durante calentamiento a 70 – 90 °C y almacenamiento a 37 °C [98]. Los resultados mostraron gran efecto de la temperatura de almacenamiento en la estabilidad de las antocianinas en todos los jugos y néctares, ocurriendo degradación mucho más rápida durante almacenamiento a 37 °C. Las antocianinas presentaron menor estabilidad durante calentamiento y almacenamiento cuando estuvieron presentes en jugo de naranja. Relató la destrucción del 50% de las antocianinas durante el procesamiento de compota de fresa a 100 °C. [66]

En otro estudio evaluaron la estabilidad de antocianinas no-aciladas en el extracto bruto de uva (*Vitis vinifera*). El estudio fue realizado a pH 3,0 y 5,0 en la presencia de oxígeno y ausencia de luz a 55 °C. Después de 8 días fue verificada una reducción de 80-90 % del color inicial de las soluciones, indicando la poca estabilidad de las antocianinas no aciladas en las condiciones estudiadas [68].

La ecuación de Bigelow es utilizada para evaluar la intensidad del proceso de esterilización, pero puede ser empleada para representar la variación de la velocidad de una dada transformación a una determinada temperatura constante en los procesos de secado o almacenamiento de alimentos [69]. Por otro lado, la mencionada ecuación también ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la cinética de inactivación de la pectinesterasa en la elaboración de jugos y en la degradación de ácido ascórbico [70].

### 2.2.4. Extracción de las antocianinas

“Las antocianinas se pueden extraer de diferentes tejidos vegetales” [48,71]. El método usual es la extracción sólido-líquido; Sin embargo, es de destacar la existencia de otros métodos.

Así, científicos japoneses desarrollaron una metodología alternativa que consiste en extraer las antocianinas mediante la fermentación de las matrices que las contienen [72].

En relación a la extracción, señalan que el carácter polar de la molécula de antocianina permite su solubilidad en variados solventes, tales como alcoholes, acetona y agua [73]. Su estabilidad es afectada fácilmente por modificaciones estructurales con grupos hidroxilo, metoxilo, glucósidos y, especialmente, grupos acilos, además por factores como la temperatura y la luz, el método de extracción debe ser el más adecuado para cada aplicación concreta [71]. Así, en el caso de las antocianinas, se debe maximizar la extracción de pigmentos, minimizar los compuestos adjuntos extraídos y limitar la degradación o alteración del estado natural del extracto. El conocimiento de los factores involucrados en su estabilidad y de los mecanismos de degradación es sumamente vital para una eficiente extracción, purificación y uso de las antocianinas como colorantes de alimentos [74,94].

#### **2.2.4.1 Extracción solido-liquido**

Según Ibarz y Barbosa [75] afirma que la extracción sólido – líquido recibe distintos nombres según la finalidad del proceso (lavado, percolación, etc.). Así, se denomina lixiviación cuando se desea obtener un componente valioso que está contenido en un sólido, disolviéndolo con un líquido.

La extracción sólido – líquido es una operación básica cuya finalidad es la separación de uno o más componentes contenidos en una fase sólida, mediante la utilización de una fase líquida o disolvente. El componente o los componentes que se transfieren de la fase sólida a la líquida reciben el nombre de soluto, mientras que el sólido insoluble se denomina inerte [75].

En la industria de procesos biológicos y alimenticios, muchos productos se separan de su estructura natural original por medio de este tipo de procesos. Algunos ejemplos podrían ser la etapa de maceración del proceso de extracción de sacarosa de la caña de azúcar o la extracción de aceites esenciales de cítricos, entre otros [76].

La forma en que el soluto está contenido en el sólido inerte puede ser diversa. Se puede dar el caso de un sólido disperso en el material insoluble o que esté recubriendo su superficie. También puede tratarse de un líquido que esté adherido o retenido en el sólido, o bien que esté contenido en su estructura molecular [75]. Este es el caso, por ejemplo, de las antocianinas que se encuentran acumuladas en las vacuolas de las células de frutas, vegetales y cereales [77].

La extracción sólido-líquido se lleva a cabo en una sola o en múltiples etapas. Una etapa es una unidad de equipo en la que se ponen en contacto las fases durante un tiempo determinado, de forma que se realiza la transferencia de materia entre los componentes de las fases. Esta

transferencia tiene lugar hasta alcanzarse el equilibrio. En este contexto, el equilibrio se puede definir como aquella situación lograda cuando la disolución adherida al residuo tiene la misma composición que la del flujo líquido [78]. Una vez alcanzado dicho equilibrio se procedería a la separación mecánica de las fases. Sin embargo, en un proceso real es difícil alcanzar el equilibrio teórico ya que se necesitaría un tiempo de proceso muy largo. Es por esto, que para el cálculo de las etapas reales es preciso considerar una eficacia. Ésta se define para una etapa como el cociente entre el cambio en la composición que se logra realmente y el que debería haber tenido lugar en una situación de equilibrio teórico bajo las mismas condiciones de trabajo [75].

#### **2.2.4.1.1. Factores que influyen en la extracción**

El proceso de extracción es afectado por varios factores como:

##### **✓ Tamaño de partícula**

La reducción del tamaño facilita la extracción de un constituyente deseado, contenido en una estructura compuesta [78]. Por lo tanto, para obtener una buena difusión del soluto en el solvente es necesario determinar el grado de molienda o fineza del producto. Así cuanto más pequeña sean las partículas mucho mayor es el área interfacial entre el sólido y el líquido.

##### **✓ Temperatura**

El calor facilita el pasaje de agua a través de las membranas semipermeables de las células vegetales. Esta deberá ser lo suficientemente alta para que permita una buena solubilidad del pigmento, sin llegar al extremo de hidrolizar al pigmento ni de solubilizar. Muchos estudios sobre la estabilidad de la antocianina han indicado que las antocianinas son fácilmente degradadas por el calor [78].

##### **✓ Solvente**

El solvente escogido debe ser altamente selectivo, de baja viscosidad que circule libremente [75], pero conforme la extracción transcurre, la cantidad de soluto aumentara y el gradiente de concentración disminuye, incrementando progresivamente la viscosidad. Generalmente se utiliza etanol para la extracción de los principios activos de las plantas, sin embargo, el agua es considerada el solvente universal por su capacidad de extracción en fase sólido-líquido [80].



✓ **Tiempo de extracción**

Es considerado como un factor de menor incidencia en la extracción del colorante, pero a nivel industrial donde se trabaja con grandes volúmenes será un factor muy importante en los costos de operaciones ya que un tiempo largo de producción baja la rentabilidad [104].

**2.2.4.1.2. Solventes para extracción**

✓ **Agua destilada**

El agua tiene gran capacidad para disolver sustancias iónicas y sustancias polares la interacción de la molécula del agua con moléculas polares o con iones, se facilita enormemente por la polaridad misma de esta molécula. Las moléculas polares se intercalan con facilidad entre las moléculas de agua, al interactuar sus dipolos con ella, de manera semejante a la forma en que interactúan entre si las mismas moléculas de agua. En algunos casos, los solutos polares funcionan como donadores y en otros como receptores, en los puentes de hidrógeno que establecen entre sus moléculas y las del agua. Las sustancias iónicas se disuelven en el agua porque sus moléculas atraen electrostáticamente a los iones que las forman. La interacción con los iones positivos se establece con el polo negativo de la molécula del agua, mientras que la interacción con los iones negativos se produce con el polo positivo de la molécula de agua. Esta hidratación de los iones de cargas opuestas permite su separación y, consecuencia, la solubilizarían de las sustancias iónicas en el agua [105].

✓ **Etanol**

El etanol, cuya fórmula química es  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ , no solo es el producto químico orgánico sintético más antiguo empleado por el hombre, sino uno de los más importantes, sus usos más comunes son industriales, domésticos y medicinales, la industria emplea mucho Etanol como disolvente [105].

✓ **Metanol**

El metanol, es un compuesto químico del grupo de los alcoholes, también conocido bajo el nombre de alcohol metílico, siendo, además, el alcohol más sencillo del grupo. Su fórmula es  $\text{CH}_3\text{OH}$ , teniendo una estructura química muy similar a la del agua, diferenciándose tan sólo en los ángulos de enlace. Cuando el metanol está a temperatura ambiente, en condiciones normales, se presenta en estado líquido e incoloro, siendo bastante tóxico, e inflamable. Tiene poca viscosidad y posee un olor característico a frutas bastante penetrable, y perceptible a partir de los 2 ppm. Es un compuesto que puede ser utilizado tanto como disolvente o como combustible, siendo bastante miscible tanto en agua como en otros solventes de tipo orgánico [105].

### 2.2.5. Cinética química de los alimentos

“La cinética química involucra el estudio de la velocidad y mecanismos por el cuál una especie química se convierte a otro” [81].

Una comprensión de los mecanismos de reacción junto con la cuantificación de las constantes de velocidad, facilita la selección de las mejores condiciones de un proceso o del almacenamiento, así como también nos puede ayudar a predecir el tiempo de vida en anaquel de un alimento [82].

Las reacciones químicas se producen en los alimentos durante el procesamiento y almacenamiento. Algunas reacciones dan como resultado la pérdida de la calidad, mientras que otras reacciones dan lugar a la formación de sabores o colores indeseados, acortando la vida en anaquel del alimento [83].

La cinética química trata de medir las velocidades de las reacciones y encontrar ecuaciones que relacionen la velocidad de una reacción con las variables experimentales. Por largos años en el enfoque ha sido elaborar modelos simples, en función al grado de sofisticación utilizando para detectar los diversos reactantes y productos finales [82].



Dónde: A es un reactante; C es el producto;  $k_f$  es la constante de velocidad hacia adelante.

### 2.2.6. Velocidad de reacción química

Cuando se trata de sistemas alimentarios, un enfoque común para reportar las velocidades de reacción es el cambio en la concentración de un reactivo como una función del tiempo. La velocidad de reacción por lo tanto proporciona una medición de la reactividad y la estabilidad de un sistema dado [2].

#### Ley de velocidad

La ecuación que relaciona la velocidad de una reacción en un tiempo dado con las concentraciones de las especies que influyen en la velocidad [84].

$$\text{velocidad} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A_0] \quad (\text{Ec. 2})$$

#### Constante de velocidad

En una ley de velocidad, la constante de proporcionalidad entre la velocidad de una reacción y las concentraciones de las especies que influyen en esa velocidad (k).

$$\text{velocidad} = \frac{-d[A]}{dt} = k(A_0)^n \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde n es constante conocida como orden de reacción.

### 2.2.7. Orden de reacción

Estrictamente hablando, se le conoce como orden de reacción al número de moléculas que participan bajo la forma de reactivos, pero en términos simples podemos decir que el orden de reacción es el factor exponencial (n) que acompaña a la concentración en las ecuaciones 3. Aunque muy rara vez se han realizado investigaciones para comprender claramente los mecanismos implicados en la reacción de sistemas complejos, como en los casos de alimentos y materiales biológicos. La mayoría de la información disponible ha sido simplificada para adaptar cinéticas de reacción de orden cero (n=0) o de primer orden (n=1) para situaciones complejas sin tratar de comprender los verdaderos mecanismos de reacción. Recientemente se han realizado investigaciones en sistemas alimentarios encontrando cinéticas de reacción de segundo orden (n=2), pero estas son menos comunes.

#### 2.2.7.1 Reacción química de orden cero

En este tipo de reacciones, la velocidad es independiente de la concentración. Esto puede ocurrir en dos situaciones diferentes: (a) cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactante y (b) cuando la concentración del reactante es tan grande que la velocidad de reacción global parece ser independiente de su concentración [82].

Una explicación mecanicista es que el reactante es de tal exceso que su concentración se mantiene constante durante todo el período de observación, y por lo tanto la velocidad de reacción parece ser independiente de la concentración. Asumiendo que n=0, para las reacciones de orden cero, la ecuación diferencial 4, que representa la cinética de pérdida de factores de calidad deseable [A] puede ser resueltas de la siguiente manera:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0 \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\int_A^{A_0} d[A] = -k \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 5})$$

$$A - A_0 = -kt \quad (\text{Ec. 6})$$

$$A = A_0 - kt \quad (\text{Ec. 7})$$

### 2.2.7.2 Reacción química de primer orden

La mayoría de las reacciones implicadas en el procesamiento y almacenamiento de los alimentos siguen una cinética de reacción de primer orden ( $n=1$ ), como, por ejemplo, la degradación de vitaminas, produciendo una disminución en el valor nutricional del alimento, o la degradación de antocianinas durante el almacenamiento de alimentos coloreados, produciendo una pérdida en la apariencia del mismo. Asumiendo que  $n=1$ , para las reacciones de primer orden, la ecuación diferencial 8 que representa la cinética de pérdida de factores de calidad deseable  $[A]$  puede ser resueltas de la siguiente manera:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\int_A^{A_0} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\ln \frac{[A]}{A_0} = kt \quad (\text{Ec. 10})$$

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\ln[A] = \ln[A_0] - kt \quad (\text{Ec. 12})$$

Siendo  $A_0$ , la concentración inicial, en el tiempo cero, del atributo medido. Las reacciones de primer orden se caracterizan por el cambio logarítmico en la concentración del atributo medido con respecto al tiempo [82].

### 2.2.7.3 Reacción química de segundo orden

Existen dos tipos de cinética de reacción de segundo orden y pueden ser unimoleculares o biomoleculares. Asumiendo que  $n=2$ , para las reacciones unimoleculares de segundo orden, la ecuación diferencial 14 que representa la cinética de pérdida de factores de calidad deseable  $[A]$  puede ser resueltas de la siguiente manera [85].



$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\int_A^{A_0} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad (\text{Ec. 16})$$

Las reacciones unimoleculares de segundo orden se caracterizan por tener una relación hiperbólica entre la concentración del reactante o producto con el tiempo. Si se grafica la inversa de la concentración ( $1/[A]$ ) versus el tiempo ( $t$ ), se obtendrá una representación lineal [85].

### 2.2.8. Tiempo de vida media

El tiempo de vida media, es una manera de expresar el tiempo requerido para perder la mitad de la concentración de los factores deseables o ganar la mitad de la concentración de los factores indeseables.

El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), está dado por:

$$t_{1/2} = -\ln(0,5) / k \quad (\text{Ec. 17})$$

Resulta más sencillo visualizar la velocidad de una reacción cuando se expresa como el tiempo de vida media en lugar de una constante de velocidad ( $k$ ) sobre las bases de los logaritmos naturales.

### 2.2.9. Modelo $Q_{10}$

Un modelo muy utilizado para predecir el tiempo de vida útil, considerando la temperatura, como el factor de abuso, para acelerar las reacciones en los alimentos es el llamado factor adimensional  $Q_{10}$  el cual se define como: La variación de la velocidad de reacción cada  $10^\circ\text{C}$  y se expresa de la siguiente manera ecuación 18 [86].

Labuza [82], indica que una alternativa para expresar la dependencia de la temperatura que ha sido usada extensivamente por la industria alimentaria y la ciencia de los alimentos, y las literaturas de bioquímica es el concepto de  $Q_{10}$ . Que se definen como la relación de las constantes de velocidad de reacción a temperaturas que difieren por  $10^\circ\text{C}$ . Equivalentemente se han definido a  $Q_{10}$  como el cambio de vida útil  $t_{\frac{1}{2}}$  es decir, el tiempo para (A o B) en alcanzar los niveles inaceptables, cuando el alimento es almacenado a una temperatura más alta por  $10^\circ\text{C}$ .

Singh (citado por Man y Jones 1997), define  $Q_{10}$  como sigue;

$$Q_{10} = \left[ \frac{k_2}{k_1} \right]^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde  $T$  es la temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) y  $k$  es la constante de velocidad de reacción

### 2.2.10. Modelo de Arrhenius

La influencia de la temperatura sobre la constante de velocidad de reacción se puede describir utilizando la ecuación desarrollada por Svante Arrhenius. El modelo de Arrhenius que

relaciona la velocidad de una reacción química a los cambios de temperatura es el mejor ejemplo de modelo aceptado con validez comparada experimentalmente [83].

Se trata de un modelo lineal que expresa el efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad ( $k$ ) de diferentes reacciones en muchos sistemas alimentarios, se representa de la siguiente manera:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\ln[k] = \ln[k_0] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde  $k_0$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases (1,987 cal/kmol) y  $T$  es la temperatura absoluta en  $k$ .

### 2.2.11. Energía de activación ( $E_a$ )

La velocidad en casi todas las reacciones bioquímicas aumenta con la temperatura. Varias reacciones de importancia agroindustrial se llevan a cabo a temperaturas superiores a la ambiental, ya que, en esas condiciones, la velocidad de reacción permite que su explotación sea viable desde el punto de vista económico. Por el contrario, una forma de preservar los alimentos consiste en almacenarlos a bajas temperaturas, para que de esa forma la velocidad de descomposición bacteriana disminuya [82]. Para que exista una reacción química es necesario que las moléculas de los reactivos colisionen entre sí. Para que la colisión sea efectiva es necesario que las moléculas choquen con la orientación adecuada y con la energía suficiente. A la energía necesaria para que los reactivos formen el complejo activo se le llama energía de activación.  $E_a$  representa la barrera de energía que han de salvar las moléculas para que tenga lugar la reacción [82].

### 2.2.12. Análisis de regresión

El análisis de regresión tiene como objetivo modelar el comportamiento de una variable de respuesta en función de una o más variables independientes (factores) [101].

La ecuación del modelo de regresión lineal simple es:

$$Y = b + ax \quad (\text{Ec. 21})$$

Dónde:

$Y$ : Variable dependiente, concentración de antocianinas ( $k$ ) para el estudio de modelo de orden cero y logaritmo neperiano de la concentración de antocianinas ( $\ln k$ ) para el estudio de modelo de orden uno.

$x$ : Variable independiente (tiempo de tratamiento).

b: Punto en el cual la línea recta intercepta el eje (ordenada en el origen).

a: Pendiente de la línea.

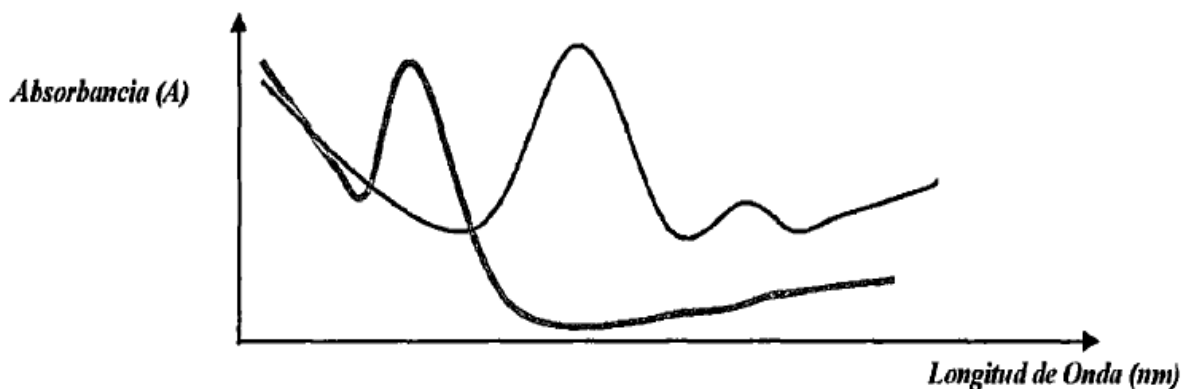
Este análisis estadístico se utilizó para determinar el orden de la cinética de degradación de las antocianinas (orden cero, uno y segundo orden) versus el tiempo de tratamiento de tratamiento que mejor se ajustó a los datos experimentales.

Según Fennema [44], cuando se aplica la técnica de regresión, se utiliza el análisis estadístico para determinar el 95 % de los límites de confianza de los parámetros de Arrhenius. Si sólo se dispone de tres valores  $k$ , el rango de confianza normalmente es grande. Para obtener límites de confianza estrecha y significativa en  $E_a$  y  $k_a$ , se necesita velocidad a más temperaturas. Se ha propuesto que cinco o seis temperaturas experimentales dan el cociente óptimo práctico de exactitud, frente a la cantidad de trabajo experimental. Limitándose a tres temperaturas experimentales debido al coste y/o dificultad de disponer incubadoras a seis temperaturas constantes, pueden utilizarse diversos métodos estadísticos para aumentar la exactitud, de los cuales es considerar cada par de datos (punto) como una independiente de  $k$  [103].

### 2.2.13. Espectrofotometría

La espectrofotometría es uno de los métodos de análisis más usados, y se basa en la relación que existe entre la absorción de luz por parte de un compuesto y su concentración. Cuando se hace incidir luz monocromática (de una sola longitud de onda) sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida por el medio y otra transmitida, como consecuencia de la intensidad del rayo de luz sea atenuada desde  $P_o$  a  $P$ , siendo  $P_o$  la intensidad de la luz incidente y  $P$  la intensidad del rayo de luz transmitido. Dependiendo del compuesto y el tipo de absorción a medir, la muestra puede estar en fase líquida, sólida o gaseosa. En las regiones visibles y ultravioleta del espectro electromagnético, la muestra es generalmente disuelta para formar una solución.

Cada sustancia tiene su propio espectro de absorción, el cual es una curva que muestra la cantidad de energía radiante absorbida: *Absorbancia*, por la sustancia en cada longitud de onda del espectro electromagnético, es decir, a una determinada longitud de onda de la energía radiante, cada sustancia absorbe una cantidad de radiación que es distinta a la que absorbe otro compuesto.

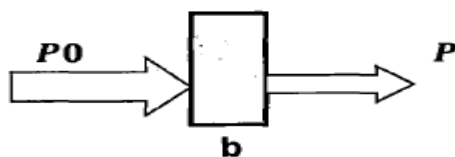


**Figura 7.** Espectro de absorción de dos compuestos diferentes.

**Fuente:** [42].

### 2.2.13.1 Ley de Lambert

Esta ley establece que cuando pasa luz monocromática por un medio homogéneo, la disminución de la intensidad del haz de luz incidente es proporcional al espesor del medio, lo que equivale a decir que la intensidad de la luz transmitida disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente el espesor del medio absorbente.



**Figura 8.** Ley de Lambert

**Fuente:** [42].

La siguiente relación matemática da cuenta de esta ley:

$$\frac{P}{P_0} = e^{-kb}$$

Donde

$P_0$ : Intensidad de la luz incidente;  $P$ : Intensidad de la luz transmitida;  $b$ : Espesor del medio absorbente;  $k$ : Constante, cuyo valor depende de la naturaleza del soluto, de la longitud de onda de la luz incidente, del espesor del medio absorbente y de la naturaleza del medio.

### 2.2.13.2 Ley de Beer

La intensidad de un haz de luz monocromática disminuye exponencialmente al aumentar aritméticamente la concentración de la sustancia absorbente, cuando este haz pasa a través de un medio homogéneo.



#### 2.2.14. Definición de términos

**Antocianinas:** son pigmentos flavonoides hidrosolubles de color rojo púrpura o azul que dan el color característico de algunas frutas, vegetales y flores. Las antocianinas son glucósidos; cuando se hidroliza producen un azúcar y una aglicona llamado antocianidina.

**Alaybilí:** Es un arbusto enano, de 1,5 m de alto, ramificado con hojas alternas de 2 cm de largo, con el margen aserrado o crenado, cuya nervación es pinnada. La inflorescencia se presenta en racimos de 6 a 10 flores. Las flores miden 8 mm de largo, la corola es cilíndrica con 4 ó 5 dientes, de color blanco o rosado rojizo, el ovario es ínfero, el estilo es ligeramente más largo que el tubo de la corola. Los frutos son bayas redondeadas, miden hasta 8 mm de diámetro, carnosos, de color negro-azul, morado a veces con una cubierta cerosa.

**Cinética Química:** Determina si una reacción es lenta o rápida al estudiar los factores que determinan la velocidad y el mecanismo.

**Orden de reacción:**  $n$  = es el orden de reacción. Este número (entero o fraccionario) se obtiene experimentalmente y describe la forma en que la velocidad depende de la concentración del reactante. Con base en los valores más comunes de  $n$  (0,1 y 2).

**Energía de activación ( $E_a$ ):** Es la energía mínima necesaria para que se produzca una reacción química.

**Factor ( $Q_{10}$ ):** Es un factor adimensional, (expresa la sensibilidad de la medida de la tasa de variación de sistemas químicos o biológicos como consecuencia del incremento de 10 °C de la temperatura.) expresa la variación de una tasa, y es una manera útil de expresar la dependencia de la temperatura que tiene un proceso determinado.

**Tiempo media ( $T_{1/2}$ ):** Expresa el tiempo requerido para perder la mitad de la concentración de factores deseables [A] o ganar la mitad de la concentración de los factores indeseables.

**Polifenoles :** Los polifenoles son un conjunto heterogéneo de moléculas que comparten la característica de poseer en su estructura varios grupos bencénicos sustituidos por funciones hidroxílicas.

**Flavonoides:** Flavonoide (del latín *flavus*, "amarillo") es el término genérico con que se identifica a una serie de metabolitos secundarios de las plantas. La estructura base, un esqueleto C6-C3-C6, puede sufrir posteriormente muchas modificaciones y adiciones de grupos funcionales, por lo que los flavonoides son una familia muy diversa de compuestos, aunque todos los productos finales se caracterizan por ser polifenólicos y solubles en agua.

## CAPÍTULO III

### DISEÑO METODOLÓGICO

#### 3.1. Variables y definición operacional de variables:

- **Variable independiente:**

Temperatura de tratamiento térmico

Tiempo de tratamiento térmico

- **Variable dependiente:**

Concentración de antocianinas totales de extracto

Cinética de degradación de antocianinas ( $k$ ,  $t_{\frac{1}{2}}$ ,  $Q_{10}$ ,  $E_a$ )

#### 3.2. Operación de variable

Tabla 6 .Formulación de variables

| Variables                       | Nombres de variables   |
|---------------------------------|--|
| <b>Variables independientes</b> | Temperatura de tratamiento (T en °C)   |
|                                 | Tiempo de tratamiento (t en horas)   |
| <b>Variable dependiente</b>     | Contenido de antocianinas totales en (mg cianidina 3–glucósido/ L)                     |
|                                 | Cinética de degradación de antocianinas ( $k$ , $t_{\frac{1}{2}}$ , $Q_{10}$ , $E_a$ ) |

#### 3.3. Hipótesis de investigación

##### 3.3.1. Hipótesis general

- Si se incrementa el tiempo y la temperatura de tratamiento en extracto de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) entonces aumenta la cinética de degradación térmica.

### 3.3.2. Hipótesis específicos

- Si se incrementa el tiempo y la temperatura de tratamiento en extracto de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) entonces disminuye la concentración de antocianinas.
- Si se incrementa el tiempo y la temperatura de tratamiento en extracto de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y mmacha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) entonces aumenta la velocidad de degradación termica.
- Pertenece al primer orden de reacción las antocianinas de los extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) a diferentes tiempos y temperaturas.
- Si se incrementa el tiempo y la temperatura de tratamiento en los extractos de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) entonces disminuye el tiempo de vida media.
- Si disminuye la concentración de antocianinas en extracto de alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) en los diferentes tiempos y temperatura de tratamiento se puede calcular la energía de activación y factor  $Q_{10}$ .

### 3.4. Tipo y nivel de investigación

#### 3.4.1. Tipo de investigación

El tipo de investigación que se utilizó es básico es decir esta investigación generara una nueva información sobre la cinética de degradación térmica de antocianinas de extracto de Alaybilí (*vaccinium floribundum kunth*) y Macha macha (*gaultheria glomerata (cav.) Sleumer*) para posterior aplicación en diferentes formulaciones como sustancia biactiva en los alimentos.

#### 3.4.2. Nivel de investigación

Experimental, porque está orientada a evaluar los factores causales del objeto de estudio en este caso la temperatura y el tiempo para luego determinar la cinética de degradación de las

antocianinas en función a estas variables en extractos de Alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y Macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) .

### **3.5. Método y diseño de la investigación**

#### **3.5.1. Método**

El método que se empleó en el presente estudio es hipotético-deductivo, porque durante la prueba experimental se podrá evaluar los efectos de la variable independiente mediante la observación directa a fin de verificar que dichos efectos cubran las expectativas a las hipótesis planteadas.

#### **3.5.2. Diseño de investigación**

El diseño de investigación es cuasi experimental debido a que se controlan parámetros.

### **3.6. Población y muestra**

#### **3.6.1. Población**

Se consideró población al objeto sobre el cual se estudió. Los frutos de las plantas silvestres macha macha *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer y alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) que crecen en el bosque de Chinchay ubicado en el centro poblado de Ccerabamba, distrito de Pacobamba, Provincia de Andahuaylas, Región Apurímac, estos frutos se encuentran en los meses de Febrero – Abril en donde se encuentran en su estado de madurez.

#### **3.6.2. Muestra vegetal**

Para obtener la muestra se realizó un muestreo intencional, esto consistió en recolectar los frutos con las siguientes características: los frutos deben encontrarse completamente maduros con una máxima coloración morada y ser de buen tamaño.



**Figura 9.** Frutos alaybilí, *Vaccinium floribundum* Kunth (izquierda) y frutos macha macha *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer (derecho).

### 3.7. Procedimiento de investigación

#### 3.7.1. Descripción de la experimentación

- **Frutos alaybilí y macha macha**

Los frutos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) procedente del distrito Pacobamba, provincia de Andahuaylas, departamento Apurímac se almaceno a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante 4 meses en el Laboratorio Química de la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial en la Universidad Nacional Micaela Bastidas de Apurímac hasta su evaluación.

- **Extracción por solventes**

El extracto se obtuvo siguiendo la metodología propuesta por Zapata [52], con algunas modificaciones. Donde en la extracción se utilizó como solvente etanol acidificado con ácido cítrico al 1% en una proporción materia prima /solvente 1:3 kg/kg, a temperatura ambiente y un tiempo de extracción 2 h.

Una vez obtenido los diferentes extractos se llenó en viales de 2 mL para cada tratamiento por triplicado y se codificó.

- **Diferentes tratamientos**

Los viales codificados con sus respectivos tiempo y temperatura se sometieron a diferentes tratamientos térmicos 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C respectivamente, utilizando incubadoras de marca memmert, los tiempos se muestran en las Tablas 9 y 10.

- **Determinación de antocianinas totales**

La concentración de antocianina monomérica se determinó por el método pH-diferencial propuesto por Giusti y Wrolstad [96]. Para ello, una alícuota de extracto de antocianina se mezcló con solución tampón pH 1,0 cloruro de potasio 0,025 M y otro, con tampón a pH 4,5 acetato de sodio 0,4 M. Este es un método espectrofotométrico que se basa en la transformación estructural de las antocianinas con el cambio de pH (pH 0,1 coloreadas y pH 4,5 incoloras). La diferencia en la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción (520 nm) es proporcional al contenido de antocianinas. Posteriormente y con el propósito de efectuar la corrección de la medida debida a la presencia de compuestos degradados o sustancias interferentes como el hemiacetal y chalcona, se midió la absorbancia a 700 nm.

Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro marca Genesys 10S modelo UV-VIS Espectronic, USA utilizando blanco como agua ultra pura.

La concentración de las antocianinas se expresaron como mg cianidina-3-glucósido/L.

### **Procedimiento**

- Se pesó 4 g de alaybilí congelados y se procedió la extracción de sus pigmentos con ácido cítrico y alcohol. Con el mismo peso se trabajó para el fruto de macha macha.
- Se determinó el factor de dilución apropiado para cada una de las mezclas mediante la dilución con el buffer de cloruro de potasio, pH 1,0 hasta que la absorbancia de cada una de las muestras a la máxima longitud de onda para antocianinas (520 nm) se encuentran dentro del rango 0 a 1 UA para cumplir la ley de Beer.
- Se preparó dos diluciones de cada muestra por triplicado, una para medir la absorbancia a 520 nm y la otra a 700 nm, se utilizó el buffer cloruro de potasio (pH 1,0) y buffer acetato de sodio (pH 4,5) respectivamente, diluyendo cada uno con el factor de dilución previamente determinado. Dejando equilibrar estas diluciones durante 15 min.
- Luego se midió la absorbancia en el espectrofotómetro para cada dilución final a las longitudes de onda antes indicadas usando como blanco agua destilada.
- Se calculó el cambio absorbancia (A) de la muestra diluida utilizando la siguiente fórmula:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1,0} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4,5} \quad (\text{Ec. 22})$$

- Se calculó la concentración de pigmentos de antocianinas monoméricas en la muestra original empleando la siguiente fórmula:

$$\text{CAT} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{A \times \text{PM} \times \text{FD} \times 1000}{\epsilon \times l} \quad (\text{Ec. 23})$$

- Para convertir el CAT en (mg/100g) se usa la siguiente ecuación:

$$\text{CAT} \left( \frac{\text{mg}}{100\text{g}} \right) = \frac{A \times \text{PM} \times \text{FD}}{\epsilon \times l} * \left( \frac{V}{W} \right) * 1000 \quad (\text{Ec. 24})$$

Dónde:

A : Cambió en la absorbancia

CAT : Contenido de antocianinas totales (mg/L)

PM : Masa molecular para cianidina-3-glucósido, 449,2 g/mol

$\epsilon$  : Coeficiente de extinción molar para cianidina-3-glucósido, 26900 L/mol.cm

l : Camino óptico de celda, 1 cm

FD : Factor de dilución (por ejemplo, si se diluye una muestra de 0.2 mL a 3 mL.

V : Volumen de aforo de extracto (mL)

W : Peso muestra (g)

- **Determinación de la constante de velocidad de degradación y orden de reacción**

El orden de reacción de las antocianinas se determinó mediante un análisis de regresión lineal simple. Para el modelo de orden cero se realizó un gráfico que muestra la concentraciones de antocianinas (mg/L de cianidina 3 – glucósido) en el eje de ordenadas (coordenadas cartesianas) graficado con respecto al tiempo ( horas) en el eje de las abscisas (Ecuación 7); para el modelo de orden uno se realizó un gráfico que muestra el logaritmo neperiano de la concentración de antocianinas (ln (mg/L de cianidina 3 – glucósido)) en el eje de ordenadas graficado con respecto al tiempo (horas) en el eje de las abscisas (Ecuación 12); para el modelo orden dos se realizó un gráfico que muestra el inverso de la concentraciones de antocianinas (1/ (mg/L de cianidina 3 – glucósido) en el eje de ordenadas graficado con respecto al tiempo

(minutos) en el eje de las abscisas (Ecuación 16). En la siguiente tabla se muestran las ecuaciones que se utilizó.

**Tabla 7.** Modelos matemáticos para cinética de degradación

| Ecuación de orden 0 | Ecuación de orden 1      | Ecuación de orden 2                    |
|---------------------|--------------------------|--|
| n=0                 | n=1                      | n=2                                    |
| $A = A_0 - kt$      | $\ln[A] = \ln[A_0] - kt$ | $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt$ |

El valor de las constantes de degradación se obtuvo determinando la pendiente de degradación de las antocianinas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

- **Determinación de la energía de activación**

Para evaluar la cinética de degradación de las antocianinas por efecto de la temperatura, se utilizó la ecuación de Arrhenius, que es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción. Un gráfico de Arrhenius muestra el logaritmo neperiano de las constantes cinéticas (ln (k)) en el eje de las ordenadas en coordenadas cartesianas graficado con respecto al inverso de la temperatura en temperatura kelvin (1/T en el eje de las abscisas).

**Tabla 8.** Fórmulas para determinar la energía de activación

| Ecuación                                   | Nombre   |
|--|--|
| $k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ | Ecuación de Arrhenius                                      |
| $\ln[k] = \ln[k_0] - \frac{E_a}{RT}$       | Ecuación linealizada de Arrhenius                          |
| $y = a + bx$                               | Ecuación recta   |
| $b = -\frac{E_a}{RT}$                      | Igualdad entre la ecuación linealizada y la ecuación recta |

*b*, pendiente de la ecuación linealizada ; *E<sub>a</sub>*= Energía de activación (kcal/mol) ; *R*= constante universal de los gases (1 ,987 cal/K mol) ; *k*= constante de velocidad

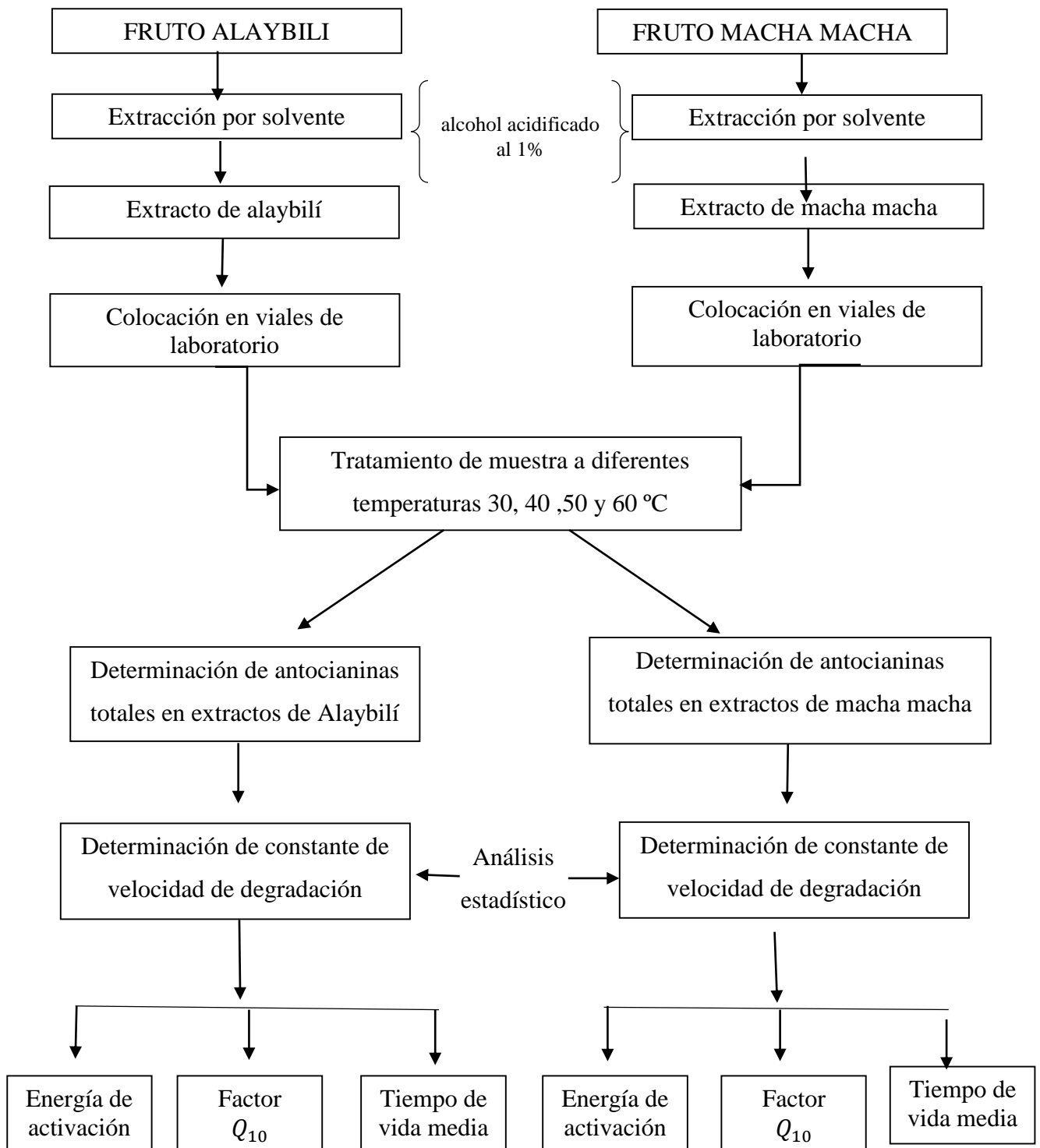
- **Determinación del tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ )**

Para determinara el tiempo de vida media, es decir el tiempo en que las antocianinas se degradan en un 50 % en el extracto, se utilizó la ecuación 17.



- **Determinación del factor  $Q_{10}$**

Se determinó el Factor  $Q_{10}$  utilizando la ecuación 18. Este nos indica el cambio de la constante de velocidad de degradación de antocianinas en los extractos cada 10 °C.



**Figura 10.** Esquema de metodología experimental

### 3.7.2. Metodología de análisis

En la Tabla 9 y 10 se muestran los tiempos de medición para determinar las concentraciones de antocianinas totales a diferentes tratamientos térmicos, los tiempos de medición se desarrolló aplicando la metodología de Quiroz [19] y Sandoval [15] con algunas modificaciones.

**Tabla 9.** Tratamientos térmicos para el extracto de alaybilí a diferentes tiempos y temperaturas.

| TRATAMIENTOS TÉRMICOS |     |       |     |       |     |       |     |
|-----------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| 30 °C                 |     | 40 °C |     | 50 °C |     | 60 °C |     |
| t                     | M   | t     | M   | t     | M   | t     | M   |
| 0                     | X*  | 0     | X   | 0     | X   | 0     | X   |
| 24                    | X1  | 12    | X1  | 8     | X1  | 4     | X1  |
| 48                    | X2  | 24    | X2  | 16    | X2  | 8     | X2  |
| 72                    | X3  | 36    | X3  | 24    | X3  | 12    | X3  |
| 96                    | X4  | 48    | X4  | 32    | X4  | 16    | X4  |
| 120                   | X5  | 60    | X5  | 40    | X5  | 20    | X5  |
| 144                   | X6  | 72    | X6  | 48    | X6  | 24    | X6  |
| 168                   | X7  | 84    | X7  | 56    | X7  | 28    | X7  |
| 192                   | X8  | 96    | X8  | 64    | X8  | 32    | X8  |
| 216                   | X9  | 108   | X9  | 72    | X9  | 36    | X9  |
| 240                   | X10 | 120   | X10 | 80    | X10 | 40    | X10 |

\*X, concentración de antocianinas totales ; t, tiempo (horas); M, muestra extraída.

**Tabla 10.** Tratamiento térmico para el extracto de macha macha a diferentes tiempos y temperaturas.

| TRATAMIENTOS TÉRMICOS |     |       |     |       |     |       |     |
|-----------------------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| 30 °C                 |     | 40 °C |     | 50 °C |     | 60 °C |     |
| t                     | M   | t     | M   | t     | M   | t     | M   |
| 0                     | X*  | 0     | X   | 0     | X   | 0     | X   |
| 24                    | X1  | 12    | X1  | 8     | X1  | 4     | X1  |
| 48                    | X2  | 24    | X2  | 16    | X2  | 8     | X2  |
| 72                    | X3  | 36    | X3  | 24    | X3  | 12    | X3  |
| 96                    | X4  | 48    | X4  | 32    | X4  | 16    | X4  |
| 120                   | X5  | 60    | X5  | 40    | X5  | 20    | X5  |
| 144                   | X6  | 72    | X6  | 48    | X6  | 24    | X6  |
| 168                   | X7  | 84    | X7  | 56    | X7  | 28    | X7  |
| 192                   | X8  | 96    | X8  | 64    | X8  | 32    | X8  |
| 216                   | X9  | 108   | X9  | 72    | X9  | 36    | X9  |
| 240                   | X10 | 120   | X10 | 80    | X10 | 40    | X10 |

\*X, concentración de antocianinas totales; t, tiempo (horas); M, muestra extraída.

### 3.8. Materiales, reactivos y equipos

#### Materia prima

- Frutos de macha macha *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer
- Frutos de alaybilí *Vaccinium floribundum* Kunth

#### Materiales

- Baguetas.
- Fiolas marca Boeco Germany de capacidad 250 mL
- Fiolas marca Boeco Germany de capacidad 100 mL
- Matraz Erlenmeyer marca Boeco Germane de capacidad 250 mL de.
- Pipetas marca kyntel de capacidad 2 mL
- Pipetas marca Duran de capacidad 10 mL
- Probetas marca Duran de capacidad 10 mL
- Pizetas.
- Vaso precipitado de 25 mL
- Vaso precipitado de 250 mL
- Viales de laboratorio de 10 mL.
- Micro pipeta marca Boeco Germany

#### Reactivos

- Cloruro de potasio (KCl); pH 1.0 (0.025M).
- Acetato de sodio(  $\text{CH}_3\text{COON}_a$ ); pH 4.5 (0.4M).
- Ácido cítrico
- Alcohol comercial.

#### Equipos

- Balanza Analítica marca Sartorius de capacidad máxima 200g
- Espectrofómeto marca GENESYS 10S modelo UV, Rango de medición: 450 a 750nm.
- Incubadora marca memmert
- Potenciómetro marca HANNA, pH: 1-14
- Refractómetro marca Boeco
- Centrifuga marca Centurion Scientific
- Congeladora marca Mapfre

## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS

## 4.1. Degradación de antocianinas a diferentes tratamientos de muestra.

En las Tablas 11 y 12 se muestran los promedios  $\pm$  desviación estándar de las concentraciones de antocianinas a diferentes tratamientos, los datos completos y sus réplicas se muestra en el anexo 1.

**Tabla 11.** Concentración de antocianinas en extracto de alaybilí a diferentes tratamientos

| TRATAMIENTOS TÉRMICOS |                                  |       |                     |       |                     |       |                     |
|-----------------------|----------------------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
| 60 °C                 |                                  | 50 °C |                     | 40 °C |                     | 30 °C |                     |
| t                     | CAT                              | t     | CAT                 | t     | CAT                 | t     | CAT                 |
| 0                     | 147,986 $\pm$ 1,215 <sup>1</sup> | 0     | 147,986 $\pm$ 1,215 | 0     | 147,986 $\pm$ 1,215 | 0     | 147,986 $\pm$ 1,215 |
| 4                     | 138,400 $\pm$ 0,405              | 8     | 142,141 $\pm$ 1,460 | 12    | 146,115 $\pm$ 0,405 | 24    | 145,180 $\pm$ 1,403 |
| 8                     | 134,894 $\pm$ 2,655              | 16    | 136,296 $\pm$ 1,460 | 24    | 143,310 $\pm$ 2,655 | 48    | 142,141 $\pm$ 1,071 |
| 12                    | 131,854 $\pm$ 1,403              | 24    | 134,894 $\pm$ 1,765 | 36    | 139,569 $\pm$ 2,430 | 72    | 139,569 $\pm$ 0,000 |
| 16                    | 129,049 $\pm$ 0,701              | 32    | 131,854 $\pm$ 4,380 | 48    | 134,894 $\pm$ 2,834 | 96    | 136,296 $\pm$ 0,810 |
| 20                    | 126,945 $\pm$ 1,215              | 40    | 128,348 $\pm$ 1,856 | 60    | 133,257 $\pm$ 2,430 | 120   | 135,361 $\pm$ 0,701 |
| 24                    | 124,607 $\pm$ 2,143              | 48    | 124,841 $\pm$ 2,430 | 72    | 128,348 $\pm$ 0,701 | 144   | 133,023 $\pm$ ,0710 |
| 28                    | 121,100 $\pm$ 1,765              | 56    | 121,802 $\pm$ 2,143 | 84    | 127,412 $\pm$ 0,405 | 168   | 131,153 $\pm$ 0,000 |
| 32                    | 118,762 $\pm$ 0,405              | 64    | 119,931 $\pm$ 5,567 | 96    | 122,737 $\pm$ 1,403 | 192   | 128,815 $\pm$ 0,810 |
| 36                    | 116,425 $\pm$ 0,701              | 72    | 117,827 $\pm$ 1,856 | 108   | 121,802 $\pm$ 2,143 | 216   | 127,179 $\pm$ 1,460 |
| 40                    | 114,087 $\pm$ 1,765              | 80    | 114,554 $\pm$ 0,405 | 120   | 119,464 $\pm$ 2,655 | 240   | 123,906 $\pm$ 5,264 |

<sup>1</sup>Los valores son el promedio  $\pm$  desviación estándar de tres observación de las concentraciones de las antocianinas; t, tiempo de tratamiento de la muestra en horas; CAT, cantidad de antocianinas totales de alaybilí (mg/L).

**Tabla 12.** Concentración de antocianinas en muestras de extracto de macha macha a diferentes tratamientos.

| TRATAMIENTOS TÉRMICA |                                  |       |                     |       |                     |       |                     |
|----------------------|----------------------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|
| 60 °C                |                                  | 50 °C |                     | 40 °C |                     | 30 °C |                     |
| t                    | CAT                              | t     | CAT                 | t     | CAT                 | t     | CAT                 |
| 0                    | 224,199 $\pm$ 0,810 <sup>1</sup> | 0     | 224,199 $\pm$ 2,143 | 0     | 224,199 $\pm$ 0,810 | 0     | 223,732 $\pm$ 1,403 |
| 4                    | 209,705 $\pm$ 5,567              | 8     | 215,082 $\pm$ 1,765 | 12    | 214,146 $\pm$ 0,810 | 24    | 210,406 $\pm$ 4,266 |
| 8                    | 191,703 $\pm$ 6,128              | 16    | 201,588 $\pm$ 1,460 | 24    | 202,691 $\pm$ 2,104 | 48    | 203,159 $\pm$ 4,774 |
| 12                   | 178,377 $\pm$ 6,739              | 24    | 193,340 $\pm$ 1,460 | 36    | 192,171 $\pm$ 2,529 | 72    | 191,937 $\pm$ 7,694 |
| 16                   | 166,922 $\pm$ 7,389              | 32    | 185,391 $\pm$ 3,988 | 48    | 183,755 $\pm$ 1,215 | 96    | 186,560 $\pm$ 3,214 |
| 20                   | 160,609 $\pm$ 6,764              | 40    | 178,377 $\pm$ 2,655 | 60    | 171,598 $\pm$ 3,314 | 120   | 176,507 $\pm$ 2,834 |
| 24                   | 148,687 $\pm$ 3,214              | 48    | 168,910 $\pm$ 4,227 | 72    | 165,286 $\pm$ 0,405 | 144   | 171,598 $\pm$ 4,285 |
| 28                   | 138,167 $\pm$ 2,529              | 56    | 155,700 $\pm$ 4,859 | 84    | 157,337 $\pm$ 4,285 | 168   | 165,052 $\pm$ 1,071 |
| 32                   | 127,412 $\pm$ 0,405              | 64    | 148,219 $\pm$ 5,625 | 96    | 150,323 $\pm$ 4,976 | 192   | 160,142 $\pm$ 2,255 |
| 36                   | 120,633 $\pm$ 1,856              | 72    | 134,660 $\pm$ 0,701 | 108   | 143,777 $\pm$ 3,214 | 216   | 158.272 $\pm$ 3,863 |
| 40                   | 112,918 $\pm$ 4,208              | 80    | 128,581 $\pm$ 4,774 | 120   | 135,361 $\pm$ 1,854 | 240   | 151,492 $\pm$ 2,529 |

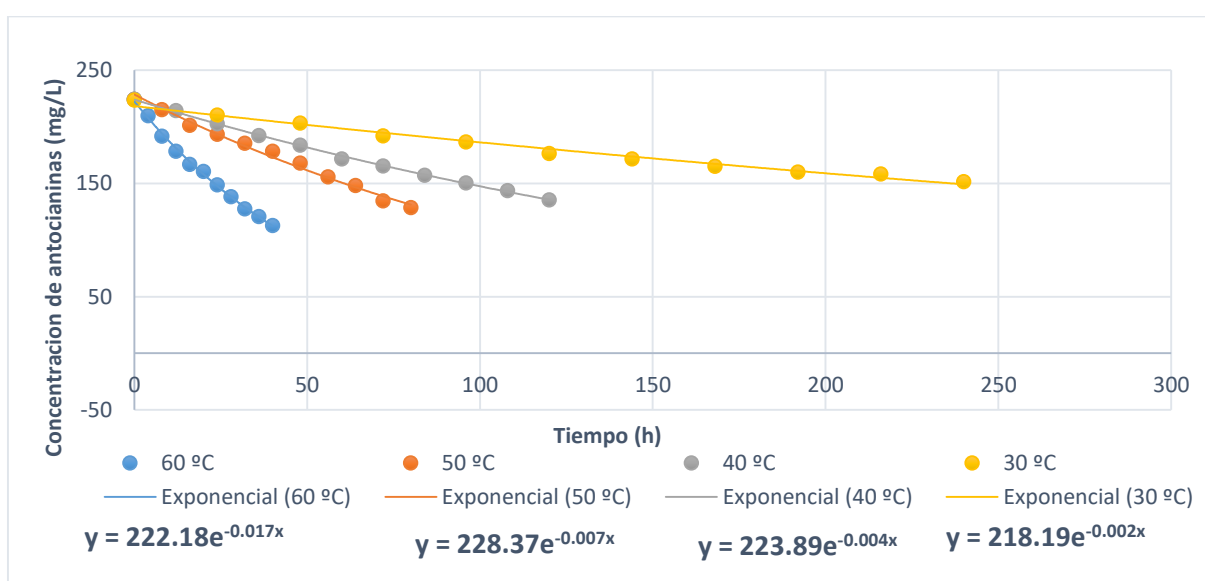
<sup>1</sup>Los valores son el promedio  $\pm$  desviación estándar de tres observación de las concentraciones de las antocianinas; t, tiempo de tratamiento de la muestra en horas; CAT, cantidad de antocianinas totales de macha macha (mg/L).

Las antocianinas presentes en los extractos de alaybilí y macha macha se fueron degradando paulatinamente a medida que fue transcurriendo el tiempo de tratamientos como se muestra en la Tabla de 11 y 12. Las antocianinas presentaron una importante disminución de concentración antocianinas en las diferentes temperaturas de tratamiento 30, 40, 50 y 60 °C, respectivamente. En la Tabla 13 se muestra la disminución de manera considerable en los extractos de macha macha. El tratamiento térmico 30 °C en un tiempo de 240 horas hubo degradación de 16,2 % en extracto de alaybilí y macha macha 32,2 %, a mayor temperatura 60 °C se degradó 22,2 % en extractos de alaybilí y macha macha 46.6 %, la degradación depende de la temperatura de tratamiento y el tiempo.

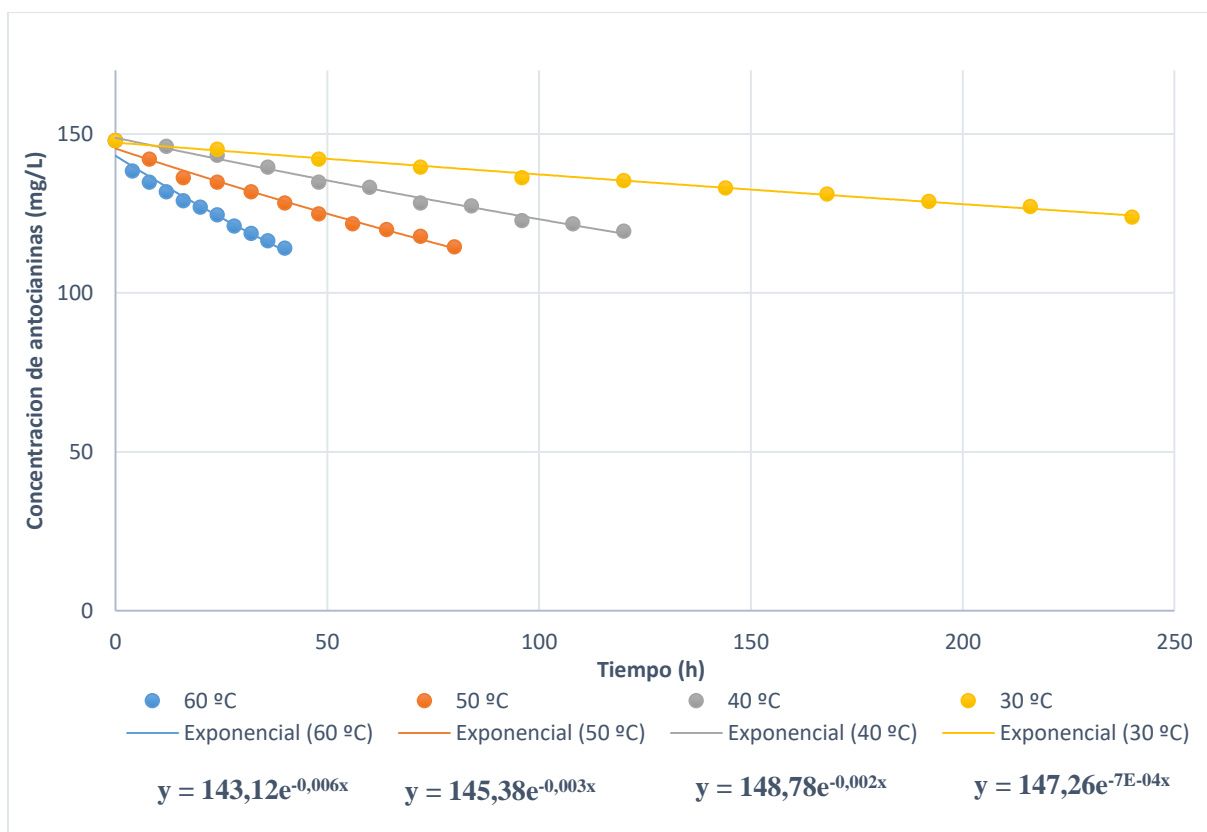
**Tabla 13.** Degradación de antocianinas de extracto de alaybilí y macha macha

| Temperatura de tratamiento (°C) | Tiempo de tratamiento ( horas ) | Degradación de antocianinas (%) |                         |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|                                 |                                 | Extracto de alaybilí            | Extracto de macha macha |
| 30                              | 240                             | 16,2                            | 32,2                    |
| 40                              | 120                             | 19,2                            | 39,6                    |
| 50                              | 80                              | 22,5                            | 42.6                    |
| 60                              | 40                              | 22,9                            | 46,6                    |

En las Figuras 11 y 12 se muestran la degradación de antocianinas a diferentes temperaturas de tratamiento, la degradación es exponencial de pendiente negativo las curvas representan a la constante de velocidad de degradación, se puede observar que, a la temperatura más baja 30 °C, la curva de degradación tiene menor pendiente, es decir las antocianinas se degradan a menor velocidad a temperaturas bajas.



**Figura 11.** Degradación de antocianinas en extracto de macha macha a diferentes temperaturas.



**Figura 12.** Degradación de antocianinas en extracto de alaybilí a diferentes temperaturas

#### 4.2. Orden de reacción de las antocianinas

Mediante los resultados de las concentraciones de las antocianinas a diferentes tiempos y temperatura de tratamiento que se muestran las Tablas 11 y 12 y el coeficientes de determinación ( $R^2$ ) se muestra en el anexo 2. Estos resultados permitieron determinar el orden de reacción de antocianinas en los extractos evaluados como se muestran en la Tabla 14. Se observa que el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) fue mayor en todas las temperaturas en el orden 1 en ambos extractos, alaybilí (0,9943; 0,9909; 0,9882; 0,9749) y macha macha (0,9873; 0,9989; 0,9890 y 0,9978), y de igual manera el error cuadrática media fueron más bajos en el orden 1. Estos resultados nos indican que las cinéticas de degradación siguieron una cinética de primer orden, para las temperaturas 30 °C, 40 °C, 50 °C y 60 °C, respectivamente.

**Tabla 14.** Estadísticas de regresión lineal simple para la degradación de antocianinas para cada temperatura a partir de los datos experimentales de concentración de antocianinas versus tiempo.

| Cinética de reacción           | TEMPERATURA DE TRATAMIENTO |               |                |               |                |               |                |               |
|--------------------------------|----------------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
|                                | 30 °C                      |               | 40 °C          |               | 50 °C          |               | 60 °C          |               |
|                                | R <sup>2</sup>             | ECM           | R <sup>2</sup> | ECM           | R <sup>2</sup> | ECM           | R <sup>2</sup> | ECM           |
| <b>EXTRACTO DE ALAYBILI</b>    |                            |               |                |               |                |               |                |               |
| orden 0                        | 0,9940                     | 0,3901        | 0,9907         | 1,0170        | 0,9882         | 1,6050        | 0,9726         | 3,7000        |
| <b>orden 1</b>                 | <b>0,9943</b>              | <b>0,0000</b> | <b>0,9909</b>  | <b>0,0010</b> | <b>0,9882</b>  | <b>0,0000</b> | <b>0,9749</b>  | <b>0,0002</b> |
| orden 2                        | 0,9940                     | 0,0003        | 0,9906         | 0,0021        | 0,9882         | 0,0001        | 0,9720         | 0,0000        |
| <b>EXTRACTO DE MACHA MACHA</b> |                            |               |                |               |                |               |                |               |
| orden 0                        | 0,9716                     | 8,6643        | 0,9986         | 2,0000        | 0,9890         | 1,7468        | 0,9977         | 3,9588        |
| <b>orden 1</b>                 | <b>0,9873</b>              | <b>0,0002</b> | <b>0,9989</b>  | <b>0,0000</b> | <b>0,9890</b>  | <b>0,0004</b> | <b>0,9978</b>  | <b>0,0001</b> |
| orden 2                        | 0,9853                     | 0,0450        | 0,9982         | 0,0045        | 0,9692         | 0,0010        | 0,9977         | 0,0001        |

ECM, Error cuadrática media; R<sup>2</sup>, Coeficiente de determinación lineal

### 4.3. Constante de velocidad y tiempo de vida media

La Tabla 15 muestra las constantes de velocidad y desviación estándar de las concentraciones de antocianinas a diferentes tratamientos.

Para el extracto alaybilí y macha macha, se observó un incremento de las constantes de velocidad de degradación, con el aumento de la temperatura, donde la degradación de antocianinas en los extractos alaybilí y macha macha fue mayor a medida que aumentó la temperatura.

Si se comparan las constantes de velocidad en los extractos de alaybilí y macha macha, para todas las temperaturas estudiadas, se puede ver menor velocidad de degradación de las antocianinas en el extracto de alaybilí con respecto a extracto de macha macha.

También la Tabla 15 muestra los tiempos de vida media a cada temperatura de tratamiento, el tiempo de vida media es el tiempo requerido para perder la mitad de concentración de la concentración de antocianinas, donde las constantes de velocidad más bajas se obtuvieron para el extracto alaybilí es 117,4815 y para el extracto de macha macha 40,773. Se puede observar a mayor temperatura el tiempo de vida media es menor en cambio a mayor temperatura la constante de velocidad es mayor.

El análisis estadístico que se muestra en el anexo III, se concluye que existe diferencia significativa entre los constantes de velocidad de extracto de alaybilí y macha macha. Así

mismo existe una diferencia significativa entre las constantes de velocidad a diferentes tratamientos de estudio, de esa manera se evidencia la influencia de temperatura.

**Tabla 15.** Constante de velocidad de primer orden

| TEMPERATURA<br>( ° C ) | EXTRACTO DE ALAYBILÍ    |                       | EXTRACTO DE MACHA MACHA |                       |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|                        | k<br>(h <sup>-1</sup> ) | t <sub>1/2</sub><br>h | k<br>(h <sup>-1</sup> ) | t <sub>1/2</sub><br>h |
| 60                     | 0,0059 ± 0,000          | 117,4815              | 0,0170 ± 0,002          | 40,773                |
| 50                     | 0,0030 ± 0,004          | 231,0490              | 0,0069 ± 0,003          | 100,4347              |
| 40                     | 0,0019± 0,000           | 346,5735              | 0,0042 ± 0,001          | 165,000               |
| 30                     | 0,0007± 0,002           | 990,2102              | 0,0016 ± 0,012          | 433,215               |

k: constante de velocidad en (h<sup>-1</sup>) ; t<sub>1/2</sub>: tiempo de vida media en horas

#### 4.4. Energía de activación

La energía de activación se calcula realizando una regresión lineal a partir del logaritmo neperiano de las constantes de la velocidad de degradación respecto a la inversa de las temperaturas absolutas en grados kelvin y la aplicación de la ecuación 20.

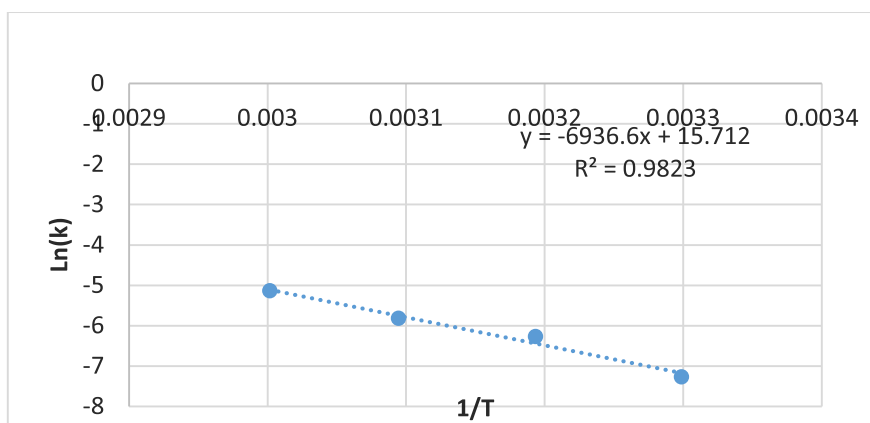
#### Energía de activación de extracto de alaybilí

**Tabla 16.** Energía de activación (E<sub>a</sub>) para el extracto de alaybilí

| T (° C) | 1/T (K) | k      | ln(k)   |
|---------|---------|--------|---------|
| 30      | 0,0033  | 0,0007 | -7,2644 |
| 40      | 0,0032  | 0,0019 | -6,2146 |
| 50      | 0,0031  | 0,003  | -5,8090 |
| 60      | 0,003   | 0,0059 | -5,1328 |

T, temperatura de tratamiento; k, constante de velocidad (h<sup>-1</sup>).





**Figura 13.** Grafica de Arrhenius para la degradación de antocianinas de extracto de alaybil

**Ecuación de Arrhenius**

$$\ln[k] = \ln[k_0] - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

$$-\frac{E_a}{R} = \text{pendiente} = -6939.6$$

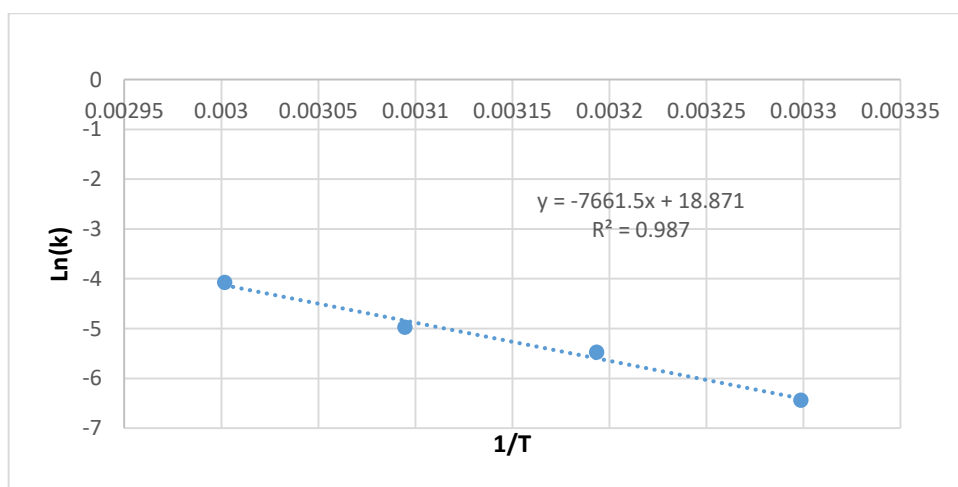
$$E_a = 13,783 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

**Energía de activación de extracto de macha macha**

**Tabla 17.** Energía de activación ( $E_a$ ) para el extracto de macha macha

| T(°C) | 1/T (K) | k      | ln(k)   |
|-------|---------|--------|---------|
| 30    | 0,0033  | 0,0016 | -6,4377 |
| 40    | 0,0032  | 0,0042 | -5,5214 |
| 50    | 0,0031  | 0,0069 | -5,1672 |
| 60    | 0,003   | 0,0170 | -4,0745 |

T: temperatura de tratamiento; k: constante de velocidad ( $h^{-1}$ )



**Figura 14.** Grafica de Arrhenius para la degradación de antocianinas de extracto de macha macha

### Ecuación de Arrhenuis

$$\ln[k] = \ln[k_0] - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

$$-\frac{E_a}{R} = \text{pendiente} = - 7661,5$$

$$E_a = 15,223 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

El valor de  $E_a$  para extracto de alaybilí fue menor que para el extracto de macha macha. Es decir que la influencia de la temperatura en las antocianinas del fruto de macha macha es mayor estabilidad de las antocianinas en el extracto de alaybilí.

#### 4.5. Factor $Q_{10}$

La Tabla 18 se muestra la variación de temperatura 30-40; 40-50 y 50-60 °C de la velocidad de reacción cada 10 °C donde en el extracto de alaybilí está en un rango de 1,57 a 2,71 asimismo para el extracto macha macha está en un rango 1,64 a 2,65.

Se observaron en el factor  $Q_{10}$  para alaybilí y macha macha, similar comportamiento en los intervalos 30-40 °C es 2,71 y 2,65, respectivamente.

**Tabla 18.** Facto  $Q_{10}$

|                            | $Q_{10}$  | $Q_{10}$  | $Q_{10}$   |
|----------------------------|-----------|-----------|------------|
|                            | 30 -40 °C | 40 -50 °C | 50 - 60 °C |
| Extracto de alaybilí       | 2,71      | 1,57      | 1,96       |
| Extracto de macha<br>macha | 2,65      | 1,64      | 2,46       |

#### 4.6. Discusión de resultados

##### 4.6.1. Orden de reacción de antocianinas en los extractos

En el presente estudio se determinó que la degradación de antocianinas presentes en los extractos de alaybili y macha macha macha, siguieron una cinética de primer orden en todas las temperaturas 30, 40, 50 y 60 °C, como se muestra la Tabla 14. Estos resultados concuerdan con los estudios “Cinética de la degradación térmica de antocianinas en zumos pasteurizados de granada (*Punica granatum*) y arándano (*Vaccinium myrtillus*)” [15] y “Estabilidad de los extractos de antocianinas obtenidos a partir de los desechos del proceso de elaboración de jugo de Arándanos (*Vaccinium myrtillus* L) y de las corontas de maíz morado [19]. Estos autores

desarrollan su investigación aplicando la misma metodología de extracción y las mismas temperaturas de tratamiento por ello es acorde con el resultado de investigación.

También Alcantara [16] en su investigación “Cinética de la degradación de compuestos fenólicos y antocianinas en una bebida funcional a base de arándano azul (*Vaccinium corymbosum L.*)”, trabajándose con las temperaturas 30, 40 y 50 °C determina que la cinética de degradación es de primer orden. Este comportamiento coincide también con los resultados obtenidos por Wang y Xu [59] que investigaron la cinética de degradación de antocianinas en jugos de mora durante el tratamiento térmico a 60, 70, 80 y 90°C.

En estudio de cinética de degradación de betacianinas, betaxantinas y vitamina a 30 °C, 40 °C y 50 °C, se evaluó en bebida a base de betarraga y miel de abeja, utilizando los modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden; así como el modelo de Arrhenius para evaluar la dependencia de la velocidad de degradación con respecto a la temperatura. Se determinó que la degradación de los tres compuestos evaluados en las tres temperaturas ensayadas siguió una cinética de primer orden [21].

Así mismo estudiaron “Estabilidad de antocianinas en jugo y concentrado de agraz (*Vaccinium meridionale Sw.*)” [17], “Identificación, estabilidad y actividad antioxidante de las antocianinas aisladas de la cáscara del fruto de Capulí (*Prunus serotina spp capuli (Cav) Mc. Vaug Cav*)” [98], Cinética de degradación de antocianinas en jugo de zarzamora y concentrado (*Rubus fruticosus L.*) en un rango de temperatura de 60-90 ° C y 5-37 ° C [56] y “Cinética de degradación de la antocianina en el jugo de arándanos durante el tratamiento térmico” [5]. Estos autores condujeron en su investigación que siguió primer orden.

#### 4.6.2. Constante de velocidad

En el presente estudio se encontró que las antocianinas presentes en extracto de alaybilí y macha macha tienen una constante de velocidad de 0,0007; 0,0019; 0,003; 0,0059 h<sup>-1</sup> y 0,0016; 0,0042; 0,0069 y 0.017 h<sup>-1</sup> a las temperaturas de 30, 40, 40, 50 y 60 °C respectivamente, estos

resultados fueron similares a su investigación de Quiroz [19], quien determinó en extracto de las corontas de maíz morado obteniendo las constantes de velocidad de degradación de antocianinas 0,0016; 0,0024; 0,0041 y 0,0095 h<sup>-1</sup> a las temperaturas 30, 40, 50 y 60 °C respectivamente, del mismo modo, con los estudios desecho del proceso de elaboración de jugo de arándano 0,0025; 0,0074; 0,0112; 0,0237 h<sup>-1</sup> [19]; zumo pasteurizada de arándano y de

granada [15], 0,002; 0,005; 0,018; 0,028 y 0,002; 0,003; 0,008; 0,011  $h^{-1}$  en las temperaturas 30, 40, 50 y 60 respectivamente.

Alcántara [16] determinó que las antocianinas en bebida funcional a base de arándano azul fue 0,0094; 0,0186 y 0,035  $h^{-1}$  en las temperaturas de 30, 40 y 50 °C estos valores fueron más elevados que los valores de velocidades de degradación de extracto de alaybilí y macha macha, poniendo de manifiesto un mayor deterioro en la bebida frente a los extractos estudiados.

Por otra parte las constantes de velocidad de degradación de antocianinas de extractos de alaybilí y macha macha fueron menores que el jugo de arándano obtenido mediante la extracción por fermentación [52], 0,0326; 0,0466; 0,1818 y 0,2235  $h^{-1}$  a las temperaturas 55, 65, 75 y 85 °C respectivamente, la diferencia que tiene constantes de velocidad fueron probablemente por la metodología de extracción (extracción por fermentación) de las antocianinas totales y las condiciones de tratamiento térmico que se estudió.

#### **4.6.3. Energía de activación para el extracto de alaybilí**

En el presente estudio de la cinética de la degradación térmica de las antocianinas en extracto de alaybilí (*Vaccinium floribundum* kunth) se obtuvo que la energía de activación es de 13.783 kcal/mol esto indica la cantidad de energía que se requiere para que se inicie el deterioro de las antocianinas en el extracto de alaybilí [52]. Resultado que concuerda con los estudios realizados de extracto de arándano mediante forma de extracción sólido- líquido [52]; jugo pasteurizado de granadilla [15]; bebida de base de arándano [16] donde obtuvieron la 12,332; 12,79 y 12,9 kcal/mol. La energía de activación que se obtuvo en la presente investigación fue menor a la obtención de jugo de arándano [15] de 18,033 kcal/mol. Se presume que la diferencia de energía de activación es por las distintas condiciones de tratamientos de la temperatura y por el tipo de fruto.

#### **4.6.4. Energía de activación para el extracto de macha macha**

En el presente estudio se obtuvo que la energía de activación de extracto macha macha (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer) es 15,223 kcal/mol. El resultado es similar a los estudios realizados extracción de arándano mediante la extracción por fermentación [52]; jugo de mora [56]; jugo de arándano [19], llegan a determinar la energía de activación 14,804; 14,08 y 14,5 kcal/mol. Por otra parte, la energía de activación determinada de extracto de macha macha es mayor que la determinada de coronta de maíz morada de 11,8 kcal/mol [19]. La

energía de activación de extracto macha macha es menor que los resultados obtenidos de jugo de arándano [55] 19,21 kcal/mol. Dado que un alto valor de energía de activación indica una mayor sensibilidad de la velocidad de reacción de la temperatura [102], la degradación de las antocianinas en extractos de macha macha parece ser más susceptible de las antocianinas de coronta de maíz morado, Pero menos susceptible que la degradación de antocianinas a jugo de arándanos.

#### 4.6.5. Coeficiente de la temperatura $Q_{10}$

El presente trabajo de investigación se pudo cuantificar calculando el coeficiente de temperatura,  $Q_{10}$ , que indica la velocidad de cambio de un proceso o reacción al variar la temperatura 10 °C. Se encontró valores altos en los intervalos 30-40 °C de 2,71 y 2,64 en los extractos de alaybilí y macha macha, como se muestra en la Tabla 18. Sandoval [15] en su estudio de degradación de antocianinas en zumo pasteurizada de granada obtuvo el valor alto de 2,30 en los intervalos de temperatura de 30-40 es similar a la presente investigación.

Quiroz [19] en su estudio de degradación de antocianinas en coronta de maíz morada, los valores de  $Q_{10}$  fueron bajos en los intervalos comprendidos entre 40 y 50 °C ( $Q_{10}=1.70$ ) y 30 y 40 °C ( $Q_{10}=1,60$ ) y el valor alto es los intervalos 50 y 60 °C ( $Q_{10}=2.30$ ). Los resultados obtenidos en este último rango de temperatura fueron similares a la presente investigación de extracto de macha macha, lo que indicaría, el aumento de la velocidad de degradación de las antocianinas en los extractos y en coronta de maíz morado fueron similares cuando la temperatura de tratamiento pasó de 50 a 60°C.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN

#### 5.1. Conclusiones

- El valor más elevado de las concentraciones de las antocianinas en extracto de alaybilí y macha macha fueron 147,986 y 224,199 mg/L respectivamente, en temperatura de tratamiento térmico (60 °C) en un tiempo cero.
- Las constantes de velocidad de la degradación de las antocianinas en los extractos alaybilí (*Vaccinium floribundum* Kunth) y macha macha (*Gaultheria glomerata* (cav.) Sleumer) fueron mayores en la temperatura de tratamiento 60 °C 0,0059 y 0,017 h<sup>-1</sup> respectivamente.
- La degradación de las antocianinas en extractos alaybilí y macha macha, siguió una cinética química de primer orden en las temperaturas de 30, 40, 50 y 60 °C respectivamente.
- El tiempo de vida media en extractos de alaybilí y macha macha fueron menores 115,524 y 40,773 horas respectivamente, en la temperatura de tratamiento (60 °C).
- La energía de activación del extracto de alaybili y macha macha es 13,685 kcal/mol y 15,223 kcal/mol y el factor  $Q_{10}$  en los inervalos de 30-40 °C fueron 2,71 y 2,65 respectivamente.

## 5.2. Recomendación

- Para estudios posteriores se recomienda estudiar la vida útil de las antocianinas, a partir de resultados obtenidos.
- Para estudios posteriores de la cinética de degradación térmica de las antocianinas en frutos silvestres se recomienda mayor tiempo tratamiento, como mínimo 60 % de degradación, para definir con más claridad el orden de reacción y determinar las constantes de velocidad.
- Para estudios posteriores se recomienda estudiar la cinética de degradación de los compuestos fenólicos y capacidad de antioxidante en los extractos de alaybilí y macha macha.

### 5.3. Bibliografía

- [1] GARZÓN, Gloria Astrid. Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: revisión. *Acta Biológica Colombiana*, 2008, vol. 13, no 3, p. 27-36.
- [2] HOU, F. X.; WANG, Sheng; HU, Y. Y. Effects of noise on antioxidant enzymes of cochlea in guinea pigs. *Zhonghua lao dong wei sheng zhi ye bing za zhi Zhonghua laodong weisheng zhiyebing zazhi Chinese journal of industrial hygiene and occupational diseases*, 2003, vol. 21, no 2, p. 121-123.
- [3] SUI, Xiaonan. Changes in the color, chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. En *Impact of Food Processing on Anthocyanins*. Springer, Singapore, 2017. p. 49-65.
- [4] LI, Jie, et al. Identification and thermal stability of purple-fleshed sweet potato anthocyanins in aqueous solutions with various pH values and fruit juices. *Food Chemistry*, 2013, vol. 136, no 3-4, p. 1429-1434.
- [5] KECHINSKI, Carolina Pereira, et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *Journal of food science*, 2010, vol. 75, no 2, p. C173-C176.
- [6] REMINI, Hocine, et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage. *Food chemistry*, 2015, vol. 173, p. 665-673.
- [7] MARTYNENKO, Alex; CHEN, Yougui. Degradation kinetics of total anthocyanins and formation of polymeric color in blueberry hydrothermodynamic (HTD) processing. *Journal of Food Engineering*, 2016, vol. 171, p. 44-51.
- [8] CAMIRE, M. E., et al. Blueberry and grape anthocyanins as breakfast cereal colorants. *Journal of Food Science*, 2002, vol. 67, no 1, p. 438-441.
- [9] LAZZE, M. C., et al. Anthocyanins protect against DNA damage induced by tert-butylhydroperoxide in rat smooth muscle and hepatoma cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2003, vol. 535, no 1, p. 103-115.
- [10] ROSSI, Antonietta, et al. Protective effects of anthocyanins from blackberry in a rat model of acute lung inflammation. *Free radical research*, 2003, vol. 37, no 8, p. 891-900.



- [11] WANG, S. Y., & JIAO, Hongjun. (2000). Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and singlet oxygen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(11), 5677-5684.
- [12] JANKOWSKI, A.; JANKOWSKA, B.; NIEDWOROK, J. The effect of anthocyanin dye from grapes on experimental diabetes. *Folia Medica Cracoviensia*, 2000, vol. 41, no 3-4, p. 5-15.
- [13] JOSEPH, James A., et al. Reversals of age-related declines in neuronal signal transduction, cognitive, and motor behavioral deficits with blueberry, spinach, or strawberry dietary supplementation. *Journal of Neuroscience*, 1999, vol. 19, no 18, p. 8114-8121.
- [14] BADUI DERGAL, Salvador; CEJUDO GÓMEZ, HÚctor Revisión TÚcnica. *Química de los alimentos*. Pearson educación, 2006.
- [15] SANDOVAL RAFAEL, Alicia. Cinética de la degradación térmica de antocianinas en zumos pasteurizados de Granada (*Punica granatum*) y Arándano (*Vaccinium myrtillus*). 2015.
- [16] ALCÁNTARA, TORRES Yudi Sadith; VIDAURRE, RUIZ, Julio Mauricio. Cinética de la degradación de compuestos fenoles y antocianinas en una bebida funcional a base de arándano azul (*vaccinium corymbosum* l.). *ingeniería: ciencia, tecnología e innovación*, 2015, vol. 2, no 2, p. 7-7.
- [17] MARTÍNEZ ZAMBRANO, José Jobanny, et al. Estabilidad de Antocianinas en Jugo y Concentrado de Agraz (*Vaccinium meridionale* Sw.). *Revista Facultad Nacional de Agronomía-Medellín*, 2011, vol. 64, no 1.
- [18] YURIVILCA COLONIO, Elisabeth Jhoisy. Evaluación de la cinética de degradación de betalaínas del néctar de tuna (*opuntia ficus indica*) ecotipo morado por tratamiento térmico , 2014.
- [19] QUIROZ TORRES, Z. B. Estabilidad de los extractos de antocianinas obtenidos a partir de los desechos del proceso de elaboración de jugo de Arándanos (*Vaccinium myrtillus* L.) y de las corontas de Maíz Morado (*Zea mays* L.), 2017.
- [20] OROSCO HUAYANA, YAVARÍ, Efecto de la temperatura en la cinética de degradación del ácido ascórbico en pulpa de tomate de árbol (*solanum betaceum*), 2017.

- [21] SÁNCHEZ-CHÁVEZ, William, et al. Cinética de degradación térmica de betacianinas, betaxantinas y vitamina C en una bebida a base de jugo de remolacha (*Beta vulgaris* L.) y miel de abeja. *Scientia Agropecuaria*, 2015, vol. 6, no 2, p. 111-118.
- [22] LUBY , J., BALLINGTON, J., DRAPER, A., & PLISKA , K. (1991). Blueberries and cranberries (*Vaccinium*). International Society for Horticultural Science, 391–456.
- [23] VANDER KLOET, S.. The genus *Vaccinium* in North America, 1988.
- [24] LOJÁN, L. El vertor de los andes Ecuatorianas , Realidades y Promesas. Ecuador: SOBOC, 2013
- [25] COBA SANTAMARÍA, Pablo, et al. Estudio etnobotánico del mortiño (*Vaccinium floribundum*) como alimento ancestral y potencial alimento funcional. *LA GRANJA. Revista de Ciencias de la Vida*, 2012, vol. 16, no 2.
- [26] RODRÍGUEZ, Roldán; FRANCISCO, Stalin. *Caracterización molecular, funcional y estudio del comportamiento post cosecha del mortiño (Vaccinium floribundum Kunth) de la comunidad de Quinticusig del cantón Sigchos de la provincia de Cotopaxi*. 2013. Tesis de Licenciatura. QUITO: 2013
- [27] JØRGENSEN, P. M., et al. A floristic analysis of the high Andes of Ecuador. *Biodiversity and conservation of Neotropical montane forests*, 1995, p. 221-237
- [28] LUTEYN, James L. Diversity, adaptation, and endemism in neotropical Ericaceae: biogeographical patterns in the Vaccinieae. *The Botanical Review*, 2002, vol. 68, no 1, p. 55-87.
- [29] TRUJILLO, Diana, et al. *Cultivo in vitro del mortiño (Vaccinium floribundum Kunth)*. 2008. Tesis de Licenciatura. Quito: USFQ, 2008.
- [30] MAGAP. Hoja tecnica del mortiño-blueberry. Quito - Ecuador,1988
- [31] LÓPEZ-VIDAÑA, Erick C., et al. Effect of temperature on antioxidant capacity during drying process of mortiño (*Vaccinium meridionale* Swartz). *International Journal of Food Properties*, 2017, vol. 20, no 2, p. 294-305
- [32] LLIMPE PEREZ, Peter. Estudio del contenido de antocianinas y capacidad antioxidante del fruto de macha macha (*Vaccinium floribundum kunth*) durante la maduraciòn. 2017.

- [33] AGUILAR, Z., PAMELA, H., & ULLOA., C. (2009). Plantas útiles de los páramos de Zuleta, Ecuador. Proyecto de manejo y aprovechamiento sustentable de alpacas en los páramos de Zuleta. Quito - Ecuador .
- [34] ESTRELLA, E. Etnohistoria de los Alimentos Aborígenes en el Ecuador. 1998.
- [35] SALAS VILLANO, Tania. Capacidad antioxidante y compuestos bioactivos de los frutos silvestres *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer (MACHAMACHA), *Monnina vargassi* Ferreyra (CONDORPAUSAN), *Vaccinium floribundum* Kunth (ALAYBILÍ) y *Rubus roseus* Poir (FRAMBUESA SILVESTRE), 2017 Andahuaylas.
- [36] SOTACURO DE LA CRUZ, R. Caracterización fisicoquímica y concentración de antocianinas en el fruto de lacca lacca (*Gáultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). Tesis, Universidad Nacional de Huancavelica, 2013.
- [37] SAGIN, Ferhan G.; SOZMEN, Eser Yildirim. Anti-inflammatory effects of dietary antioxidants. *Current Medicinal Chemistry-Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents*, 2004, vol. 3, no 1, p. 19-30.
- [38] WINKEL-SHIRLEY, B. (2001). Flavonoid Biosynthesis. A Colorful Model for Genetics, Biochemistry, Cell Biology, and Biotechnology. *Plant Physiology*, 126( 85-493).
- [39] MARTÍNEZ-FLÓREZ, S., et al. Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutr Hosp*, 2002, vol. 17, no 6, p. 271-278.
- [40] PALAZÓN, J. C.; CUSIDÓ, R. M.; MORALES, C. Metabolismo y significación biológica de los polifenoles del vino. *ACE: Revista de enología*, 2001, no 9, p. 1.
- [41] MÁRQUEZ MENDOZA, G. d.. Capacidad antioxidante y caracterización estructural de las antocianinas de los frutos rojos de *Prunus domestica* L., *Ficus carica* L. y *Vitis vinifera* L. c.v. "red globe" cultivados en Perú, 2011. Tesis de Magísteria , Universidad Nacional Mayor De San Marcos, Facultad De Farmacia Y Bioquímica, Peru-Lima.
- [42] SANTACRUZ CIFUENTES, Liliana Andrea, et al. *Análisis químico de antocianinas en frutos silvestres colombianos*. 2011. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia.
- [43] FREDES, C. Antioxidantes en berries nativos chilenos, 2009.
- [44] FENNEMA OWEN, R. Química de los Alimentos. 2000. (2 ed.). Zaragoza: Acribia S.A.

- [45] GAUCHE, Cony; MALAGOLI, Elisa da Silva; BORDIGNON LUIZ, Marilde Terezinha. Effect of pH on the copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts with organic acids. *Scientia Agricola*, 2010, vol. 67, no 1, p. 41-46.
- [46] DELGADO-VARGAS, Francisco; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2000, vol. 40, no 3, p. 173-289
- [47] CEVALLOS-CASALS, B. A., & CISNEROS-ZEVALLOS, L. (2004). Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants (Vol. 96).
- [48] FRANCIS, F. J. (1982). Analysis of anthocyanins. Iri: Anthocyanins of food colors. MARKAKIS: Academic Pres.
- [49] WONG, D. W. (1994). Química de los alimentos: mecanismos y teoría.
- [50] DERGAL, Salvador Badui; RODRIGUEZ, Héctor Bourges; MORALES, Antonio Anzaldúa. *Química de los alimentos*. Alhambra, 1981.
- [51] CASTAÑEDA-OVANDO, Araceli, et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food chemistry*, 2009, vol. 113, no 4, p. 859-871.
- [52] ZAPATA, Luz. *Obtención de extracto de antocianinas a partir de arándanos para ser utilizado como antioxidante y colorante en la industria alimentaria*. 2014. Tesis Doctoral.
- [53] LALEH, G. H., et al. The effect of light, temperature, pH and species on stability of anthocyanin pigments in four Berberis species. *Pakistan Journal of Nutrition*, 2006, vol. 5, no 1, p. 90-92.
- [54] AGUILERA-OTÍZ, Miguel, et al. Propiedades funcionales de las antocianinas. *Biotecnia*, 2011, vol. 13, no 2, p. 16-22.
- [55] KECHINSKI, Carolina Pereira, et al. Degradation kinetics of anthocyanin in blueberry juice during thermal treatment. *Journal of food science*, 2010, vol. 75, no 2, p. C173-C176.
- [56] WANG, Wei-Dong; XU, Shi-Ying. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. *Journal of food engineering*, 2007, vol. 82, no 3, p. 271-275.
- [57] KOPJAR, Mirela, et al. Strawberry jams: influence of different pectins on colour and textural properties. *Czech Journal of Food Sciences*, 2009, vol. 27, no 1, p. 20-28.

- [58] REIN, M. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins, 2005.
- [59] MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. Academic Press, 1982.
- [60] MARTÍNEZ-NAVARRETE, Nuria; VIDAL, M. del Mar Camacho; LAHUERTA, Juan José Martínez. Los compuestos bioactivos de las frutas y sus efectos en la salud. *Actividad dietética*, 2008, vol. 12, no 2, p. 64-68.
- [61] VASCO, Catalina, et al. Chemical composition and phenolic compound profile of mortiño (*Vaccinium floribundum* Kunth). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, vol. 57, no 18, p. 8274-8281
- [62] MIYAZAWA, Teruo, et al. Direct intestinal absorption of red fruit anthocyanins, cyanidin-3-glucoside and cyanidin-3, 5-diglucoside, into rats and humans. *Journal of agricultural and food chemistry*, 1999, vol. 47, no 3, p. 1083-1091.
- [63] GHISELLI, A. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 1998. Vol. 46, págs. 361-36
- [64] ADAMS, J.(1973) Thermal degradation of anthocyanins with particular reference to the 3-glycosides of cyanidine. I. In acidified aqueous solution at 100 °C. *Journal of Science and Food Agriculture*, 24, 747-750.
- [65] WROLSTAD, R., Durst, R., & Lee, J. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends in Food Science & Technology*, 16, 423-428.
- [66] MALACRIDA, C. R, & Motta, S. Compostos fenólicos totais e antocianinas em suco de uva 2005 *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 25, 659-664.
- [67] ARCE SAAVEDRA, Thony, et al. Cinética de degradación de la antocianina y estudio reológico de jugo concentrado de uva Isabella (*Vitis labrusca*). 2016.
- [68] SARNI-MANCHADO, P., et al. Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments. *Journal of Food Science*, 1996, vol. 61, no 5, p. 938-941.
- [69] GABAS, Ana Lúcia; TELIS-ROMERO, Javier; MENEGALLI, Florencia Cecilia. Cinética de degradação do ácido ascórbico em ameixas liofilizadas. *Food Science and Technology (Campinas)*, 2003, p. 66-70.
- [70] AMSTALDEN, Leonardo Cesar, et al. Estudo sobre a ação de pectinesterase em suco de laranja. 1992.

- [71] WROLSTAD, R. E.; FRANCIS, F.; LAURO, G. Natural food colorants. *Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York*, 2000, vol. 237.
- [72] FAN, Gongjian, et al. Composition and colour stability of anthocyanins extracted from fermented purple sweet potato culture. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, vol. 41, no 8, p. 1412-1416.
- [73] RODRIGUEZ-SAONA, Luis E.; WROLSTAD, Ronald E. Extraction, isolation, and purification of anthocyanins. *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001, no 1, p. F1. 1.1-F1. 1.11.
- [74] RAFAEL SÁNCHEZ, Emerita. Extracción y cuantificación de antocianinas de maíz morado (*Zea mays L.*) utilizando dos solventes a diferentes temperaturas y tiempos de extracción.
- [75] IBARZ, Albert; RIBAS, Alberto Ibarz. *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Mundi-Prensa Libros, 2005.
- [76] GEANKOPLIS, C. J. Procesos de transporte y operaciones unitarias. CECSA. *México, DF*, 1999.
- [77] DEL VALLE LEGUIZAMÓN, Graciela; GONZÁLEZ LEÓN, Alberto; BÁEZ SAÑUDO, Reginaldo. Antocianinas en uva (*Vitis vinifera L.*) y su relación con el color. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 2005, vol. 28, no 4.
- [78] IBARZ, Albert; BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. *Unit operations in food engineering*. CRC press, 2002.
- [79] MEDINA, REGALADO, Gina. Extracción de la colorante antocianina a partir del maíz morado y su aplicación en la industria alimentaria, 2012. Tesis, Huacho-Perú. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión. 67 p.
- [80] ULLAURI, Patricia Gabriela. *Transporte de masa en extracción fase sólido-líquido*. Revista ReCiTeIA, 2010.
- [81] BURNS, Mark A., et al. An integrated nanoliter DNA analysis device. *Science*, 1998, vol. 282, no 5388, p. 484-487.
- [82] LABUZA, Theodore P. Application of chemical kinetics to deterioration of foods. 1984.
- [83] CASP VANACLOCHA, Ana. Procesos de conservación de alimentos. Mundi-Prensa,, 1998.

- [84] AVERY, Harold Eric. *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Reverté, 1982.
- [85] TOLEDO, Romeo T.; SINGH, Rakesh K.; KONG, Fanbin. *Fundamentals of food process engineering*. New York, NY: Springer, 2007.
- [86] KILCAST, David; SUBRAMANIAM, Persis (ed.). *Food and beverage stability and shelf life*. Elsevier, 2011.
- [87] SONGNIAN, Guo, et al. Stability of anthocyanin in pomegranate juice and its degradation kinetics. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, vol. 2008, no 3.
- [88] HENRÍQUEZ, Carolina, et al. Kinetic modeling of phenolic compound degradation during drum-drying of apple peel by-products. *Journal of Food Engineering*, 2014, vol. 143, p. 146-153.
- [89] MOLDOVAN, Bianca, et al. Degradation kinetics of anthocyanins from European cranberrybush (*Viburnum opulus* L.) fruit extracts. Effects of temperature, pH and storage solvent. *Molecules*, 2012, vol. 17, no 10, p. 11655-11666.
- [90] SZAJDEK, Agnieszka; BOROWSKA, E. J. Bioactive compounds and health-promoting properties of berry fruits: a review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2008, vol. 63, no 4, p. 147-156.
- [91] ARONI HUAMANÍ, Jimmy. Evaluación de la estabilidad de antocianinas presentes en los frutos de hesperomeles *escalloniifolia* schldl (capucha), *berberis cummutata* eichler (huancachu), *berberis humbertiana* jf macbr (cheqche) Y *vaccinium floribundum* kunth (alaybilí) frente al ph y temperatura. 2013.
- [92] TIMBERLAKE, Colin F. Anthocyanins—occurrence, extraction and chemistry. *Food Chemistry*, 1980, vol. 5, no 1, p. 69-80.
- [93] LEWIS, Michael John. *Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*. Acribia,, 1993.
- [94] BARRAGÁN CONDORI, Melquiades, et al. Antocianinas, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante del mio-mio (*Coriaria ruscifolia* L). *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 2018, vol. 20, no 4, p. 419-428.
- [95] DELGADO-VARGAS, Francisco; JIMÉNEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis,

- processing, and stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2000, vol. 40, no 3, p. 173-289.
- [96] GIUSTI, M. Mónica; WROLSTAD, Ronald E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. *Current protocols in food analytical chemistry*, 2001, no 1, p. F1. 2.1-F1. 2.13.
- [97] HURTADO, Nelson H.; PÉREZ, Milena. Identificación, estabilidad y actividad antioxidante de las antocianinas aisladas de la cáscara del fruto de capulí (*Prunus serotina* spp capuli (Cav) Mc. Vaug Cav). *Información tecnológica*, 2014, vol. 25, no 4, p. 131-140.
- [98] KIRCA, Ayşegül; ÖZKAN, Mehmet; CEMEROGLU, Bekir. Stability of black carrot anthocyanins in various fruit juices and nectars. *Food Chemistry*, 2006, vol. 97, no 4, p. 598-605.
- [99] <https://botany.cz/cs/gaultheria-glomerata/>
- [100] SU, Min-Sheng; CHIEN, Po-Jung. Antioxidant activity, anthocyanins, and phenolics of rabbiteye blueberry (*Vaccinium ashei*) fluid products as affected by fermentation. *Food Chemistry*, 2007, vol. 104, no 1, p. 182-187.
- [101] GUTIERREZ, Pulido. Humberto y DE LA VARA Salazar, Román. *Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición. Editorial MC Graw Hill. México*, 2008.
- [102] DANIŞMAN, Gülşan; ARSLAN, Esra; TOKLUCU, Ayşegül Kirca. Kinetic Analysis of Anthocyanin Degradation and Polymeric Colour Formation in Grape Juice during Heating. *Czech Journal of Food Science*, 2015, vol. 33, no 2.
- [103] SIVINCHA GUEVARA Fred Oscar. Cinética y simulación del deterioro del aceite crudo de palma (*elaeis guineensis*) en la planta extractora industria del shanusi S.A. Tesis para optar el título de Ingeniería Industrias Alimentarias 2013-Tingo mario.
- [104] CENTENO, M. Extracción, estabilización y evaluaciones analíticas del carmín. *Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada. Instituto Politécnico Nacional. México DF*, 2003
- [105] RAFAEL SÁNCHEZ, Emerita. Extracción y cuantificación de antocianinas de maíz morado (*Zea mays* L.) utilizando dos solventes a diferentes temperaturas y tiempos de extracción, 2017.



## ANEXO

**Anexo I. Resultados de absorbancia en la determinación de antocianinas en extractos de alaybilí.****Tabla 19.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 60 °C

| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1,0          |                 | pH 4,5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0             | 0,2777 ± 0,0025 | 0,0137 ± 0,0006 | 0,0647 ± 0,0023 | 0,0117 ± 0,0021 |
| 4             | 0,2730 ± 0,0020 | 0,0143 ± 0,0015 | 0,0687 ± 0,0015 | 0,0073 ± 0,0015 |
| 8             | 0,2643 ± 0,0021 | 0,0130 ± 0,0010 | 0,0610 ± 0,0012 | 0,0037 ± 0,0023 |
| 12            | 0,2537 ± 0,0032 | 0,0123 ± 0,0015 | 0,0610 ± 0,0026 | 0,0077 ± 0,0006 |
| 16            | 0,2453 ± 0,0015 | 0,0100 ± 0,0010 | 0,0557 ± 0,0015 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 20            | 0,2397 ± 0,0012 | 0,0093 ± 0,0015 | 0,0537 ± 0,0012 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 24            | 0,2293 ± 0,0021 | 0,0077 ± 0,0015 | 0,0487 ± 0,0015 | 0,0047 ± 0,0015 |
| 28            | 0,2197 ± 0,0012 | 0,0070 ± 0,0010 | 0,0457 ± 0,0015 | 0,0057 ± 0,0025 |
| 32            | 0,2123 ± 0,0006 | 0,0060 ± 0,0020 | 0,0437 ± 0,0021 | 0,0067 ± 0,0015 |
| 36            | 0,2033 ± 0,0006 | 0,0060 ± 0,0000 | 0,0353 ± 0,0015 | 0,0040 ± 0,0000 |
| 40            | 0,1950 ± 0,0010 | 0,0043 ± 0,0025 | 0,0310 ± 0,0020 | 0,0030 ± 0,0010 |

**Tabla 20.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 50 °C

| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1,0          |                 | pH 4,5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0             | 0,2777 ± 0,0025 | 0,0137 ± 0,0006 | 0,0647 ± 0,0023 | 0,0117 ± 0,0021 |
| 8             | 0,2723 ± 0,0021 | 0,0153 ± 0,0015 | 0,0633 ± 0,0015 | 0,0090 ± 0,0010 |
| 16            | 0,2597 ± 0,0021 | 0,0157 ± 0,0015 | 0,0467 ± 0,0010 | 0,0093 ± 0,0006 |
| 24            | 0,2470 ± 0,0046 | 0,0140 ± 0,0020 | 0,0467 ± 0,0006 | 0,0060 ± 0,0044 |
| 32            | 0,2347 ± 0,0021 | 0,0137 ± 0,0035 | 0,0397 ± 0,0025 | 0,0067 ± 0,0015 |
| 40            | 0,2253 ± 0,0015 | 0,0130 ± 0,0020 | 0,0330 ± 0,0010 | 0,0037 ± 0,0006 |
| 48            | 0,2153 ± 0,0015 | 0,0127 ± 0,0015 | 0,0267 ± 0,0006 | 0,0020 ± 0,0010 |
| 56            | 0,2050 ± 0,0036 | 0,0120 ± 0,0010 | 0,0240 ± 0,0010 | 0,0047 ± 0,0031 |
| 64            | 0,1923 ± 0,0029 | 0,0063 ± 0,0047 | 0,0220 ± 0,0010 | 0,0070 ± 0,0017 |
| 72            | 0,1877 ± 0,0025 | 0,0063 ± 0,0023 | 0,0197 ± 0,0006 | 0,0063 ± 0,0031 |
| 80            | 0,1793 ± 0,0021 | 0,0063 ± 0,0015 | 0,0150 ± 0,0020 | 0,0053 ± 0,0006 |

**Tabla 21.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 40 °C

| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1.0          |                 | pH 4.5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0             | 0,2777 ± 0,0025 | 0,0137 ± 0,0006 | 0,0647 ± 0,0023 | 0,0117 ± 0,0021 |
| 12            | 0,2700 ± 0,0010 | 0,0120 ± 0,0010 | 0,0597 ± 0,0015 | 0,0100 ± 0,0010 |
| 24            | 0,2633 ± 0,0025 | 0,0103 ± 0,0006 | 0,0540 ± 0,0025 | 0,0077 ± 0,0015 |
| 36            | 0,2547 ± 0,0035 | 0,0090 ± 0,0010 | 0,0540 ± 0,0020 | 0,0073 ± 0,0021 |
| 48            | 0,2440 ± 0,0020 | 0,0090 ± 0,0017 | 0,0493 ± 0,0015 | 0,0067 ± 0,0032 |
| 60            | 0,2363 ± 0,0006 | 0,0073 ± 0,0029 | 0,0467 ± 0,0015 | 0,0077 ± 0,0015 |
| 72            | 0,2290 ± 0,0010 | 0,0070 ± 0,0010 | 0,0463 ± 0,0006 | 0,0073 ± 0,0006 |
| 84            | 0,2220 ± 0,0026 | 0,0070 ± 0,0010 | 0,0413 ± 0,0021 | 0,0080 ± 0,0010 |
| 96            | 0,2177 ± 0,0021 | 0,0067 ± 0,0025 | 0,0400 ± 0,0010 | 0,0040 ± 0,0026 |
| 108           | 0,2107 ± 0,0021 | 0,0047 ± 0,0006 | 0,0367 ± 0,0012 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 120           | 0,2043 ± 0,0021 | 0,0047 ± 0,0015 | 0,0323 ± 0,0025 | 0,0030 ± 0,0010 |

**Tabla 22.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de alaybilí de 30 °C.

| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1,0          |                 | pH 4,5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 1             | 0,2777 ± 0,0025 | 0,0137 ± 0,0006 | 0,0647 ± 0,0023 | 0,0117 ± 0,0021 |
| 24            | 0,2717 ± 0,0015 | 0,0133 ± 0,0015 | 0,0610 ± 0,0010 | 0,0097 ± 0,0006 |
| 48            | 0,2677 ± 0,0015 | 0,0147 ± 0,0040 | 0,0590 ± 0,0021 | 0,0083 ± 0,0012 |
| 72            | 0,2627 ± 0,0015 | 0,0127 ± 0,0015 | 0,0590 ± 0,0010 | 0,0080 ± 0,0010 |
| 96            | 0,2557 ± 0,0006 | 0,0117 ± 0,0012 | 0,0560 ± 0,0000 | 0,0063 ± 0,0006 |
| 120           | 0,2460 ± 0,0010 | 0,0110 ± 0,0010 | 0,0470 ± 0,0010 | 0,0050 ± 0,0010 |
| 144           | 0,2387 ± 0,0015 | 0,0107 ± 0,0025 | 0,0423 ± 0,0006 | 0,0040 ± 0,0017 |
| 168           | 0,2320 ± 0,0010 | 0,0103 ± 0,0006 | 0,0390 ± 0,0010 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 192           | 0,2257 ± 0,0021 | 0,0097 ± 0,0006 | 0,0363 ± 0,0006 | 0,0040 ± 0,0010 |
| 216           | 0,2177 ± 0,0015 | 0,0093 ± 0,0012 | 0,0303 ± 0,0015 | 0,0033 ± 0,0006 |
| 240           | 0,2097 ± 0,0084 | 0,0093 ± 0,0006 | 0,0267 ± 0,0015 | 0,0030 ± 0,0010 |

**Resultados de absorbancia en la determinación de antocianinas en extractos de macha macha**

**Tabla 23.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 60 °C.

| Tiempo (h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|            | pH 1,0          |                 | pH 4,5          |                 |
|            | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0          | 0,3837 ± 0,0050 | 0,0133 ± 0,0032 | 0,0627 ± 0,0021 | 0,0120 ± 0,0020 |
| 4          | 0,3460 ± 0,0026 | 0,0123 ± 0,0006 | 0,0490 ± 0,0075 | 0,0143 ± 0,0040 |
| 8          | 0,3123 ± 0,0025 | 0,0070 ± 0,0026 | 0,0393 ± 0,0015 | 0,0073 ± 0,0110 |
| 12         | 0,2913 ± 0,0035 | 0,0083 ± 0,0070 | 0,0307 ± 0,0021 | 0,0020 ± 0,0010 |
| 16         | 0,2683 ± 0,0042 | 0,0087 ± 0,0040 | 0,0243 ± 0,0074 | 0,0027 ± 0,0015 |
| 20         | 0,2530 ± 0,0046 | 0,0053 ± 0,0051 | 0,0217 ± 0,0076 | 0,0030 ± 0,0026 |
| 24         | 0,2273 ± 0,0021 | 0,0040 ± 0,0036 | 0,0143 ± 0,0025 | 0,0030 ± 0,0026 |
| 28         | 0,2140 ± 0,0036 | 0,0057 ± 0,0064 | 0,0163 ± 0,0023 | 0,0050 ± 0,0036 |
| 32         | 0,1933 ± 0,0025 | 0,0053 ± 0,0021 | 0,0193 ± 0,0015 | 0,0013 ± 0,0021 |
| 36         | 0,1753 ± 0,0015 | 0,0037 ± 0,0038 | 0,0217 ± 0,0015 | 0,0040 ± 0,0010 |
| 40         | 0,1753 ± 0,0045 | 0,0040 ± 0,0036 | 0,0167 ± 0,0021 | 0,0063 ± 0,0031 |

**Tabla 24.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 50 °C.

| Tiempo (h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|            | pH 1,0          |                 | pH 1,0          |                 |
|            | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0          | 0,3837 ± 0,0031 | 0,0133 ± 0,0032 | 0,0627 ± 0,0021 | 0,0120 ± 0,0020 |
| 8          | 0,3703 ± 0,0049 | 0,0130 ± 0,0053 | 0,0610 ± 0,0064 | 0,0120 ± 0,0040 |
| 16         | 0,3410 ± 0,0023 | 0,0087 ± 0,0049 | 0,0515 ± 0,0032 | 0,0093 ± 0,0023 |
| 24         | 0,3313 ± 0,0041 | 0,0097 ± 0,0021 | 0,0514 ± 0,0074 | 0,0043 ± 0,0032 |
| 32         | 0,3210 ± 0,0036 | 0,0093 ± 0,0050 | 0,0485 ± 0,0045 | 0,0023 ± 0,0020 |
| 40         | 0,3040 ± 0,0045 | 0,0117 ± 0,0107 | 0,0412 ± 0,0025 | 0,0023 ± 0,0015 |
| 48         | 0,2910 ± 0,0020 | 0,0107 ± 0,0012 | 0,0430 ± 0,0055 | 0,0020 ± 0,0010 |
| 56         | 0,2766 ± 0,0051 | 0,0180 ± 0,0066 | 0,0397 ± 0,0026 | 0,0027 ± 0,0021 |
| 64         | 0,2540 ± 0,0091 | 0,0067 ± 0,0021 | 0,0400 ± 0,0015 | 0,0073 ± 0,0006 |
| 72         | 0,2366 ± 0,0025 | 0,0090 ± 0,0010 | 0,0433 ± 0,0017 | 0,0043 ± 0,0021 |
| 80         | 0,2266 ± 0,0040 | 0,0030 ± 0,0010 | 0,0440 ± 0,0030 | 0,0037 ± 0,0006 |

**Tabla 25.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 40 °C.

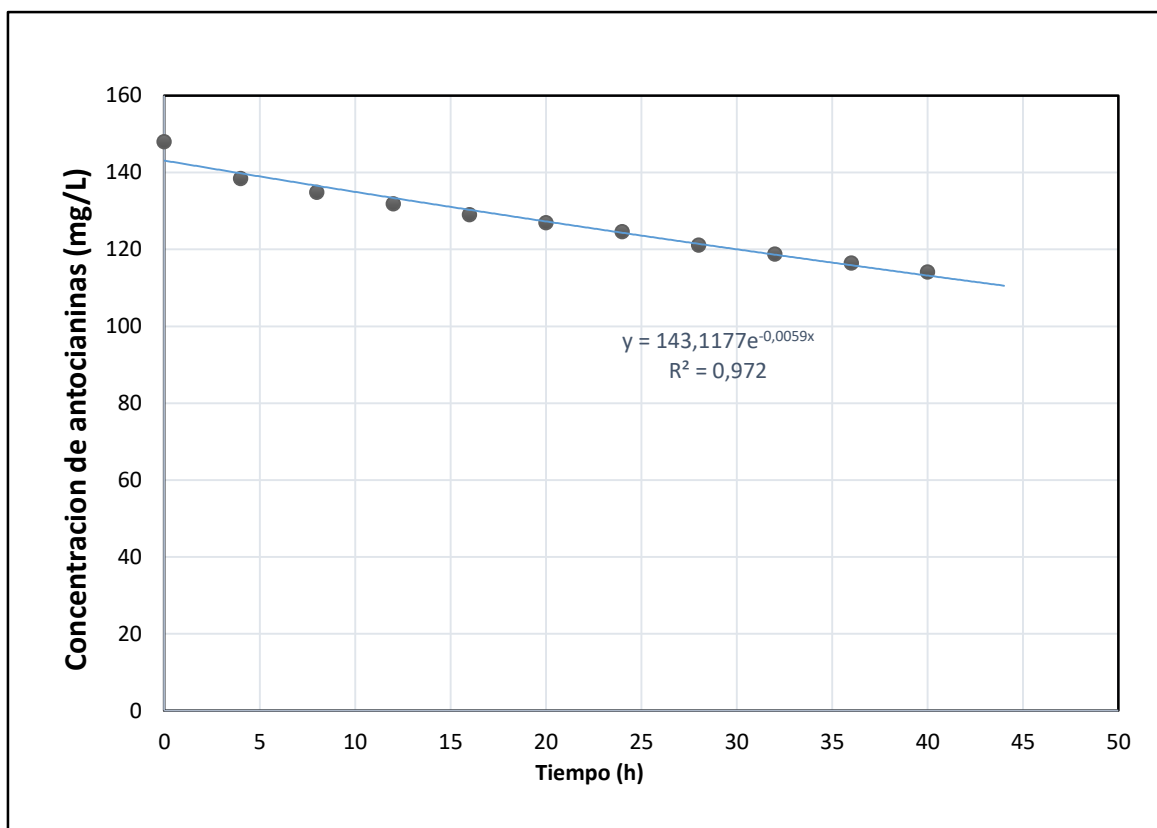
| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1,0          |                 | pH 4,5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0             | 0,3837 ± 0,0050 | 0,0133 ± 0,0032 | 0,0627 ± 0,0021 | 0,0120 ± 0,0020 |
| 12            | 0,3550 ± 0,0053 | 0,0060 ± 0,0026 | 0,0533 ± 0,0031 | 0,0097 ± 0,0006 |
| 24            | 0,3333 ± 0,0072 | 0,0063 ± 0,0038 | 0,0463 ± 0,0015 | 0,0083 ± 0,0012 |
| 36            | 0,3117 ± 0,0015 | 0,0067 ± 0,0040 | 0,0383 ± 0,0015 | 0,0073 ± 0,0015 |
| 48            | 0,3003 ± 0,0025 | 0,0067 ± 0,0025 | 0,0363 ± 0,0015 | 0,0060 ± 0,0006 |
| 60            | 0,2753 ± 0,0038 | 0,0033 ± 0,0023 | 0,0317 ± 0,0015 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 72            | 0,2643 ± 0,0021 | 0,0037 ± 0,0046 | 0,0287 ± 0,0035 | 0,0037 ± 0,0015 |
| 84            | 0,2520 ± 0,0026 | 0,0070 ± 0,0017 | 0,0250 ± 0,0050 | 0,0043 ± 0,0006 |
| 96            | 0,2233 ± 0,0025 | 0,0057 ± 0,0025 | 0,0203 ± 0,0015 | 0,0073 ± 0,0015 |
| 108           | 0,2080 ± 0,0031 | 0,0053 ± 0,0032 | 0,0170 ± 0,0026 | 0,0040 ± 0,0010 |
| 120           | 0,2080 ± 0,0030 | 0,0050 ± 0,0010 | 0,0140 ± 0,0010 | 0,0040 ± 0,0010 |

**Tabla 26.** Promedio de las absorbancias obtenidas en la determinación de antocianinas en el extracto de macha macha de 30°C.

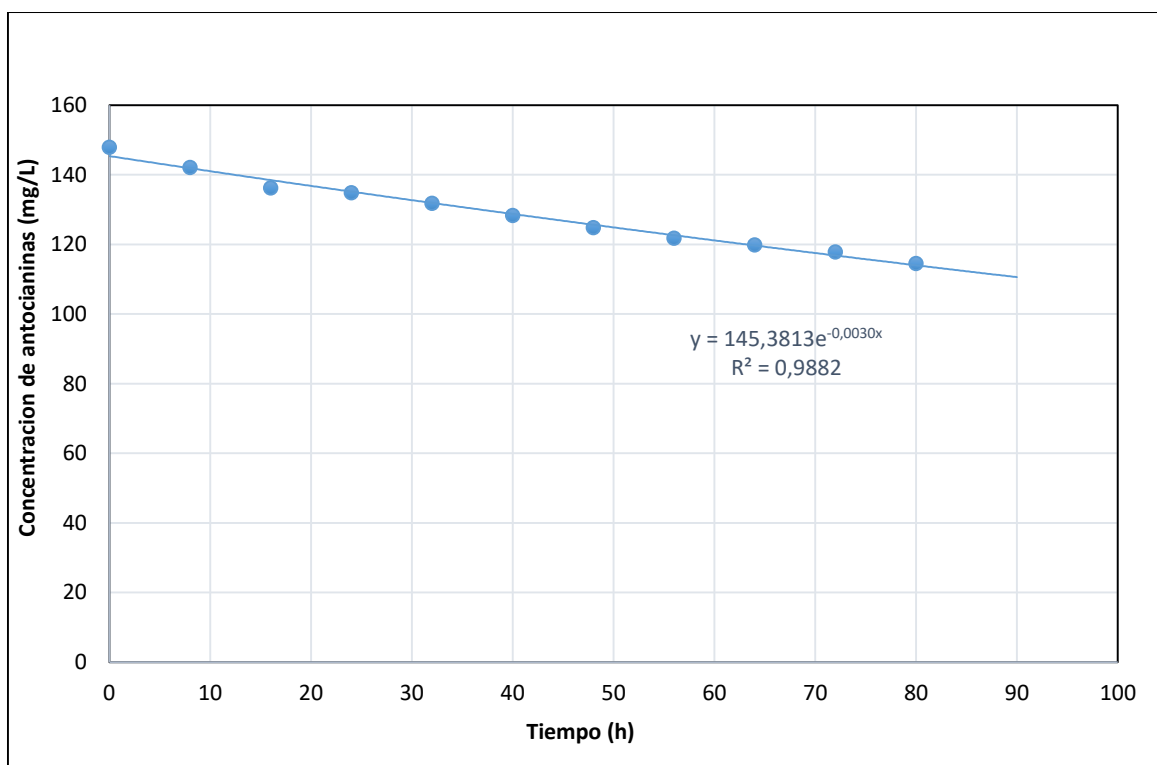
| Tiempo<br>(h) | Absorbancias    |                 |                 |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | pH 1.0          |                 | pH 4.5          |                 |
|               | 520 nm          | 700 nm          | 520 nm          | 700 nm          |
| 0             | 0,3830 ± 0,0040 | 0,0133 ± 0,0032 | 0,0627 ± 0,0021 | 0,0120 ± 0,0020 |
| 24            | 0,3573 ± 0,0080 | 0,0120 ± 0,0026 | 0,0563 ± 0,0015 | 0,0110 ± 0,0010 |
| 48            | 0,3370 ± 0,0079 | 0,0107 ± 0,0015 | 0,0460 ± 0,0010 | 0,0093 ± 0,0006 |
| 72            | 0,3170 ± 0,0147 | 0,0097 ± 0,0015 | 0,0417 ± 0,0015 | 0,0080 ± 0,0010 |
| 96            | 0,3073 ± 0,0021 | 0,0073 ± 0,0012 | 0,0413 ± 0,0015 | 0,0067 ± 0,0029 |
| 120           | 0,2873 ± 0,0012 | 0,0053 ± 0,0031 | 0,0380 ± 0,0010 | 0,0077 ± 0,0012 |
| 144           | 0,2817 ± 0,0025 | 0,0047 ± 0,0040 | 0,0370 ± 0,0010 | 0,0047 ± 0,0040 |
| 168           | 0,2717 ± 0,0031 | 0,0087 ± 0,0015 | 0,0330 ± 0,0020 | 0,0053 ± 0,0015 |
| 192           | 0,2550 ± 0,0015 | 0,0057 ± 0,0032 | 0,0310 ± 0,0010 | 0,0087 ± 0,0015 |
| 216           | 0,2447 ± 0,0010 | 0,0067 ± 0,0042 | 0,0280 ± 0,0010 | 0,0053 ± 0,0038 |
| 240           | 0,2447 ± 0,0021 | 0,0037 ± 0,0025 | 0,0273 ± 0,0023 | 0,0023 ± 0,0015 |

## Anexo II. Degradación de las antocianinas a diferentes tratamientos

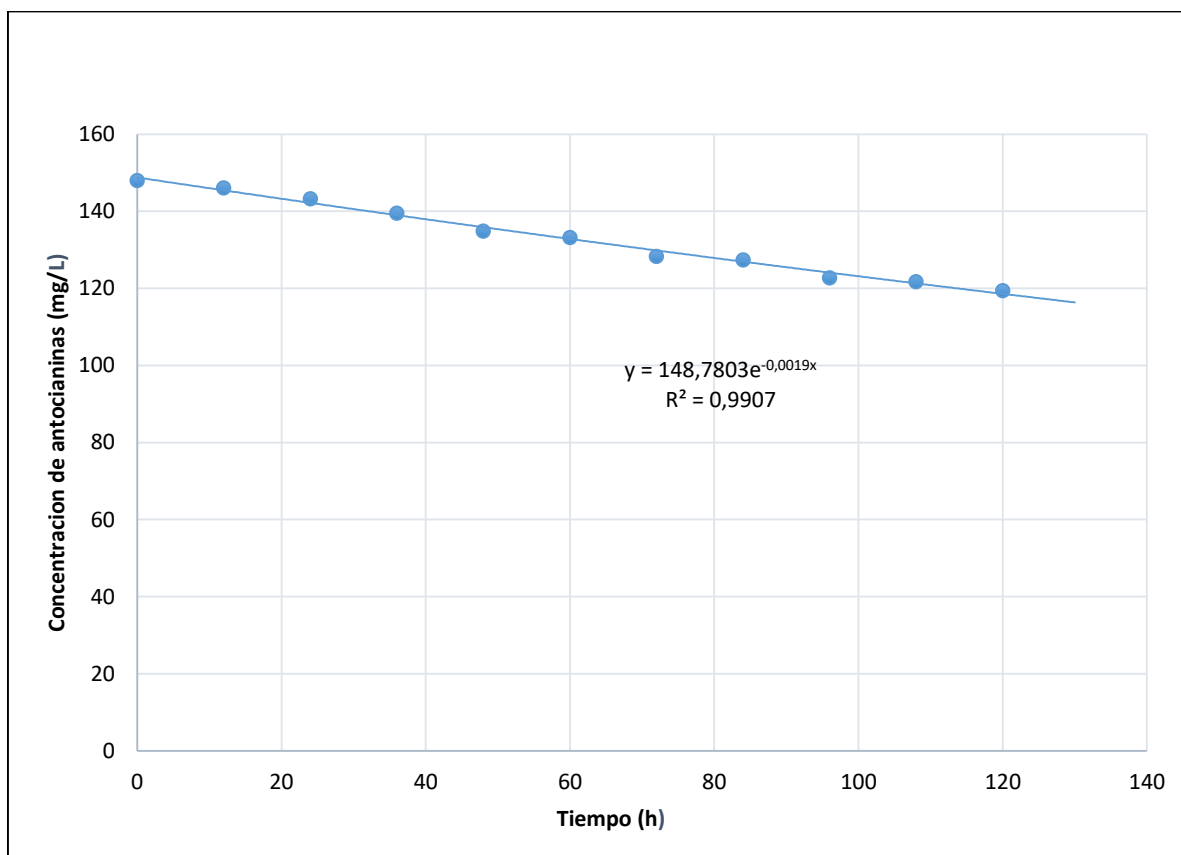
Las figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 y 22 muestran la concentración de antocianinas a través del tiempo en diferentes tratamientos de extracto de alaybilí y macha macha. Los gráficos que presentan tienen una tendencia exponencial fueron ajustados mediante regresión lineal simple, obteniéndose  $R^2$ , coeficiente de determinación. Se observa que a mayor temperatura mayor degradación de las antocianinas.



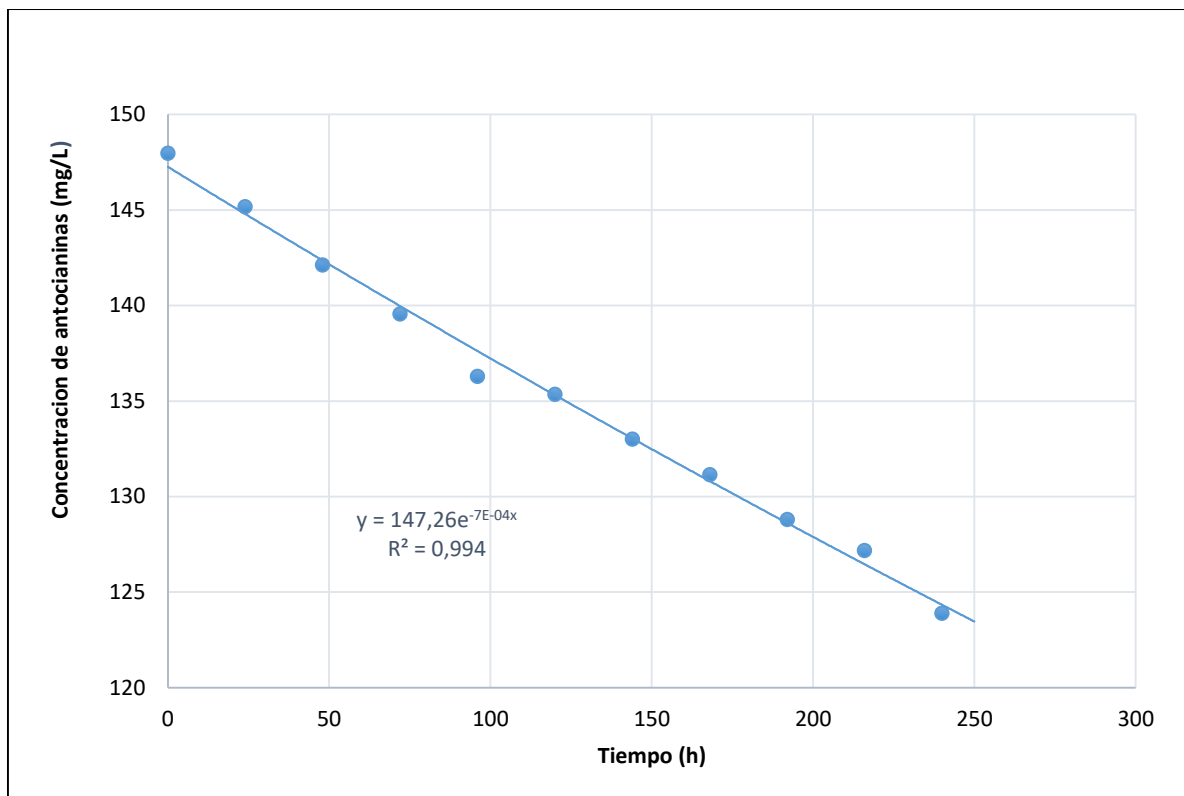
**Figura 15.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 60 °C en extracto de alaybilí.



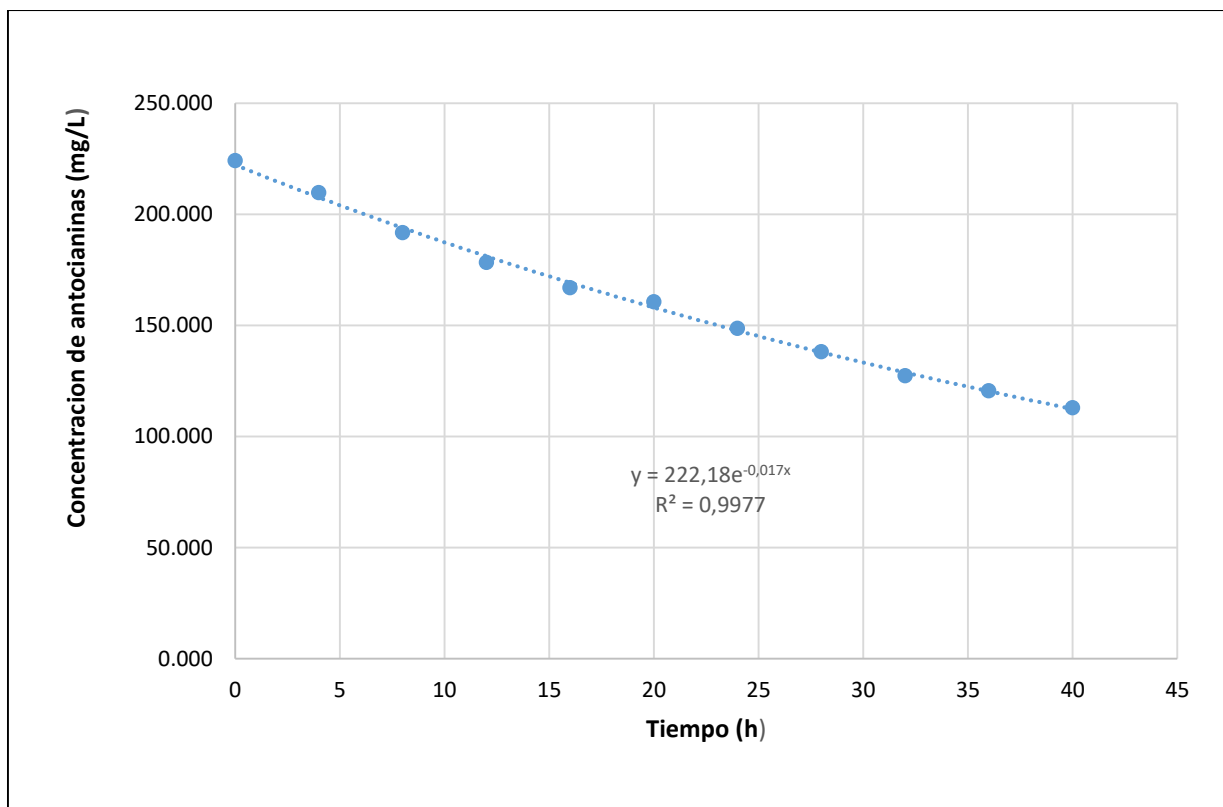
**Figura 16.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 50 °C en extracto de alaybilí.



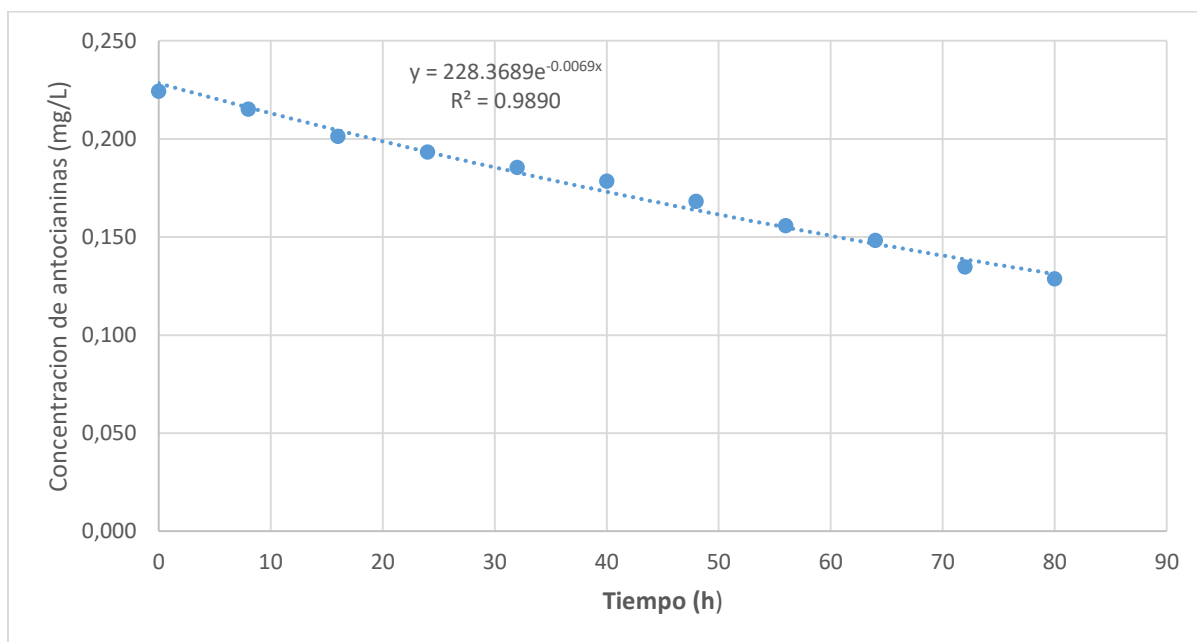
**Figura 17.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 40 °C de extracto de alaybilí.



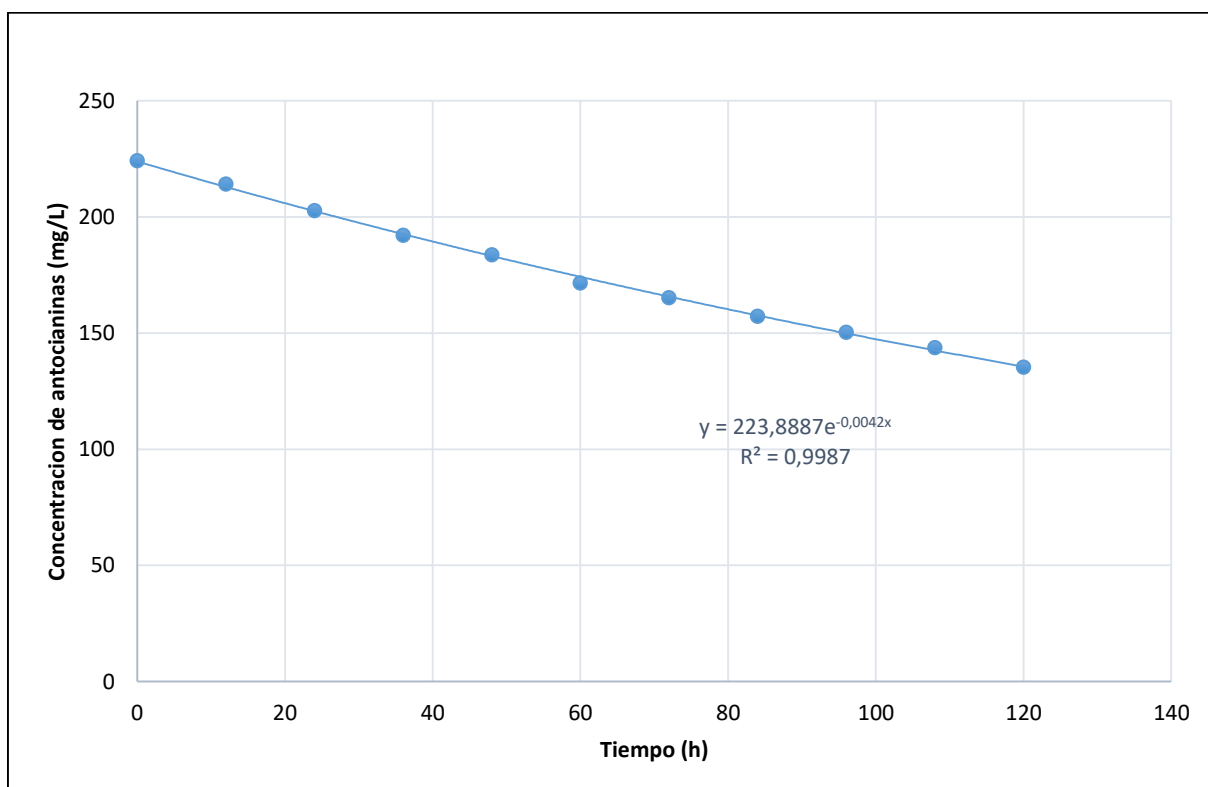
**Figura 18.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 30 °C de extracto de alaybilí.



**Figura 19.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 60 °C de extracto de macha macha.

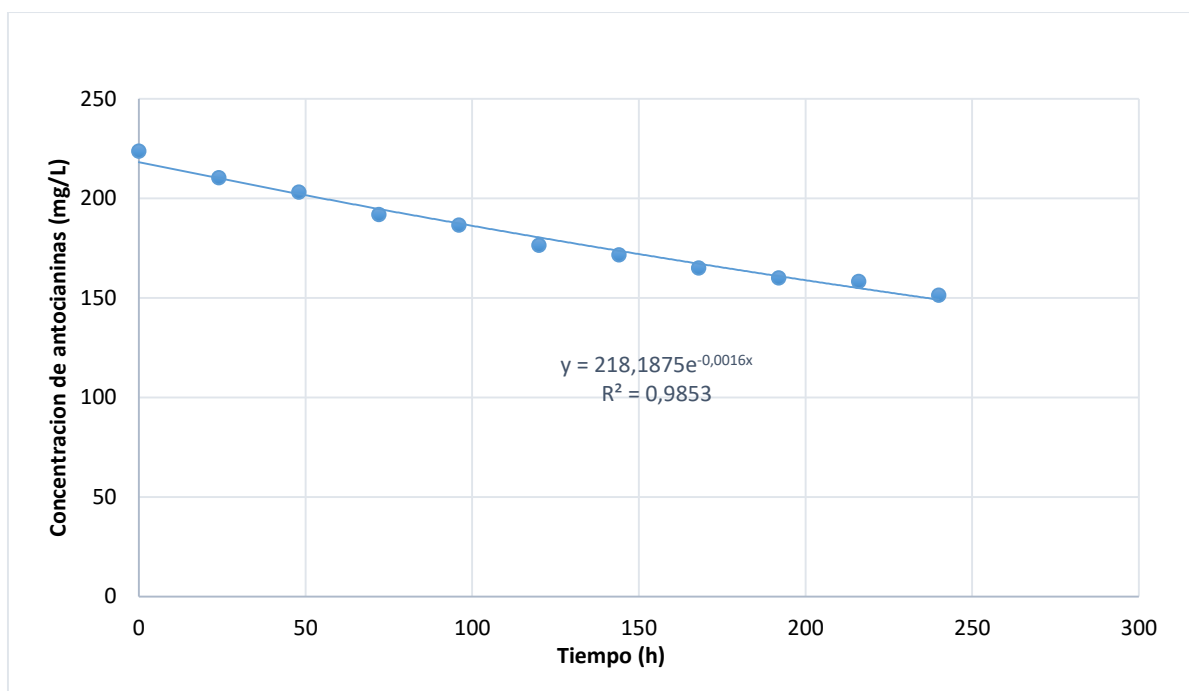


**Figura 20.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 50 °C de extracto de macha macha



**Figura 21.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 40 °C de extracto de macha macha.





**Figura 22.** Concentración de antocianinas (mg/L) respecto al tiempo de tratamiento a 30 °C de extracto de macha macha

### Anexo III. Resultados de análisis estadístico

**Tabla 27.** Prueba de múltiples rangos para constante de velocidad por temperatura del extracto de alaybilí

#### Análisis de la varianza

| Variable | N  | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> Aj | CV        |
|----------|----|----------------|-------------------|-----------|
| k        | 12 | 0,9909485      | 0,9875541         | 7,7499068 |

#### Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

| F.V.        | SC        | gl | CM        | F           | p-valor |
|-------------|-----------|----|-----------|-------------|---------|
| Modelo.     | 0,0000428 | 3  | 0,0000143 | 291,9422169 | <0,0001 |
| temperatura | 0,0000428 | 3  | 0,0000143 | 291,9422169 | <0,0001 |
| Error       | 0,0000004 | 8  | 4,884E-08 |             |         |
| Total       | 0,0000432 | 11 |           |             |         |

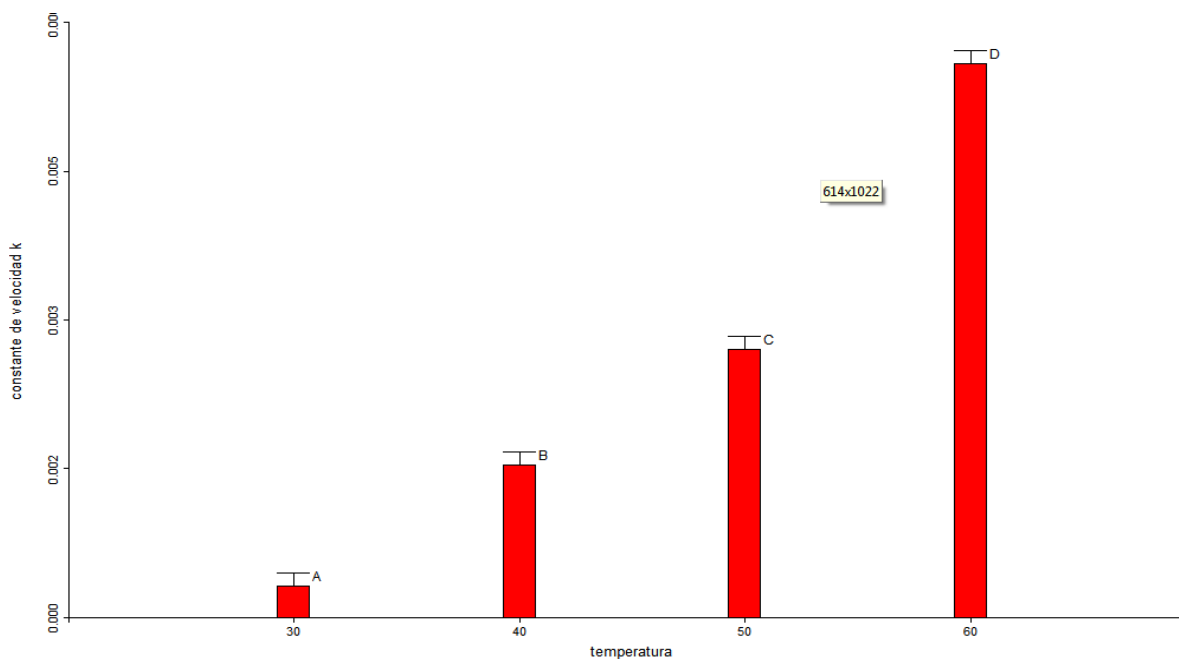
#### Test:LSD Fisher Alfa=0.05 DMS=0.00042

Error: 0,0000 gl: 8

| temperatura | Medias    | n | E.E.      |   |
|-------------|-----------|---|-----------|---|
| 30          | 0,0007033 | 3 | 0,0001276 | A |
| 40          | 0,0018900 | 3 | 0,0001276 | B |
| 50          | 0,0030133 | 3 | 0,0001276 | C |
| 60          | 0,0058000 | 3 | 0,0001276 | D |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0.05$ )

Medias y 95.0% de Fisher LDS



**Figura 23.** Gráfico de medias de extracto de alaybilí

**Tabla 28.** Prueba de múltiples rangos para constante de velocidad por temperatura del extracto de macha macha

**Análisis de la varianza**

| Variable                 | N  | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> Aj | CV       |
|--------------------------|----|----------------|-------------------|----------|
| constante de velocidad k | 12 | 0.992912       | 0.990254          | 8.600821 |

**Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)**

| F.V.        | SC       | gl | CM       | F          | p-valor |
|-------------|----------|----|----------|------------|---------|
| Modelo.     | 0,000428 | 3  | 0,000143 | 373,551667 | <0,0001 |
| Temperatura | 0.000428 | 3  | 0,000143 | 373,551667 | <0,0001 |
| Error       | 0,000003 | 8  | 3,82E-07 |            |         |
| Total       | 0,000431 | 11 |          |            |         |

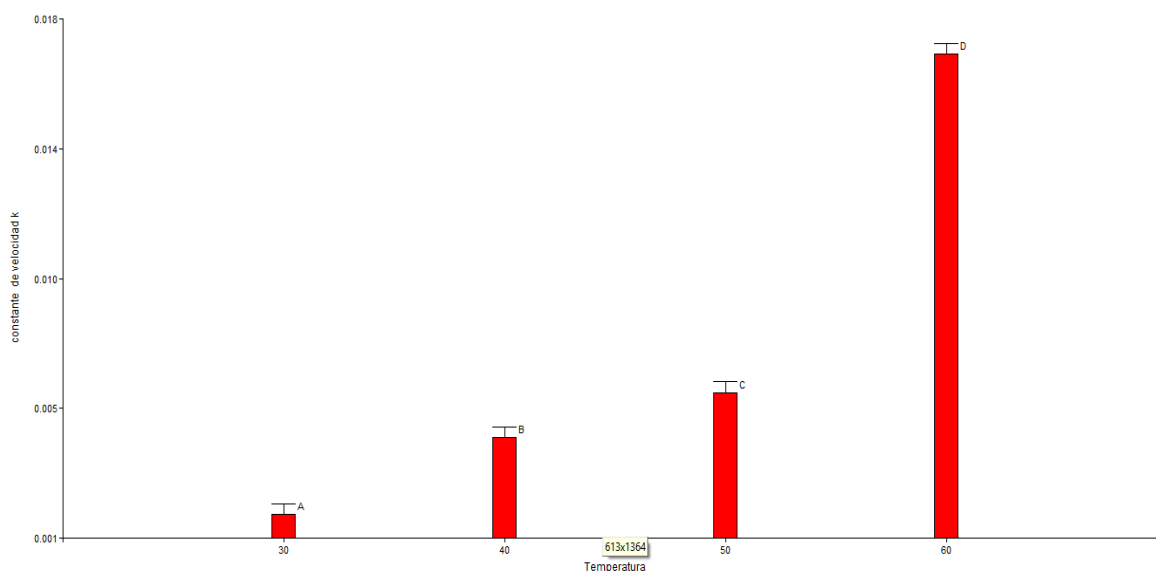
**Test:LSD Fisher Alfa=0.05 DMS=0.00116**

Error: 0.0000 gl: 8

| Temperatura | Medias   | n | E.E.     |   |
|-------------|----------|---|----------|---|
| 30          | 0,001590 | 3 | 0,000357 | A |
| 40          | 0,004213 | 3 | 0,000357 | B |
| 50          | 0,005737 | 3 | 0,000357 | C |
| 60          | 0,017212 | 3 | 0,000357 | D |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0.05$ )

Medias y 95,0% de Fisher LDS



**Figura 24.** Gráfico de medias de extracto de macha macha

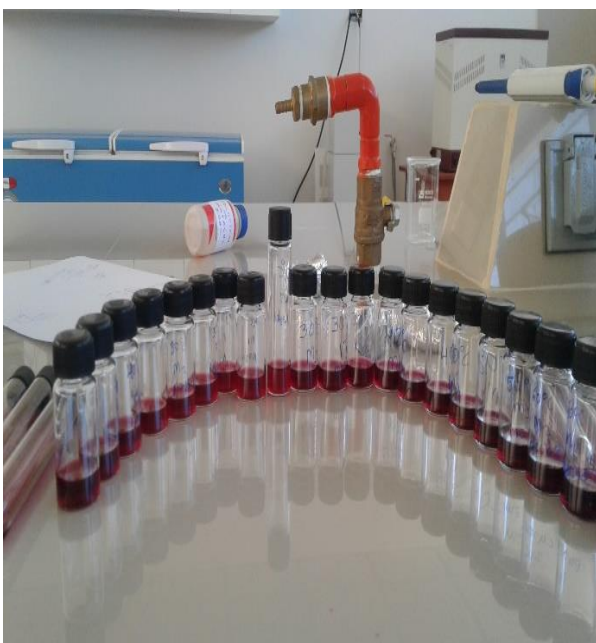
### Anexo IV. Fotografías



**Imagen 1.** Tritura de muestra



**Imagen 2.** antocianinas extraídas



**Imagen 3.** Muestras en viales



**Imagen 4.** Viales codificados