UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS



ESTUDIOS EN PAPAYA MINIMAMENTE PROCESADA POR DESHIDRATACION OSMOTICA.

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

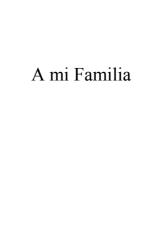
Germán E. Ceballos Chan

Dirigido por:

Amparo Chiralt Boix

Pau Talens Oliag

Valencia, 2005.



Especial agradecimiento:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por el apoyo económico sin el cual no hubiera sido posible la realización de esta Tesis.

Agradecimientos a:

Todo el Departamento de Ciencia y Tecnología de la Universidad Politécnica de Valencia.

Mis directores de tesis Amparo y Pau.

Mis amigos con los que he compartido los últimos casi 4 años, nombrar a todos seria una lista muy larga, pero quiero mencionar a algunos por ser con los que mas cercania he tenido:

Marisa, Cristina, Laura, Clara, María, Cristina P., Carolina, Lorena, Marta, Pilar, Diego, Arturo... magnificas personas.

Jordi por dejarme entrar en su familia, los viajes y todo lo demás...

A Quienes les robé una sonrisa..

Resumen

Se ha estudiado el efecto de tratamientos osmóticos con disoluciones de sacarosa de diferente concentración (45 y 65 °Brix), con y sin aplicación de pulso de vacío y con y sin adición de lactato de calcio (1%), en diferentes propiedades relacionadas con la calidad de papaya, en aras a evaluar la factibilidad de utilizar estos tratamientos en la obtención de papaya mínimamente procesada. Se ha caracterizado la cinética del proceso en láminas de papaya y se ha analizado el efecto de los tratamientos, hasta alcanzar 20°Brix la fase líquida de la fruta, sobre las propiedades fisicoquímicas, ópticas, mecánicas, tasa de respiración y carga microbiana.

Del estudio cinético se deduce que la propiedad efectiva de transporte del tejido de papaya y el rendimiento del proceso aumentan cuando se utiliza la disolución osmótica más diluida y cuando se aplica pulso de vacío en presencia de calcio en la disolución. Desde este punto de vista, los tratamientos más recomendables serían con la disolución de 45 °Brix, aplicando un pulso de vacío y adicionando calcio. Los tratamientos osmóticos comportaron cambios en la transparencia, luminosidad y pureza de color de las muestras cuando se aplicó pulso de vacío, pero no se observan cambios notables debidos a otros factores. Del estudio de las propiedades mecánicas se deduce que para preservar mejor la textura, se debe tratar a la papaya con disoluciones poco concentradas, con calcio y a presión atmosférica. Estos aspectos hacen recomendables los tratamientos a presión atmosférica, con calcio y con 45°Brix.

Los tratamientos osmóticos implicaron cambios en la pauta respiratoria del tejido de papaya, dependiendo de las condiciones de operación. Los tratamientos con pulso de vacío implican mayor restricción al transporte de oxígeno dando lugar a mayores valores del coeficiente respiratorio y a una mayor potenciación de las rutas anaerobias. El crecimiento de microorganismos en las muestras deshidratadas se inicia 3 días mas tarde que en las muestras frescas.

Resum

S'ha estudiat l'efecte de tractaments osmòtics amb dissolucions de sacarosa de diferent concentració (45 i 65 °Brix), amb i sense aplicació de pols de buit i amb i sense addició de lactat de calci (1%), en diferents propietats relacionades amb la qualitat de papaia, per tal d'avaluar la factibilitat d'utilitzar estos tractaments en l'obtenció de papaia mínimament processada. S'ha caracteritzat la cinètica del procés en làmines de papaia i s'ha analitzat l'efecte dels tractaments, fins aconseguir 20°Brix la fase líquida de la fruita, sobre les propietats fisicoquímiques, òptiques, mecàniques, taxa de respiració i càrrega microbiana.

De l'estudi cinètic es dedueïx que la propietat efectiva de transport del teixit de papaia i el rendiment del procés augmenten quan s'utilitza la dissolució osmòtica més diluïda i quan s'aplica pols de buit en presència de calci en la dissolució. Des d'aquest punt de vista, els tractaments més recomanables serien amb la dissolució de 45 °Brix, aplicant un pols de buit i addicionant calci. Els tractaments osmòtics van comportar canvis en la transparència, lluminositat i puresa de color de les mostres quan es va aplicar pols de buit, però no s'observen canvis notables deguts a altres factors. De l'estudi de les propietats mecàniques es dedueïx que per a preservar millor la textura, s'ha de tractar a la papaia amb dissolucions poc concentrades, amb calci i a pressió atmosfèrica. Estos aspectes fan recomanables els tractaments a pressió atmosfèrica, amb calci i amb 45°Brix.

Els tractaments osmòtics van implicar canvis en la pauta respiratòria del teixit de papaia, depenent de les condicions d'operació. Els tractaments amb pols de buit impliquen major restricció al transport d'oxigen donant lloc a majors valors del coeficient respiratori i a una major potenciació de les rutes anaeròbies. El creixement de microorganismes en les mostres deshidratades s'inicia 3 dies mes tard que en les mostres fresques.

Abstract

The effect of osmotic treatments with sucrose solutions (45 and 65%), applying or not vacuum impregnation and calcium lactate (1%) on papaya quality, was studied in order to analyse the viability of this technology to obtain minimally processed papaya. Osmotic dehydration (OD) kinetics was studied on papaya slices. The effect of osmotic treatments on different fruit properties (physicochemical, optical, mechanical, respiration rate, microbiological stability) was analysed. To this aim, papaya slices were osmodehyrated until 20°Brix were reached in the liquid phase.

Kinetic study revealed that the effective transport property of papaya tissue and process yield increased when diluted osmotic solution was used, and vacuum pulse and calcium were applied. From this point of view, the most recommendable treatments are at atmospheric pressure, by using 45° Brix sucrose, with calcium lactate. Osmotic treatments implied changes in transparency, luminosity and chrome when they are applied with vacuum pulse, but no effect on optical properties were observed due to other factors. To better preserve the product texture, samples must be treated with diluted solutions containing calcium at atmospheric pressure. These aspects made the treatments with 45°Brix sucrose, containing calcium, at atmospheric pressure recommendable.

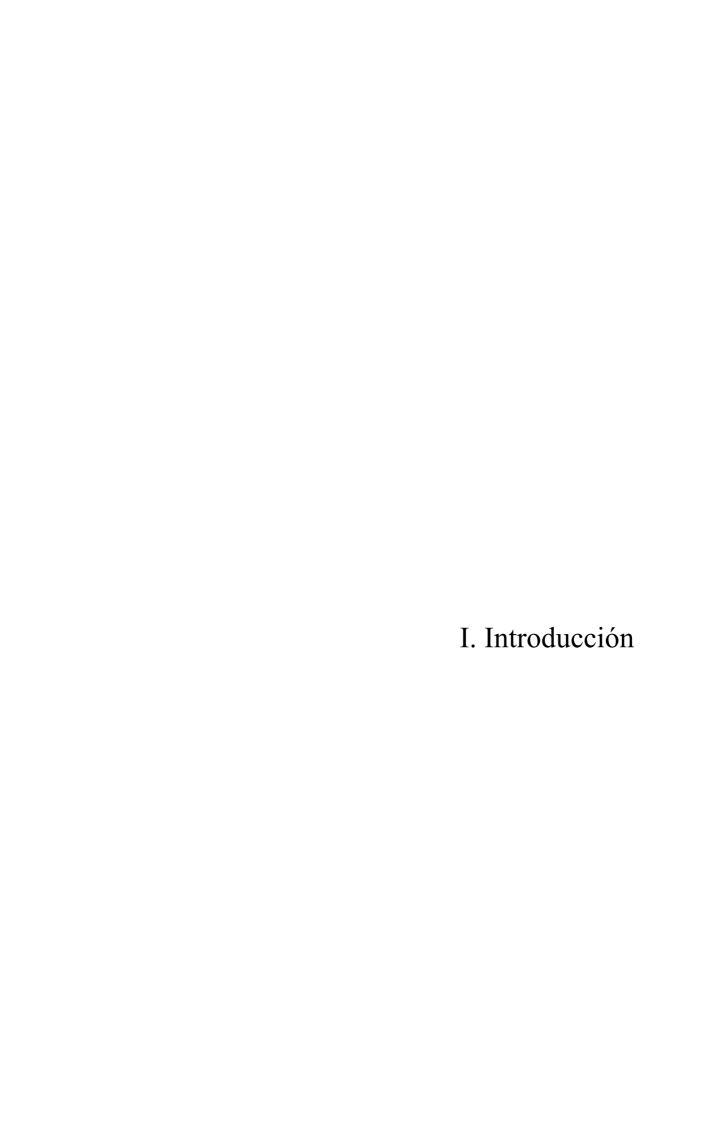
Osmotic dehydration provoked changes in the respiration rate of the tissue, depending on process conditions. Pulsed vacuum treatments involved greater limitations on oxygen transport, thus leading to higher values of the respiration ratio, and favouring anaerobic routes. Microbiological growth started 3 days later in osmodehydrated samples, as compared to fresh.

JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

Cada vez más, los consumidores se van concienciando que la base de una correcta alimentación consiste en llevar una dieta lo más variada y equilibrada posible. Dentro de ésta, el consumo de frutas es muy importante, ya que aportan hidratos de carbono, fibra, minerales, vitaminas y otros compuestos antioxidantes que previenen de enfermedades crónicas e infecciosas. Estos aspectos son cada vez más conocidos por los consumidores, sin embargo los cambios sociales que estamos sufriendo están provocando que el consumo de fruta fresca sea sustituido por productos preparados y envasados, mucho más estables y fáciles de consumir. En este sentido el mercado de la fruta debe adaptarse a estos cambios y ofrecer productos preparados estables y listos para su consumo directo.

Una forma de aumentar la estabilidad de las frutas es reducir la cantidad y disponibilidad del agua presente en ellas, ya que esta es un componente mayoritario que controla muchos de los cambios físicoquímicos y bioquímicos que tienen lugar en las mismas. En frutas este objetivo puede lograrse a través del empleo de tratamientos osmóticos. Estos tratamientos consisten en sumergir la fruta en una disolución concentrada, generalmente de azúcar, situación que genera principalmente dos flujos en contra corriente, una salida de agua desde la fruta hacia la disolución, y una entrada de disolución al interior de la muestra a través de los poros de la misma. Con esta técnica se producen cambios bioquímicos y fisicoquímicos que aumentan la estabilidad de la fruta.

En la presente tesis se analiza el efecto los tratamientos osmóticos con disoluciones de sacarosa de diferente concentración, con y sin aplicación de pulso de vacío para promover la penetración de solutos y la adición de lactato de calcio en la cinética de deshidratación osmótica y en diferentes propiedades relacionadas con la calidad de láminas de papaya.



1. FRUTAS TROPICALES Y PAPAYA.

1.1. FRUTAS TROPICALES

Las frutas tropicales y subtropicales, consideradas exóticas, son de gran interés comercial. En los últimos años se ha incrementado el número de frutas tropicales en los mercados de Europa y América del Norte. En la medida que la familiaridad con los nuevos aromas y sabores se incrementa, la demanda de estas frutas aumentará en el futuro tanto para consumo freso, como para procesado (Pino, 1997). Son consideradas frutas tropicales de consumo fresco las piñas, melones, aguacates, sandías, guayabas, mangos, mangostanes y papayas. Cada vez estas frutas se conocen más en Europa y las demandas aumentan por ser un producto no tradicional, gustativo y de buena calidad (Infoagro¹, 2002).

En la Unión Europea las frutas exóticas se conocen desde hace 20 años, en donde los últimos 10 años el consumo de los mismos ha aumentado, este fenómeno tiene sus posibles explicaciones, las cuales son

- Viajes internacionales cada vez más comunes.
- El gusto del consumidor europeo por descubrir nuevos productos.
- La presencia de grupos étnicos en Europa
- Modernización de los medios de transporte y la logística (Rodríguez, 2001).

1.1.1. PRODUCCIÓN DE FRUTAS TROPICALES.

Se calcula que existen en el mundo más de 500 especies frutales que crecen en zonas templadas, tropicales y subtropicales. De ellas tan

sólo 15 producen frutos que son procesados a escala comercial. Aproximadamente 360 millones de toneladas de estos frutos son producidos en todo el mundo, de los cuales aproximadamente la mitad se obtiene en países tropicales. Los primeros productores de fruta tropical a nivel mundial son Brasil, India, Estados Unidos y China (Infoagro¹, 2002).

Las importaciones de frutas tropicales son variables en Europa, algunos países importan más y otros menos. Ello se debe principalmente a que los mayores países importadores (Francia, Alemania, Reino Unido, Holanda e Italia) disponen de puertos importantes con excelente ubicación y logística (Darinel, 2001).

El mercado de las frutas tropicales en Europa tiene mucho que explorar y explotar. Las necesidades de los clientes cada vez son más exigentes y será necesario presentarles productos que llenen sus necesidades y estén por encima de sus expectativas (Infoagro¹ 2002)

Es por ello que los países que poseen las condiciones de clima óptimas para la producción de frutas tropicales están trabajando en la formación de organizaciones, buscando mejoras de las técnicas de producción, tecnologías, los medios de comunicación y de las infraestructuras con la finalidad de aumentar sus niveles de producción, presentar un producto de buena calidad y competitivo en el mercado Europeo (Darinel, 2001).

1.2. LA PAPAYA.

La primera mención escrita que se tiene de la papaya es en la "Historia Natural y General de las Indias" de Oviedo, quien alrededor del

año 1535 en una carta a su Soberano, le decía haberla visto creciendo en el sur de México y Centroamérica. Alonso de Valverde, dice Oviedo, llevó semillas a lo que es hoy Panamá y República Dominicana, donde los nativos de esos lugares la denominaban papaya. En los primeros tiempos de la conquista se distribuyó rápidamente por todas las Antillas y Sudamérica (Mendoza, 2005). En el siglo correspondiente, marinos españoles y portugueses las llevaron a Filipinas, Malasia y la India. Para 1600 aproximadamente, estaban cultivando papayas en regiones cálidas de Sur y Centro América, Sur de México, las Antillas, Bahamas, Bermudas y Florida. En ese siglo la semilla de papaya fue transportada de la India a Nápoles, Italia. A Hawai llegó entre 1800 y 1820. Hasta 1900, la semilla de papaya fue llevada a Florida, probablemente de Bahamas. La variedad *Solo* se cultiva en Hawai desde 1911, originaria de Barbados y Jamaica (Barreiro *et al.*, 1999).

La papaya se conoce con diferentes nombres, como papaw (Inglaterra), mamao (Brazil), lechoso (Venezuela) y fruta bomba (Cuba), (Kalra *et al.*, 1995, Desai y Wagh, 1995). Actualmente la papaya se produce a lo largo de todos los países tropicales. Brasil encabeza la producción mundial, seguido por Nigeria y México (Perfetti, 2000).

1.2.1. DESCRIPCIÓN BOTÁNICA.

Carica papaya L. es una planta herbácea arborescente, de rápido crecimiento, cuyo tallo es recto y cilíndrico que puede alcanzar en la madurez alturas de 10 m, generalmente es un tallo único; sin embargo, ramifica cuando se elimina el punto apical o cuando las plantas llegan a la vejez. El tronco está compuesto de un tejido más carnoso que leñoso,

el cual se va endureciendo conforme va creciendo, una de las manifestaciones son las cicatrices que van dejando los pecíolos al desprenderse (Guzmán, 1998). Las hojas son alternas y aglomeradas en el ápice del tronco y ramas, de pecíolo largo, lisas, más o menos palmeadas, con venas medias robustas; por arriba la hoja es de color verde oscuro o verde-amarillo, brillante, marcada por nervaduras de color blanco amarillento y las venas reticuladas (Osche *et al.*, 1980).

Las flores son grandes, blancas de 5 pétalos y 5 sépalos. Nacen en el tallo cerca de la inserción de las hojas en el mismo. Pueden ser de sexo masculino, sin ovario desarrollado; femenino, sin estambres (Fig I.1.); y hermafroditas, con estambres y ovarios. El sexo delas flores determina el de las plantas y en consecuencia la producción y características de los frutos (Pestano, 2001).

Las plantas femeninas generalmente producen frutos grandes de forma ovoide que tienen carne relativamente delgada, de buena calidad y textura; las planta bisexuales producen frutos más pequeños de forma elipsoidal o cilíndrica, con carne mas gruesa de calidad ligeramente inferior y las plantas masculinas producen pocos frutos y pequeños, por lo general mal formados y sin valor (Osche *et al.*, 1980).





Figuras I.1. Flor masculina (a) y femenina (b) de planta de papaya.

1.2.2. DESARROLLO DEL FRUTO.

El fruto de la papaya (figura I.2.) es una baya proveniente de un ovario súpero, de pericarpio carnoso y suculento, cuyo color puede variar desde el amarillo hasta rojo. (Guzmán, 1998). Los frutos pueden ser de diferentes formas y tamaños, desde casi esféricos o redondeados, cilíndricos o alargados y con pesos que oscilan entre los 200g y 8000g (Pestano, 2001).



Figura I.2. Frutos de la papaya

Los frutos maduran entre 4 y 6 meses dependiendo del clima y del cultivo. Durante el desarrollo, la relación pulpa:piel se incrementa en 1.5-2.5 meses, luego avanza de forma constante hasta la maduración y declina al final de este período. El estado de madurez esta caracterizado por el cambio de color de la piel. Durante este período ocurren cambios importantes, el contenido de agua varia de 87 a 97% y los hidratos de carbono aumentan de 2 a 12%. El contenido de materia seca se incrementa cerca del 7% 15 días después de la antesis hasta 13% en la cosecha (Kalra *et al.*, 1995). También ocurre una disminución constante de alcoholes, sólidos insolubles, almidón y muchos minerales, pero se

incrementan los azúcares totales. Los ácidos no volátiles y los ácidos orgánicos, como el ácido cítrico y al ácido málico, disminuyen en contenido hasta un mínimo a final del período de madurez (Kalra *et al.*, 1995).

1.2.3. MADURACIÓN, COSECHA Y MANIPULACIÓN.

El estado de recolección se alcanza cuando los frutos empiezan a ablandarse y a perder el color verde del ápice. La madurez se alcanzará a los 4 o 5 días de la recolección y los frutos tomarán un color amarillo (Infoagro², 2004). Una práctica poscosecha comúnmente utilizada es el tratamiento térmico; agua caliente a 49 °C por 15 minutos para controlar enfermedades fungosas, seguido de un baño de agua fría para bajarles la temperatura, que ayuda a prolongar brevemente el período de almacenamiento (Guzmán, 1998). La papaya como fruta tropical es susceptible al frío. A temperaturas de 7°C o inferiores, se observa una inapropiada madurez, acompañada de un pobre desarrollo del color en la pulpa y piel, desarrollándose tejidos suaves y acuosos con picaduras, incrementando un mal desarrollo y menor reducción de azúcares (Kalra et al., 1995). Debido a su piel delgada, se trata de frutos muy delicados por lo que se magullan fácilmente. Por ello se deben envolver individualmente y empacarse acolchado por todos los lados para su transporte y comercialización. Se deben mantener durante cortos periodos de tiempo a 10-12 °C (Infoagro², 2004).

1.2.4. COMPOSICIÓN.

El gusto por la papaya esta relacionado con el color de la pulpa, sabor, suculencia y aroma característico. El fruto de la papaya tiene un importante valor alimenticio. La composición típica de la papaya se muestra en la tabla I.1. 100g de pulpa contiene entre 2000 a 3000 unidades de vitamina A y 33 a 55 mg de vitamina C, y cantidades variables de vitamina B (Aguirre y Fernández, 1996).

El contenido de azúcares en la papaya varía considerablemente, dependiendo de la variedad y de las condiciones de cultivo. La composición de azúcares en papaya madura es de 48.3% de sacarosa, 29.8% de glucosa y 21.9% de fructosa (Kalra *et al.*, 1995). El pH de la pulpa de papaya se encuentra entre 5.5 y 5.9. Contiene unos 106 compuestos volátiles. El linalol, es el compuesto mayoritario y es causante del olor característico de la papaya fresca. Otro gran componente es el benzil isotiocianato que tiene un leve sabor pungente. Otros compuestos off-flavor que se encontraron en el papaya se identificaron como ácidos butínico, hexanoico y octanoico, así como sus correspondientes esteres metílicos. Otros autores reportan la presencia de 18 compuestos mas, de los cuales se encontró que el butanoato de metilo, es el responsable de olores suaves en algunas papayas.

La papaya contiene muchas enzimas, las cuales tienen gran importancia en la calidad y estabilidad de los productos procesados de papaya. Estas enzimas incluyen a la papaína, invertasa, estearasa, poligalacturonasa, miorinasa y la ácido fosfatasa (Kalra *et al.*, 1995).

Tabla I.1. Composición en fresco del fruto de la papaya, según Nakasone y Paull (1998) e Barreira *et al.*, (1999).

Componentes por	porción comestible de 100g.
Calorías	23.10 – 25.80g
Humedad	85.90 – 92.60 g
Proteínas	0.081 - 0.34 g
Grasas	0.05 - 0.96 g
Hidratos de carbono	6.17 - 6.75 g
Fibra Cruda	0.51 - 1.30 g
Cenizas	0.31 - 0.66 g
Calcio	12.90 - 40.80 mg
Hierro	0.25 - 0.78 mg
Potasio	183.0 mg
Sodio	4.0 mg
Fósforo	12.0 mg

En general, el color de la pulpa de la papaya se debe a la presencia de carotenoides; el color de la papaya roja, a diferencia de la amarilla, se debe al contenido de licopenos que no están presentes en esta última. Por el contrario, el color de la papaya amarilla se debe mayoritariamente al contenido en criptoxantinas.

Entre los terpeniodes carotenoides característicos de la papaya se encuentran la violaxantina y la caricaxantina (Bioextracto, 2003).

Tabla I.2. Composición de los carotenos responsables del color en papaya fresca.

Carotenos de la papaya	Papaya amarilla	Papaya roja
Beta-caroteno	4.8	4.8
Gamma-caroteno	24.8	5.9
Criptoxantina-monoepóxida	15.6	4.4
Criptoxantina	39.9	19.2
Licopeno	0.0	63.5

1.2.5. COMERCIALIZACIÓN DEL PRODUCTO EN LA UNIÓN EUROPEA.

La papaya se ha extendido a la mayor parte de los países tropicales y subtropicales. Lo anterior hace que tenga una posición privilegiada en el grupo de frutas tropicales que se producen a nivel mundial. Durante la década pasada, la producción mundial de papaya presentó una tendencia creciente y alcanzó un volumen de 6,708,702 toneladas en el año 2004. El 69.5% del volumen de producción se concentra en cinco países: Brasil, Nigeria, India, Indonesia y México.

El producto se comercializa principalmente en estado fresco y en el mercado se reconocen dos grandes clasificaciones: la hawaiana, clase en la que sobresale la variedad *Sunrise* como la más comercializada, y la mexicana, de la variedad *Maradol*, caracterizada porque es más grande y tiene un sabor menos intenso. Cabe destacar, sin embargo, que el nivel de penetración de este producto en el mercado es relativamente bajo, si se

tiene en cuenta que tan sólo el 3% del total de la producción mundial se comercializa internacionalmente. Los principales importadores mundiales de papaya son Estados Unidos, Japón y Hong Kong y, en menor medida, los miembros de la Unión Europea.

El mercado de la papaya en Europa es sustancialmente diferente al de Estados Unidos: mientras la mayor parte de la papaya que importa este último es de la variedad *Maradol*, la papaya que llega al mercado europeo es casi toda hawaiana. Esta papaya, un producto altamente perecedero, ingresa por vía aérea para que se reduzca al máximo el tiempo de transporte entre los mercados de origen y el destino. Se comercializa en cajas cuyo peso es de 4 Kg y contienen entre 10 y 12 unidades aunque excepcionalmente se presentan cajas con 8 unidades (C.C.I., 2002).

Las importaciones europeas de papaya crecieron a una tasa anual promedio de 9% entre 1990 y el año 2000, pasando de 5,981 a 16,757 toneladas al finalizar la década. A diferencia de lo que ocurre en Estados Unidos, en la Unión Europea no se produce papaya, razón por la cual la demanda de los mercados se cubre exclusivamente con las importaciones (C.C.I., 2002).

Los países importadores más importantes de este mercado son Holanda, Reino Unido, Alemania, Portugal y Francia, aunque aproximadamente la mitad de las importaciones alemanas de papaya provienen de Holanda, por ser éste el principal re-exportador del mercado europeo. Estos mercados se proveen principalmente de Brasil y, en una proporción considerablemente más baja, de Ghana, Estados Unidos, Tailandia y Costa de Marfil, entre otros. Los mayores volúmenes de papaya, que no viene de Brasil, ingresan entre los meses de mayo a

diciembre, mientras que la entrada del producto brasilero es mayor entre los meses de diciembre a mayo para disminuir durante el verano (Darinel, 2001).

1.2.6. USOS.

El fruto de la papaya se consume principalmente como fruta fresca y también se utiliza como materia prima para la obtención de la enzima proteolítca papaína, similar en su acción a la pepsina y tripsina, con numerosas aplicaciones en la industria de la alimentación, cosmética y farmacopea.

Los frutos también pueden emplearse en la elaboración de purés, néctares, mermeladas, fruta deshidratada, fruta cristalizada, alimentos infantiles, conservas en almíbar y otros, (Góngora y León, 1991) además no debe dejarse de lado la opción de consumirlo verde, en picadillos, como si se tratara de una hortaliza, incluso las semillas han sido utilizadas como especia (Guzmán, 1998).

La papaya contiene látex que exuda al ser sesgado o puncionado el epitelio, este látex contiene en mayor concentración a la papaína. En Panamá utilizan el látex de las hojas para eliminar verrugas. Dentro de los diversos usos que se le ha dado a la papaya, también destaca el uso de las semillas en India como desparasitante y antipirético, además se utilizaban infusiones de flores frescas para combatir la tos y contra el impetigo. Las hojas y la corteza se usaban para remover manchas o colorantes. En México suele utilizarse con frecuencia una pasta hecha con las semillas para ablandar carne (Bioextracto, 2003).

2. DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA E IMPREGNACIÓN A VACÍO.

La deshidratación es una de las técnicas más antiguamente utilizada para la conservación de alimentos. El secado al sol de frutas, granos, vegetales, carnes y pescados ha sido ampliamente utilizado desde los albores de la Humanidad proporcionando al hombre una posibilidad de subsistencia en épocas de carencia (Fito, *et al*, 2001) El principal objetivo de la deshidratación de alimentos es extender la vida útil de los mismos mediante una disminución del contenido de humedad, reduciendo así la actividad de agua e inhibiendo con esto el crecimiento microbiano y la actividad enzimática, factores que provocan el deterioro de los alimentos (Fellows, 1988).

Se sabe que esta operación la realizaban civilizaciones antiguas y que, a través de la historia de la humanidad, este método de conservación se ha ido modificando y adecuando para mejorar las características de los productos alimenticios (Keey, 1972; Salunke *et al.*, 1973). La utilización de este método en la conservación de alimentos resulta de mucha importancia en frutas y hortalizas, sobre todo en aquellas que poseen un tiempo de cosecha corto y que son perecederas, permitiendo la reducción de costes en la exportación de dichos productos. Además, en algunos casos, la deshidratación parcial de un alimento es imprescindible para que este tenga ciertas características que faciliten su procesamiento (Sokhansanj y Jayas, 1987; Fellows, 1988).

La desecación o deshidratación puede llevarse a cabo por diferentes métodos, mecánicos y físico-químicos:

 Prensado: Operación que separa un líquido de un sistema de dos fases sólido-líquido, comprimiendo el sistema en condiciones que permitan al líquido fluir y salir mientras el sólido queda retenido entre las superfícies compresoras.

- Centrifugación: Al aplicar a un material mojado una fuerza centrífuga suficientemente elevada, el líquido contenido en el material se desplaza en la dirección de la fuerza, produciendo así una separación del líquido y del sólido.
- Evaporación superficial: Cuando un producto se somete a la acción de una corriente de aire caliente, el líquido que contiene se evapora aumentando su contenido en el aire.
- **Liofilización:** En esta operación, el líquido a eliminar, previamente congelado se separa del producto que los contiene por sublimación.
- Absorción: Es aplicada a gases, en la que uno o varios componentes de una mezcla gaseosa se disuelve en un líquido.
- Adsorción: Puede definirse como la eliminación del agua contenida en el aire mediante adsorbentes como gel de sílice.
- Congelación: Cuando se congela una sustancia que contiene un líquido, éste se separa paulatinamente de forma sólida produciendo una concentración del material que contenía disuelto o bien, cuando se encuentra en cantidades pequeñas, desecando el material (Fito, etal., 2001)
- Ósmosis: La deshidratación osmótica consiste en sumergir el alimento sólido, entero o en piezas, en disoluciones acuosas de azúcar de alta presión osmótica. Dicha técnica genera un gradiente de presión osmótica que provoca un importante flujo de agua del alimento hacia la disolución y un simultánea transferencia de solutos

desde la disolución hacia el alimento, los cuales modifican la composición y sabor final del producto (Lazarides, 2001). Existe además un tercer flujo que por lo general no se toma en cuenta por ser cuantitativamente despreciable, aunque puede ser esencial en lo que a la calidad organoléptica se refiere, es el flujo de sustancias hidrosolubles (azúcares, ácidos, minerales y vitaminas) de la fruta hacia la disolución osmótica, (Dixon y Jen, 1977).

2.1. DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE FRUTAS TROPICALES.

Las frutas tropicales son apreciadas por sus exóticos colores y sabores, pero también por ser buenas fuentes de vitaminas, especialmente de provitamina A, carotenoides y vitaminas C (López-Malo *et al.*, 1994). Aunque en este tipo de alimentos pueden crecer algunos microorganismos psicotróficos, un adecuado control de la temperatura de refrigeración ha demostrado que limita el crecimiento de patógenos (Ngyuen-the y Carlin, 1994).

El envasado en atmósferas modificadas ha demostrado ser útil para mantener las cualidades sensoriales de este tipo de productos, aunque sus efectos sobre la limitación del crecimiento microbiano esta directamente relacionado con la composición de los gases de dicha atmósfera (Escriche *et al.*, 1999). La tecnología de métodos combinados, también conocida como de obstáculos, basada en la utilización conjunta de distintos factores barrera: pH, a_W, agentes antimicrobianos, envasado al vacío y en atmósfera modificada y almacenamiento refrigerado, permite reforzar la acción de cada factor,

sin extremar las condiciones de utilización de ninguno de ellos (Leinster, 1992).

La deshidratación osmótica se presenta como una tecnología alternativa de conservación de frutos ya que con una selección adecuada de solutos osmóticos y de su concentración permitirá controlar la actividad del agua en éste, así como el pH obteniendo productos de alta humedad (con a_W 0.97-0.92) (Genina,2002; López-Malo et al., 1994), sino que además modifica la estructura de los tejidos, lo que implica cambios en la velocidad de las reacciones bioquímica y fisicoquímicas así como en los fenómenos de trasporte de masa durante el procesado (Escriche et al., 1999). Si además se emplea la deshidratación a vacío, en la que se aplican presiones subatmosféricas (VOD) o la deshidratación osmótica a vacío por pulso (PVOD), en la que se aplican pulsos de vacío durante cortos periodos de tiempo combinados con tiempos largos de deshidratación atmosférica, se asegura una mayor y mejor transferencia de masa tanto del agua del sólido hacia la disolución osmótica, como de los sólidos solubles de dicha disolución hacia la fruta (Cosentino et al., 1994, Shi et al., 1996).

El proceso de deshidratación osmótica podría mejorar algunos de los defectos que procesos de deshidratación industriales ocasionan en los alimentos, como cambios en la textura, color, sabor y mala rehidratación (Le Maguer, 1988).

Algunas ventajas que la deshidratación osmótica presenta sobre los alimentos son:

 Debido a que la ósmosis puede realizarse a bajas temperaturas, la alteración del color y sabor son mínimos (Cosentino et al., 1994).

 El sabor "fresco" de productos como las frutas se mantiene mejor si éstas se someten a deshidratación osmótica (Maltini et al., 1981).

- La reducción de la acidez por la salida de compuestos hacia la disolución concentrada, mejora el sabor en frutas (Talens, 2002).
- La estructura de los alimentos se conserva más adecuadamente debido a que la eliminación del agua se realiza sin cambio de estado (Mugurama *et al.*, 1987).
- El proceso de deshidratación osmótica protege de la pérdida de ciertos nutrientes hidrosolubles como la vitamina C (Heng *et al.*, 1990).

Estas ventajas hacen de la deshidratación osmótica una aplicación interesante como paso previo al secado convencional y/o congelación de frutas y hortalizas (Talens, 2002).

2.2. CINÉTICA DE LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

La difusión de agua a través de las membranas celulares es el mecanismo de transporte predominante en el proceso de deshidratación osmótica, sin embargo, deben tenerse en cuenta también otros mecanismos difusionales y capilares que ocurren de forma solapada en los espacios intercelulares o poros del tejido. Los fenómenos capilares se incentivan cuando la presión del sistema es baja (Fito, 1994). Además si se producen cambios de presión con relaciones de compresión elevadas, la entrada de fase líquida externa en los espacios intercelulares puede jugar un papel importante en la transferencia de materia global (Fito, 1994; Fito *et al.*, 1994a). Esta situación se da por ejemplo cuando se

aplica un pulso de vacío al principio del tratamiento, restituyendo después la presión atmosférica.

Por consiguiente, en la deshidratación osmótica se presentan varios fenómenos físicos solapados en diferente extensión que dependen de las condiciones de operación. En condiciones de presión atmosférica se solapan básicamente fenómenos de ósmosis y difusión, mientras que a presiones bajas o con cambios de presión se potencian los mecanismos hidrodinámicos y la capilaridad.

La cinética de deshidratación osmótica, con frecuencia ha sido analizada en términos de velocidades de pérdida de agua, ganancia de sólidos y pérdida de peso del alimento (Pointing *et al.*, 1966; Garrote y Bertone, 1989). Se ha propuesto un modelo (Fito y Chiralt, 1997; Barat *et al.*, 1997) que contempla la cinética de los cambios de composición del producto a lo largo del proceso desde dos puntos de vista: por un lado los cambios de composición de la fracción líquida de la fruta, que determinan la calidad del producto y su estabilidad, y por otro lado, la cinética de pérdida de peso, asociada con la pérdida de agua y ganancia de solutos, que determina la rentabilidad del proceso.

Usualmente, la deshidratación osmótica no es aconsejable para obtener unas reducciones del contenido en agua superiores al 50% a causa de la pequeña velocidad de los fenómenos de transferencia, a estos niveles de concentración. Normalmente, las velocidades de flujo de agua son altas durante las primeras 2 horas y la mayor cantidad de sólidos ganados ocurre dentro de los primeros 30 minutos de tratamiento. A partir de ese punto los flujos se hacen muy lentos (Conway *et al.*, 1983; Guennegues, 1986, Giangiacomo *et al.*, 1987). La velocidad de transferencia de masa de sustancias hidrosolubles nativas (azúcares,

ácidos orgánicos, minerales, sales, etc.) que atraviesan la membrana, es muy pequeña, lo que hace que las pérdidas sean cuantitativamente despreciables (Dixon y Jen, 1977; Moreno *et al.*, 2000).

2.3. VARIABLES DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

Existen diversas variables que influyen en el proceso de deshidratación osmótica de alimentos, de cuyo efecto genérico depende el estado final del producto deshidratado. Estas variables se pueden comprender en dos grupos; las que hacen referencia a las características intrínsecas del producto que se va a deshidratar (tamaño, forma, estado de madurez...) y las relacionadas con las variables del proceso (composición y concentración de la disolución osmótica, temperatura aplicada durante el tratamiento, tiempo de proceso, presión de trabajo, etc., (Barat, *et al.* 1998).

2.3.1. EFECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA MATERIA PRIMA.

La amplia variación de la física natural de la fruta afecta al comportamiento osmótico y al estado final de los productos deshidratados osmóticamente (Lenart y Flink, 1984a). El movimiento del agua y de los solutos a través de los alimentos de origen vegetal está relacionado con la compacidad (Giangiacomo *et al.*, 1987), el tipo de piel, la cantidad de espacios intercelulares y la presencia de gases en ellos, el contenido inicial de sólidos solubles e insolubles (Lenart y Flink,

1984b), la presencia de sustancias pécticas (Forni *et al.*,1986) y la actividad enzimática de la fruta. Se ha observado que diferencias en la estructura de la materia prima, especialmente porosidad, afectan a los mecanismos de transporte implicados en la deshidratación osmótica (Fito *et al.*, 1994; Lazarides, 1998; Chiralt *et al.*, 1999), de forma que cuanto mayor es la porosidad de la fruta mayor es la ganancia de sólidos.

La geometría y el tamaño del producto afectan de tal forma que, a mayor superficie específica de los trozos aumenta la pérdida agua hasta un punto a partir del cual el tratamiento de productos muy divididos se traduce en una ganancia de solutos muy importante (Acosta, 1996).

2.3.2. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL AGENTE OSMÓTICO.

La naturaleza del agente osmótico es fundamental para definir el comportamiento del producto durante el proceso de deshidratación osmótica (Barat *et al.*, 1998). En función de las propiedades físicas de la disolución osmótica se observará un comportamiento u otro, ya que la interacción de los solutos con el agua y la matriz sólida del alimento será distinta (Cháfer *et al.*, 2001). Esta disolución osmótica en cuestión debe ser rica en solutos que depriman la actividad de agua de la fruta y que creen una diferencia de presión osmótica entre el producto a deshidratar y la disolución (Barrera, 2001). Por otro lado, el tamaño de la molécula de soluto va a suponer una mayor o menor facilidad para atravesar la red tridimensional formada por los distintos constituyentes que conforman la estructura del alimento (Barat *et al.*, 1998).

En el caso de frutas el agente osmótico más empleado ha sido la sacarosa debido a su fácil accesibilidad, aceptable sabor y aroma y por reducir el pardeamiento enzimático (Talens, 2002).

2.3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE OSMÓTICO.

La concentración de la disolución osmótica exterior afecta en el sentido de definir la fuerza impulsora en cuanto a la transferencia de materia se refiere, así como a la viscosidad de la disolución, y de la fase líquida del alimento que va aumentando su viscosidad a medida que se concentra, hasta alcanzar la de la disolución osmótica en el equilibrio (Barat *et al.*, 2001a; Cháfer *et al.*, 2001).

Diversas experiencias muestran que a altas concentraciones de disolución osmótica se produce una mayor pérdida de agua en el fruto (Heng *et al.*, 1990). Estas altas concentraciones producen grandes fuerzas impulsoras, con ello los tiempos de proceso son más cortos y las células superficiales de la muestra quedan muy deshidratadas, mientras que el centro permanece prácticamente inalterado. Por el contrario, en condiciones más suaves, una parte mayor del tejido queda afectada pero en menor intensidad (Talens, 2002). Además la presencia de iones calcio en la disolución osmótica durante la deshidratación de paralelepípedos de papaya muestra mayores coeficientes de difusión del azúcar lo cual indicó que el calcio puede reforzar la proporción de ganancia de soluto osmótico (Pérez, 2003).

2.3.4. EFECTO DE LA PRESIÓN DE TRABAJO.

La presión de trabajo influye en ciertos casos de manera significativa en el transporte de materia que se produce durante la deshidratación osmótica de un alimento. Cabe destacar que la importancia de esta variable va ligada a la porosidad del producto a deshidratar. Cuando se habla de presión de trabajo se hace referencia a los procesos que se desarrollan trabajando a presión atmosférica (OD), los que se desarrollan trabajando a vacío (VOD) y en los que se aplica un pulso de vacío (PVOD) (Barat *et al.*, 1998).

En el empleo de la deshidratación osmótica a vacío, en la que se aplican presiones subatmosféricas (VOD), se ha observado que el proceso es más rápido y la variación de peso también es mayor para un mismo tiempo que trabajando a presión atmosférica (OD). Las explicaciones a este comportamiento se basan en el mantenimiento de la concentración de la disolución osmótica por evaporación del agua que sale de la fruta, eliminación del aire del ambiente y del material tratado, con lo que aumenta la interfase de contacto entre el alimento y la disolución osmótica (Barat *et al.*, 1998). El problema que presenta el empleo de esta técnica es el aumento del costo del equipo, sin embargo, si se tiene en cuenta que el mecanismo hidrodinámico (HDM) es muy rápido y sucede cuando se rompe el vacío en el sistema, se puede aplicar entonces la deshidratación osmótica a vacío por pulsos (PVOD).

En la deshidratación osmótica a vacío por pulso (PVOD), en la que se aplican pulsos de vacío durante cortos periodos de tiempo combinados con tiempos largos de deshidratación a presión atmosférica, se asegura una mejor transferencia de masa tanto del agua del sólido hacia la

disolución osmótica, como de los sólidos solubles de dicha disolución a la fruta (Escriche *et al.*, 1999), esto se debe al reemplazo del gas de los poros por la disolución osmótica (Chiralt *et al.*,1999).

2.3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

En general, al elevar la temperatura se estimula el movimiento molecular y aumenta la permeabilidad celular, de manera que se produce un aumento de la velocidad de transferencia de materia, con lo que la pérdida de agua y la ganancia de solutos son mayores. Sin embargo, la influencia de la temperatura no es uniforme en cualquier intervalo, a valores de temperatura comprendidos entre 40-50°C se produce un descenso de viscosidad en la disolución de sacarosa y la transferencia de masa es más acusada (Barrera, 2001). No obstante, por encima de estas temperaturas la desnaturalización de las membranas celulares y la pérdida de la actividad biológica celular hacen el transporte mucho más rápido, lo que tiene un efecto negativo sobre la estructura del tejido de la fruta y por tanto sobre su textura, así como sobre el sabor y aroma (Talens, 2002).

Por otro lado se ha de tener presente que los productos deshidratados osmóticamente son alimentos, y como cualquier material biológico sufren importantes cambios con la temperatura, de forma que para el mismo producto, trabajando en intervalos de temperatura distintos, puede ser que tengamos un sistema totalmente diferente debido a los cambios sufridos en su estructura, textura, funcionalidad, etc., (Barat *et al.*, 1998).

2.3.6 EFECTO DE LA AGITACIÓN DEL SISTEMA.

La agitación periódica al sistema también produce un importante aumento en la velocidad de deshidratación. A medida que avanza el tiempo de contacto de la fruta con el jarabe, ésta se va rodeando de la propia agua que lixivia, la cual se va difundiendo lentamente por el jarabe concentrado. Al estar la fruta rodeada de agua, la diferencia de concentraciones entre el jarabe y la pared celular se hace menor, con lo que también se disminuye la velocidad de salida de agua.

Si el sistema es agitado, el agua que ha salido es retirada del contacto de la pared de la fruta y será reemplazada por jarabe concentrado que permitirá el nuevo establecimiento de una alta diferencia de concentración, además del aumento de la velocidad de deshidratación

De igual forma se ha detectado un menor ingreso de soluto del jarabe al interior de la fruta si se mantiene la agitación. Esto se podría explicar por la dificultad que produce el flujo de agua que sale de la fruta a las moléculas de soluto que traten de ingresar, es decir el soluto iría en contra de la corriente del agua de la fruta (Camacho, 2003).

2.4. MECANISMOS DE TRANSPORTE EN TEJIDOS VEGETALES.

Los mecanismos del transporte de masa al interior del tejido vegetal se pueden realizar por tres vías diferentes (figura. I.3.) en un tejido sometido a tratamiento osmótico:

a) El transporte apoplástico (AP), se realiza en el exterior de la membrana celular y puede visualizarse como una difusión de moléculas en la pared celular y los espacios intercelulares.

- b) El transporte simplástico (SP) se realiza en el interior del plasmalema y se caracteriza por el movimiento de moléculas de una célula a otra a través de delgados conductos (Plasmodesmos).
- c) El transporte a través de la membrana (TM), que tiene lugar a través del mecanismo osmótico, es un intercambio entre el protoplasma y el espacio libre que comprende el espacio intercelular y la pared celular (Le Maguer, 1998).

A efectos prácticos, se puede considerar que la estructura de las células parenquimáticas consta de un espacio intracelular conformado por la vacuola y el citoplasma, un espacio extracelular constituido por la pared celular y los espacios intercelulares, delimitados por la membrana plasmática ubicada entre los espacios intracelulares y los extracelulares. La fruta es un agregado de células parenquimáticas empaquetadas de forma compacta con cierta cantidad de espacios intercelulares libres (Le Maguer, 1998).

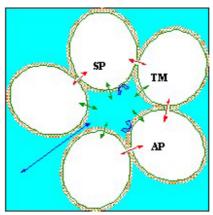


Figura I.3. Tipos de transporte en el tejido vegetal: apoplástico (AP), simplástico (SP) y transmembrana (TM). (adaptado de Albors, 2002).

El comportamiento del tejido vegetal es igual al de una sola célula, es obvio que la velocidad de encogimiento o hinchamiento del tejido durante la OD dependerá tanto de la difusión extracelular como de la permeabilidad de la membrana celular. Sin embargo, si se tiene en cuenta la interacción entre células, el cambio en el medio circundante repercutirá en las primeras capas de células, de esta forma, las mas cercanas a la interfase estarán completamente plasmolizadas, mientras que aquellas más alejadas permanecerán completamente turgentes (Le Maguer, 1998).

Algunos autores han demostrado que la membrana es parcialmente selectiva y algo del soluto puede atravesar la misma (Chirife, 1982; Lerici *et al.*, 1988; Vial *et al.*, 1991). Esto se debe a que la membrana y la pared celular en los productos vegetales, son unidades biológicas vivas, y pueden encogerse o estirarse bajo la influencia del crecimiento o de la turgencia generada dentro de la célula (Bolin *et al.*, 1983).

Vial y col., (1991) consideran que la acumulación del soluto (sacarosa) está aparentemente limitada a la periferia del alimento. Por su parte Isse y Schubert (1991) encontraron que en el mango deshidratado osmóticamente la sacarosa se encuentra entre la pared y la membrana celular. Una elevada concentración en solutos puede provocar la ruptura de la estructura celular y alterar el comportamiento en lo que respecta a la ganancia de sólidos y pérdidas de agua y en caso de no producirse cambios de la estructura, debe ocurrir una mayor deshidratación y célula, encogimiento de la que también puede modificar significativamente la estructura y obstaculizar los fenómenos de transporte (Lenart y Flink, 1984b).

Alzamora y col., (1997) han referenciado como las mayores afectaciones que produce la deshidratación osmótica (OD) sobre la estructura celular:

- Colapso de la matriz porosa.
- Modificación de la pared celular.
- Pérdida de la funcionalidad de la membrana plasmática.
- Incapacidad del protoplasma para recuperar su volumen original.
- Encogimiento del tejido, etc.

Los mecanismos que actúan en la OD se pueden dividir en dos grupos según Fito y col; (1994):

 a) El conjunto de mecanismos dependientes de gradientes de concentración (denominados de forma genérica pseudodifusionales) incluyen los mecanismos osmótico y fickiano.

b) El Mecanismo Hidrodinámico (HDM); dependiente de gradientes de presión y/o temperatura y que incluye los efectos capilares y que está sumamente influenciado por la estructura.

2.4.1. MECANISMO HIDRODINÁMICO.

Basándose en la estructura porosa de muchos alimentos, se explica la operación de impregnación a vacío (IV) a través del denominado mecanismo hidrodinámico (HDM) (Fito y Pastor, 1994). Este mecanismo se describe y modela (Fito, 1994) como un fenómeno de transferencia de materia que ocurre en operaciones sólido-líquido y es especialmente importante cuando se trabaja en condiciones de vacío. Según estos autores, lo que le ocurre al producto cuando se sumerge en un líquido y se somete a presiones subatmosféricas es que el gas ocluido en los poros sufre una expansión para equilibrarse con la presión impuesta al sistema, lo que implica por una parte, un nivel de desgasificación de la estructura porosa del alimento, función de la presión aplicada y, por otra, una penetración del líquido por capilaridad una vez alcanzado el equilibrio de presiones en el sistema. Posteriormente, cuando se instaura la presión atmosférica se crea un nuevo gradiente de presiones que actúa como fuerza impulsora y que hace que los espacios intercelulares o poros se llenen parcialmente de líquido. La entrada de disolución externa en el tejido supone un aumento de la superficie de contacto sólido-líquido dentro de los poros (espacios intercelulares) del producto, lo que contribuye al incremento de las velocidades de transporte (Fito y Chiralt, 2000). La cantidad de líquido que impregne el sistema dependerá del nivel de desgasificación y, por tanto, de la presión de trabajo. Esta

penetración de líquido puede ser reversible y está controlada por la comprensión o expansión del gas ocluido en los espacios intercelulares. Además de variaciones en la composición, los cambios de presión, comportan cambios considerables en la estructura, debido a las propiedades viscoelásticas de los alimentos (Pastor, 1994; Andrés, 1995; Fito et al., 1996), lo que ha llevado a la conclusión de que el HDM puede tener lugar acoplado con fenómenos de deformación-relajación (DRP) de la matriz sólida del alimento poroso. La actuación del HDM y DRP estará muy afectada por la microestructura del alimento y por sus propiedades mecánicas, pudiendo a su vez ambos fenómenos provocar importantes cambios en las propiedades físicas del producto. Para explicar el acoplamiento de los dos mecanismos, HDM y DRP, en operaciones con cambio de presión, se ha propuesto un modelo matemático (Andrés, 1995; Fito y Chiralt, 1995; Fito et al., 1996) que tiene en cuenta los posibles cambios de volumen que implica la operación.

La figura I.4. ilustra el acoplamiento de los fenómenos de deformación-relajación y mecanismo hidrodinámico de un alimento poroso sumergido en un líquido, en las diferentes etapas de un proceso de impregnación a vacío. El volumen de gas atrapado en el interior del poro (V_g) a t=0, antes de cualquier interacción sólido-líquido, se tomó como referencia para los cálculos:

$$V_{go} = 1 \tag{I.1}$$

La relación entre el volumen de gas total en una muestra a t=0 (V_{go}) y el volumen inicial de la muestra (V_o) se define como la porosidad efectiva del producto (ε_e) :

$$\varepsilon_{\rm e} = \frac{V_{go}}{V_{o}} \tag{I.2}$$

En una operación de impregnación a vacío, el sistema es sometido a una presión de vacío (p_1) durante un tiempo t_1 (Figura I.4). Esta situación provoca la expansión del gas ocluido en el interior de los poros, una salida parcial del mismo y en cierta medida una deformación de la matriz sólida (etapa 1.A en la figura I.3) aumentando el valor de V_g . Cuando la presión interior (p_i) se iguala a la presión exterior (p_e) a t=t' se interrumpe la salida de gas desde el interior de los poros. Entonces, el volumen de gas en los mismos aumenta en X_{c1} , como consecuencia de la deformación (DRP), alcanzando un valor de:

$$V_{g1A} = 1 + X_{c1} (I.3)$$

Se puede asumir que en este momento actúa el mecanismo hidrodinámico y el líquido externo empieza a entrar en el poro por efecto capilar (etapa 1-B en la figura I.4). El gas residual se comprime hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio cuando $p_i = p_1 + p_{cr}$, siendo p_c la presión capilar, a $t = t_1$. Se asume que no existe deformación entre t' y t_1 . En el equilibrio, el volumen de gas disminuye en la misma proporción en que penetra líquido por HDM (X_{v1}) :

$$V_{glB} = 1 + X_{c1} + X_{v1}$$
 (I.4)

Finalmente cuando se instaura la presión atmosférica en el sistema, la presión externa (p_e) se iguala a la presión del líquido (p_2) y las fuerzas debidas a las diferencias entre la presión externa e interna pueden producir tanto deformaciones de la matriz sólida como impregnación por HDM (etapa 2 en la figura I.4). Al igual que antes, cualquier cambio en el volumen de la muestra (debido a cambios en la presión externa) se asume que es debido mayoritariamente a cambios en el volumen del gas interno. En el equilibrio $t = t_2$, el cambio de volumen y la penetración de líquido en el poro, durante la etapa 2 será X_{c2} y X_{v2} respectivamente.

La penetración neta de líquido por HDM y la deformación de la matriz sólida (X_c) a lo largo de la operación de impregnación a vacío, pueden calcularse como:

$$X_{v} = X_{v1} + X_{v2} \tag{I.5}$$

$$X_{c} = X_{c1} + X_{c2} (I.6)$$

Los valores del volumen de gas en los poros después de la etapa 2 (figura I.3), serían:

$$V_{g2} = 1 + X_c - X_v \tag{I.7}$$

El valor de cualquier variable, referida a un poro ideal, puede extenderse al total del volumen de la muestra, multiplicando por la

porosidad efectiva de producto (ε_e) (ecuaciones I.8 y I.9). Por tanto, se pueden definir la penetración (X) y deformación netas (γ) por unidad de volumen de muestra inicial mediante la ecuaciones I.10 y I.11.

$$X = \varepsilon_e X_v \tag{I.8}$$

$$\gamma = \varepsilon_{\rm e} \, X_{\rm c} \tag{I.9}$$

$$X = X_1 + X_2 (I.10)$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \tag{I.11}$$

El fenómeno de deformación de la matriz sólida, como resultado de los gradientes de presión impuestos al sistema, se supone que va seguido por una relajación debida al comportamiento viscoelástico de la matriz. Parece evidente que el acoplamiento de ambos fenómenos, HDM y DRP, afectará notablemente a los valores de X y de γ.

Para la etapa 1, la ecuación de equilibrio mecánico viene dada por I.12. (Fito *et al.*, 1996), mientras que para la etapa 2, viene dada por la ecuación I.13.

$$X_1 - \gamma_1 = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_1}\right) - \frac{\gamma_1}{r_1}$$
 (I.12)

$$X - \gamma = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_2}\right) - \frac{\gamma_1}{r_2}$$
 (I.13)

La ecuación I.13 será la de equilibrio para el HDM acoplado con DRP para operaciones sólido-líquido a vacío. Puede utilizarse para calcular los valores de ϵ_e , a partir de valores experimentales de X, γ , y γ_1 .

$$\varepsilon_{\rm e} = \frac{(X - \gamma)r_2 + \gamma_1}{r_2 - 1} \tag{I.14}$$

La determinación experimental de γ_1 no es fácil. No obstante, cuando se trabaja a presiones relativamente bajas, r_2 es muy grande, y puede admitirse por tanto:

$$(X - \gamma) r_2 \gg \gamma_1 \tag{I.15}$$

Por lo que γ_1 puede despreciarse y además, si se tiene en cuenta que en muchos casos puede aceptarse que no ocurren deformaciones, el valor de γ es igual a cero y las ecuaciones I.12 y I.13 se convierten en:

$$X = \varepsilon_e \left(1 - \frac{1}{r_2} \right) \tag{I.16}$$

Como predice el modelo del HDM propuesto por Fito y Pastor (1994) sin considerar las deformaciones del producto.

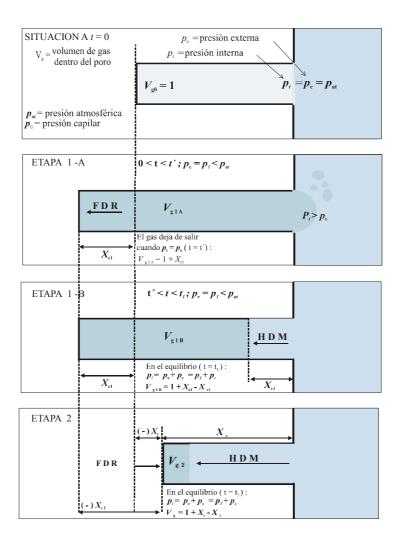


Figura I.4. Sistema sólido-líquido. Evolución de la deformaciónrelajación y HDM en un poro ideal (adaptado de Fito *et al.*, 1996).

En algunos productos, sin embargo, los cambios de presión comportan cambios considerables en la estructura, debido a las propiedades viscoelásticas de la misma (Pastor, 1994; Andrés, 1995; Fito *et al.*, 1996; Salvatori *et al.*, 1998), lo que ha llevado a la conclusión de que el HDM tiene lugar acoplado con fenómenos de

deformación-relajación (DRP) de la matriz sólida del alimento poroso. La actuación del HDM y DRP estará muy afectada por la microestructura del alimento y sus propiedades mecánicas, así como las propiedades de flujo del líquido externo en los poros (Talens, 2002) pudiendo a su vez ambos fenómenos provocar importantes cambios en las propiedades físicas del producto (Martínez-Monzó, 1998; Martínez-Monzó *et al.*, 1997, 1998 y 2001; Fito *et al.*, 2001 y 2002).

Para explicar el acoplamiento de los dos mecanismos, HDM y DRP, en operaciones con cambio de presión, se ha propuesto un modelo matemático (Fito y Chiralt, 1995; Andrés, 1995; Fito *et al.*, 1996) que tiene en cuenta los posibles cambios de volumen que implica la operación. Mediante este modelo se ha caracterizado el comportamiento de un gran número de frutas y vegetales durante la impregnación a vacío en términos de los niveles alcanzados de impregnación y deformación de las muestras, demostrándose la viabilidad del cambio composicional rápido de las mismas por la acción de un simple pulso de vacío en el sistema disolución-producto (Salvatori *et al.*, 1998; Sousa *et al.*, 1998; Fito y Chiralt, 2000; Andrés *et al.*, 2001; Gras *et al.*, 2001 y 2002).

El sentido de las deformaciones (γ), así como, la mayor o menor impregnación (X) conseguidos con este tipo de operaciones, depende esencialmente de la estructura del material, de sus propiedades mecánicas y naturalmente de las condiciones de trabajo. La estructura del tejido desempeña un papel importante, no sólo por su porosidad total, sino también por el tamaño y distribución de poros, y por tanto, están comunicados entre ellos y con el exterior. La existencia de poros

más o menos impedidos a la transferencia de gas y líquido, condicionará la deformación e impregnación del material.

Teniendo en cuenta las características del HDM, la impregnación a vacío de un material poroso depende de los siguientes factores:

- a) Estructura del tejido (tamaño y distribución d los poros).
- b) Tiempo de relajación (t_r) de la matriz sólida que es función de las propiedades mecánicas del material.
- c) Velocidad de flujo del gas y líquido en el HDM, que a su vez es función de estructura (tamaño y forma de los poros) y de la viscosidad de la disolución.
- d) Tamaño y forma de la muestra.

Estos factores afectan a la cinética de los tres fenómenos acoplados en la impregnación a vacío: la salida de gas, la deformación-relajación de la matriz sólida y la entrada de líquido. Los resultados del proceso de impregnación dependerán de cuál de ellos sea el fenómeno limitante en cada período (t₁ y t₂) (Panadés, 2000).

Pueden definirse los tiempos característicos de penetración (t_p) o relajación (t_r) para el HDM y DRP. Si los valores de t_r son mucho más largos que los de t_p , el transporte de gas líquido ocurre sin deformar la muestra:

$$\gamma_i = 0 \tag{I.17}$$

$$X \to \varepsilon_{\rm e} \left(1 + \frac{1}{r} \right) \tag{I.18}$$

En el caso opuesto de que $t_r << t_p$, el principal efecto será la deformación, y el HDM no actuará de forma significativa:

$$X_i \to 0 \tag{I.19}$$

Cuando t_r y t_p son del mismo orden de magnitud, el acoplamiento de los mecanismos anteriormente descritos conduce a la ecuación donde y puede ser negativa o positiva.

En conclusión, los tratamientos a vacío durante las operaciones sólido-líquido en alimentos, pueden afectar sensiblemente a la cinética de los fenómenos de transferencia de masa y calor, como consecuencia de las modificaciones estructurales, físicas y químicas debidas a la actuación de HDM y de DRP. La calidad del producto final puede verse afectada, por tanto, por las mismas razones. Algunas modificaciones pueden ser caracterizadas por los valores de X y de γ, ambos relacionados con la porosidad eficaz de la matriz sólida y con las variables de operación. El análisis de las relaciones entre la cinética del HDM-DRP y las propiedades estructurales y mecánicas del producto inicial y final y las variables de proceso, es necesario para una mejor modelación de las operaciones sólido-líquido (Panadés, 2000).

3. FRUTAS MÍNIMAMENTE PROCESADAS.

La terminología que define a los alimentos mínimamente procesados se ha transformado, recientemente, en un concepto mucho menos restrictivo en su significado (Welti-Chanes et al., 1997). Dicho concepto se unió originalmente a la carne fresca y a sus productos, y venia caracterizado por la presencia de tejidos vivos. La producción de frutas hortalizas mínimamente procesadas comenzó hace aproximadamente 30 años, por la demanda existente y principalmente por empresas del catering y de comida rápida (Nguyen y Carlin, 1994). Este tipo de productos ha recibido numerosas denominaciones, según los países y el modo de preparación. En países francófonos se les llama productos cuarta gama (4ème Game) y en países anglosajones se les denomina productos mínimamente procesados (minimally processed; slightly processed) o listos para su consumo (ready to eat o ready to use) o recién cortados (fresh-cut).

3.1. CALIDAD DE FRUTAS MÍNIMAMENTE PROCESADAS.

Los alimentos MP tienen una vida útil reducida cuando se comparan con las frutas y vegetales sin ningún tipo de tratamiento, en parte debido a los cambios fisiológicos que tienen lugar inducidos por las heridas producidas en los tejidos (Baldwin *et al.*, 1995). Los daños al tejido por las simples operaciones de corte o pelado, estimulan la actividad respiratoria y la producción de etileno, lo que induce la biosíntesis de enzimas asociadas a un incremento en la velocidad de los procesos

metabólicos y de otras reacciones bioquímicas responsables del cambio de color, aroma, textura y valor nutritivo que conducen a la senescencia de los tejidos vivos (Cantwell, 2002). Procesos biológicos tales como la respiración, maduración y senescencia continúan en la fruta después de la cosecha. Ciertos frutos carnosos, como el plátano, la manzana o la papaya tienen una respuesta respiratoria durante la maduración, conocida como climatérica (Azcon-Bieto y Talon, 2000; Paull y Chen, 1997). Al inicio de la maduración de los frutos climatéricos, la respiración se incrementa de forma muy rápida, coincidiendo con aumentos en la producción de etileno que estimula la maduración. Las características organolépticas de los frutos climatéricos se desarrollan durante este período de incremento de respiración (Azcon-Bieto y Talon, 2000).

Para conseguir prolongar el almacenamiento de estos alimentos es por tanto necesario controlar la respiración y los posibles fenómenos anaerobios durante el envasado que pueden provocar cambios en el aspecto, aroma y sabor del producto, teniendo como consecuencia el rechazo del consumidor. Entre los factores mas importantes que afectan a la respiración, destacan la temperatura, la concentración de los gases de la atmósfera que envuelve al producto, el estado de madurez de la fruta, los tratamientos a los que se ha sometido, etc (Brecht, 1995). Tanto la emisión de CO₂ como el consumo de O₂ pueden ser utilizados para medir la tasa de respiración de plantas (TR) (Azcon-Bieto y Talon, 2000). La tasa respiratoria se define como la cantidad de anhídrido carbónico emitido y de oxígeno consumido por kg de fruta y hora (Fonseca, *et al.*, 2002). Las unidades de la tasa de respiración pueden ser en moles: mol kg⁻¹ h⁻¹, en presión: atm kg⁻¹ h⁻¹ o de volumen: ml kg⁻¹h⁻¹.

Si se mide simultáneamente el intercambio gaseoso entre CO2 Y O2

se puede calcular el cociente respiratorio (CR) que es la relación entre las moléculas de CO₂ emitido y las moléculas de O₂ consumido (Azcon-Bieto y Talon, 2000). Este CR abarca un rango comprendido entre 0.7 y 1.3 dependiendo del sustrato metabólico. Normalmente su valor es igual a 1.0 si los sustratos metabólicos son carbohidratos. Si el sustrato es un lípido el CR es menor que la unidad, y si es un ácido orgánico el CR será mayor que la unidad (Kader, 1987). Así el valor de CR es una medida del contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno que tiene el sustrato respiratorio utilizado (Azcon-Bieto y Talon, 2000). Cuando tiene lugar la respiración anaerobia el valor de CR es mucho mayor que 1. Esto es debido a que en el metabolismo fermentativo la producción de etileno implica la descarboxilación de piruvato con la formación de CO2 sin consumo de O₂ (Fonseca et al., 2002). La concentración de O₂ a la que se inicia la fermentación se conoce como punto de extinción y depende de numerosos factores como la especie, la variedad, el grado de madurez y la temperatura (Stern et al., 2001).

El corte de los tejidos vegetales provoca también descompartimentación celular, que permite la entrada en contacto de enzimas de localización citoplasmática con substratos de localización vacuolar. Igualmente se produce una fuerte pérdida d jugos celulares, incrementándose la actividad de agua y el área de superficie por unidad de volumen. Esto puede acelerar la pérdida de agua y, además, el exudado constituye un medio muy favorable para el desarrollo de microorganismos (Figura I.5) (Carlin et al., 1990; Izumi et al., 1996). Además, las operaciones de preparación de productos mínimamente procesados incrementan la contaminación microbiológica por transferir la microflora de la piel y de los utensilios utilizados a los tejidos del fruto,

disminuyendo la estabilidad del mismo (Pitita et al., 1999).

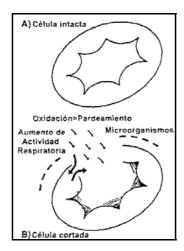


Figura I.5. Daño celular originado por el corte (Adaptado de Wiley, 1994)

Aunque el deterioro de la mayoría de los alimentos ha sido atribuido únicamente a microorganismos, es un hecho que las pérdidas en postcosecha de frutas y hortalizas pueden reducirse no sólo controlando el crecimiento de estos microorganismos, sino inactivando las enzimas endógenas que continúan actuando en los frutos procesados y almacenados (Ashie, *et al.*, 1996). La tabla I.3 recoge algunos de los principales microorganismos y enzimas responsables de la mayor parte de las alteraciones en FMP, junto con el efecto que producen y las medidas preventivas de control mas utilizadas.

Dentro del control del crecimiento microbiano, la temperatura es el factor más eficaz $(0 - 1^{\circ}C)$, ya que las FMP no reciben tratamientos severos con calor y generalmente, el empleo de aditivos para su conservación es poco frecuente (Artés y Artés, 2000). El daño

microbiano puede ser la mayor fuente de trastornos en frutas y hortalizas MP y puede ocurrir más rápidamente, debido a los altos niveles de azúcares encontrados en la mayoría de las frutas (Bracket, 1994). Sin embargo, la acidez del tejido de las frutas junto con la naturaleza de los ácidos orgánicos que contienen, usualmente ayuda a suprimir el crecimiento bacteriano, pero no el de lavaduras y hongos. Los microorganismos asociados predominantemente con trastornos en hortalizas MP son bacterias (i.e. Pseudomonas spp), en tanto que los microorganismos considerados como predominantes causantes de trastornos en frutas MP, son las levaduras y los hongos. En las frutas MP ácidas, las levaduras y los hongos son típicamente asociados con alteraciones del producto. Una reducción en los recuentos iniciales de levaduras y hongos, así como retraso en su crecimiento provocado por el almacenamiento a bajas temperaturas (<5°C), produce un impacto positivo en la ida útil del producto (O'Connor-Shaw et al., 1994; Qi et al., 1998)

Tabla I.3. Enzimas y microorganismos involucrados en el deterioro de fruta mínimamente procesada (adaptado de Pérez, 2003).

Agente de deterioro	Tipo de Agente	Efectos	Prevención/Control
Enzimas	Crolofilasas Antiocianasas	Pérdida del color original Pardeamiento	Alta calidad en materias primas
	Polifenoloxidasa	enzimático. Descenso del valor nutritivo. Pérdida de la calidad comercial.	Variedades adecuadas Aplicación de procesos de y envasados adecuados
	Peroxidasa	Alteración de sabores y aromas. Pardeamiento enzimático.	Mantener bajas temperaturas.
	Pectinmetilesterasa Poligalacturonasa	Ablandamiento de tejidos. Pérdida de firmeza.	Utilización de agentes antipardeantes
	Acido ascórbico- oxidasa	Destrucción de vitamina C	
Microorganismos patógenos	Salmonella Escherichia coli. Y. enterocolítica.	Gastroenteritis	Mantener bajas
	L. monocytógenes	Meningitis	temperaturas durante el proceso.
	S. aureus.	Enterotoxinas	
	Clostridium botulinum	Botulismo	Lavado y desinfección
Otros microorganismo s	Pseudomonas Erwinia Bacterias ácido lácticas Levaduras	Podredumbre blanda bacteriana. Producción de metabolitos.	Uso de buenas prácticas de manufactura.
Mohos	Rhizopus Fusarium y otros	Podredumbre nohosa gris, negra y blanda acuosa.	Evitar creación de medios anaerobios.

4. MINERALES EN FRUTAS Y VEGETALES.

El desarrollo tecnológico actual hace posible la obtención de alimentos enriquecidos a partir de alimentos naturales como son las frutas y hortalizas. El desarrollo de este tipo de productos puede conseguirse mediante la aplicación de la técnica de Impregnación a Vacío y/o deshidratación osmótica (Betoret et al., 2003). Este proceso se basa en el hecho de que los tejidos vegetales poseen una matriz estructural, más o menos compacta, responsables de muchas de las propiedades físicas y mecánicas del producto. Dicha estructura es susceptible de ser utilizada como soporte de componentes de actividad fisiológica (Gras et al 2003), Mediante esta técnica es posible incluir elementos minerales en la estructura de un alimento sin provocar importantes cambios en sus características organolépticas iniciales (Betoret et al., 2003). Se ha mencionado que ciertos elementos minerales están estrechamente relacionados con los mecanismos de defensa de las plantas, ya que son componentes integrales de las células, substratos y enzimas, además actúan como inhibidores y reguladores del metabolismo (Saborío, 1997). Además los alimentos impregnados a vacío pueden comercializarse como productos frescos mínimamente procesados o bien aplicar un secado posterior para obtener una mayor estabilidad (Grass et al, 2003).

4.1. EL CALCIO EN TEJIDOS VEGETALES.

El calcio, con número atómico 20, es un elemento que pertenece al grupo de los alcalino-térreos y que en disoluciones acuosas se encuentra

normalmente en forma de catión divalente (Ca²⁺). En células vegetales el Ca²⁺ se encuentra principalmente asociado a estructuras en la pared celular o bien almacenado en el sistema de endomembranas (Redondo-Nieto, 2004). En cambio, los niveles de Ca²⁺ libre en el citoplasma son muy bajos, manteniéndose entre 0.2μM y 0.3μM gracias a la baja permeabilidad que presentan las membranas al Ca²⁺, así como la presencia de transportadores específicos que lo almacenan en el retículo endoplasmático, cloroplastos y vacuola (Redondo-Nieto, 2004).

El calcio está considerado como el principal responsable de la formación de la lámina media, estructura y permeabilidad de la pared celular, así como también de la elongación y división celular. Además, es el elemento mineral que más influencia tiene sobre el retraso de la senescencia, control de desórdenes fisiológicos y efecto sobre diferentes tipos de patógenos, en frutas y vegetales (Saborío, 1997). Al microscopio electrónico puede comprobarse cómo en tejidos deficientes en este elemento, las membranas aparecen desorganizadas. También la eliminación de calcio mediante agentes quelantes provoca un aumento en el flujo iónico en uno y otro sentido hacia ambos lados de la membrana. El calcio puede actuar como agente protector contra los iones hidrógeno, concentraciones salinas elevadas o bien contra otros iones presentes en el medio potencialmente tóxicos. Como cofactor enzimático son conocidos los efectos termoestabilizadores del calcio en las α-amilasas (Barceló Coll et al., 2001). La velocidad de la senescencia con frecuencia depende del estado del calcio en el tejido y que por el incremento en los niveles de calcio, varios parámetros de la senescencia como la respiración,

contenido en proteínas y clorofila, y la fluidez de la membrana son alterados (Suutarinen *et al.*, 1999).

4.2. PAPEL DEL CALCIO SOBRE LA ESTRUCTURA DE LA PARED CELULAR EN FRUTAS.

El calcio juega un papel primordial en la estabilización de la pared celular vegetal ya que en la lámina media se encuentra unido a los grupos R-COO de las ácidos poligalacturónicos presentes en las pectinas, permitiendo la unión de varias cadenas formando la conocida estructura denominada "caja de huevos", ver figura I.6 (Redondo-Nieto, 2004)

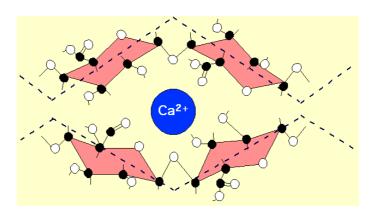


Figura I.6. Estructura de la caja de huevos, (adaptado de Redondo-Nieto, 2004)

Según el modelo de "la caja de huevos", la asociación entre las pectinas de bajo grado de metilación y los iones de calcio provocan la formación de estructuras polímericas con alta reticulación. Como

consecuencia, los productos vegetales que contienen pectinas con un grado bajo de metilación, después de los tratamientos con calcio, muestran consistencias mas altas o, si es un fluido, una viscosidad aparente más alta (Pérez, 2003). Micrografías electrónicas muestran a la pared celular como una composición de fibras de celulosa embebidas en una matriz consistente en gran parte de sustancias pécticas, hemicelulosas, proteínas, ligninas, solutos de bajo peso molecular y agua. La celulosa le confiere rigidez y resistencia, mientras que las sustancias pécticas y hemicelulosas confieren plasticidad y la capacidad de extenderse (Suutarinen *et al.*, 1999).

El calcio fortifica la fruta cambiando la estructura de la pectina, fortifica la pared celular en frutas mediante la interacción con el ácido péctico de las células de pared para formar pectato cálcico (Suutarinen *et al.*, 1999). Además, el calcio puede mejorar la textura de un tipo de tejidos de la planta y carecer de efectos en otro tipo de tejidos de la misma (Ahrni *et al.*, 2001).

La actuación del calcio como agente preservante de la firmeza de los tejidos vegetales da lugar, además, a la aparición de otros efectos derivados de éste, como son la disminución del pardeamiento enzimático y del crecimiento microbiano en el tejido, dependiendo del tipo de sal utilizada (Pérez, 2003).

La disminución del pardeamiento enzimático se sustenta en la teoría de que el calcio ejerce una acción de fortalecimiento de las paredes y membranas celulares y como resultado, se produce una menor liberación de la polifenol oxidasa o de substratos a las superficies cortadas (Del Valle *et al*, 1998). Así se ha observado como consecuencia de la adición de calcio la reducción del pardeamiento enzimático en

rodajas de manzanas y de pera (Del Valle *et al*, 1998., Rosen y Kader, 1989). Además, la estabilización y/o reforzamiento de las paredes celulares provocados por el calcio pueden intensificar la resistencia del tejido celular a los ataques bacterianos (Pérez, 2003). En trabajos con lactato de calcio en melón mínimamente procesado se ha observado un efecto de secado en las superficies la fruta, lo que redujo el crecimiento bacteriano, probablemente debido a la reducción en la disponibilidad de agua superficial (Luna-Guzmán y Barret, 2000., Lund, 1983). Izumi y Watada (1994) concluyeron que debido a que el efecto del calcio fue observado únicamente después de varios días de almacenamiento de zanahoria mínimamente procesada, la ausencia del crecimiento de la resistencia del tejido celular la infección bacteriana y no a la acción bactericida de las sales de calcio.

Por otra parte, los tratamientos con calcio reducen la tasa respiratoria y por lo tanto pueden prolongar el periodo de almacenamiento de la fruta (Del valle *et al.*, 1998; Glenn *et al.*, 1988) y disminuir la producción de etileno (Dilley, 1990). La disminución de etileno es debida a que concentraciones a 1μM de calcio citosólico pueden inhibir la acción de muchas enzimas (Azcón-Bieto y Talón, 2000). El calcio citosólico juega un papel importante en la regulación de la actividad respiratoria, estando inversamente relacionados (Slocum y Roux, 1982). Las corrientes citoplasmáticas también se ven inhibidas con concentraciones por encima de 1μM, y además se favorece la formación de sales de calcio insolubles con ATP y otros fosfatos orgánicos (figura I.7.)

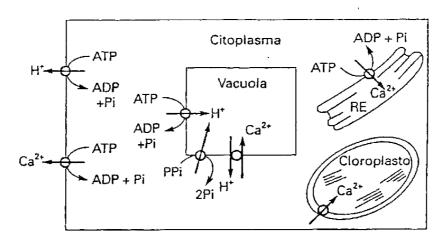


Figura I.7. Regulación de la concentración intracelular de Ca²⁺, que se acumula en la vacuola en forma de oxalato, carbonato, etc., pero también en el retículo endoplasmático (RE) y en el cloroplasto. (Adaptado de Azcón-Bieto y Talón, 2000).

II. Objetivos y Plan de Trabajo.

1. OBJETIVOS.

1.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar el efecto de la deshidratación osmótica, la impregnación a vacío y la adición de calcio, en la cinética de deshidratación y en diferentes propiedades relacionadas con la calidad de la papaya.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterización de la cinética de deshidratación osmótica de papaya con disoluciones de sacarosa de diferentes concentraciones con y sin adición de lactato cálcico a presión atmosférica o aplicando un pulso de vacío.
- Caracterización del volumen y porosidad de las muestras de papaya fresca y deshidratada para los diferentes tratamientos.
- Analizar el efecto de los tratamientos osmóticos, hasta 20 ºBrix de concentración, sobre las propiedades fisicoquímicas, ópticas y mecánicas.
- Evaluar el efecto de los distintos tratamientos osmóticos sobre la tasa de respiración.
- Evaluar el crecimiento de microorganismos en papaya osmodeshidratada y almacenada durante 15 días a 10°C.

2. PLAN DE TRABAJO

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA

- Preparación de las muestras y de las distintas disoluciones osmóticas.
- Diseño y realización de los tratamientos osmóticos a 30 °C (8 tratamientos en total):
 - a presión atmosférica (OD) y con pulso de vacío (PVOD).
 - con y sin lactato cálcico al 1%.
 - con disoluciones osmóticas de sacarosa de 45 y 65 ºBrix.
- Modelización de las ganancias de sólidos, pérdida de agua y pérdida de peso de las muestras de papaya para los diferentes tratamientos osmóticos.
- Modelización de la cinética de los cambios de concentración en la fase líquida de las muestras para los diferentes tratamientos osmóticos.

2.2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA MATERIA PRIMA DEBIDO A LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

 Determinación del tiempo de tratamiento requerido para que todas las muestras alcancen un valor de 20 °Brix en la fase líquida de la fruta para los diferentes tratamientos y preparación de las mismas. Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de la materia prima y de las muestras a lo largo de los tratamientos osmóticos: variación de peso, volumen, densidad, porosidad, contenido de humedad y sólidos solubles.

2.3 ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS DE COLOR Y DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

 Determinación de las propiedades ópticas y mecánicas de las muestras frescas y deshidratadas (hasta 20 °Brix).

2.4. ESTABILIDAD DE LA PAPAYA PROCESADA

- Medida de la tasa de respiración durante 7 días de almacenamiento.
- Estudio microbiológico de muestras frescas y deshidratadas (hasta 20°Brix) durante 15 días de almacenamiento.

1. INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de nuevas tecnologías que implican un procesamiento mínimo del alimento ha permitido la obtención de productos escasamente procesados que conservan sus características sensoriales y nutritivas del alimento fresco (Moreno *et al.*, 2001).

En los últimos años se han realizado numerosos estudios acerca de la conservación de alimentos utilizando estas nuevas tecnologías entre ellas la deshidratación osmótica (OD), la cual permite reducir la actividad de agua del producto, conservando las características de color, textura y aroma y reduce las reacciones de deterioro prolongando la vida útil del producto (Moreno *et al.*, 2003).

Los cambios físicos y químicos que pueden tener durante el proceso de deshidratación osmótica, entre otros son: pérdida de agua y solutos nativos, penetración/difusión de disolución osmótica y alteración celular, debida a reacciones químicas y bioquímicas, cuyo grado depende de las condiciones de proceso y de las características del producto. Durante la deshidratación osmótica se produce la transferencia de masa a través de la membrana celular mediante dos flujos en contra corriente: difusión de agua desde el alimento a la disolución y difusión desde la disolución al alimento (Kowalska y Lenart, 2001). Otra modalidad del proceso corresponde a la deshidratación osmótica con pulso de vacío (PVOD), la cual consiste en la aplicación de vacío durante períodos cortos de tiempo, seguido de presión atmosférica, produciendo un intercambio interno gas/líquido por disolución osmótica a través del mecanismo hidrodinámico (Fito y Chiralt, 1997).

Estudios previos de deshidratación osmótica de papaya (Moreno, et al., 2003; Escriche, et al., 1999, Tapia, et al., 1999) señalan que la pérdida de agua y ganancia de solutos es más rápida cuando a las muestras de papaya se les somete a un pulso de vacío (PVOD) que cuando son tratadas a presión atmosférica (OD). Encontraron que la papaya es una fruta poco porosa (3.4 - 4%) y que se puede disminuir la aw y humedad, así como también el pH cuando a las disoluciones se les añade ácido cítrico y/o sorbato potasico. Moreno, et al., (2001) concluye que la aplicación del pulso de vacío en el proceso de impregnación tiene un efecto significativo cuando se aplica a temperaturas superiores a 30°C. Otros estudios relacionados con las variables de proceso mostraron que incrementando la temperatura y la concentración de azúcar de las disoluciones osmóticas, la presencia de calcio y/o sustitución de sacarosa con jarabe de glucosa estimulan la pérdida de agua pero obstaculizan la ganancia de azúcares en las muestras de papaya (Heng, et al., 1990).

El objetivo principal del presente capítulo es evaluar el efecto de algunas variables de proceso, como son la concentración de la disolución osmótica, la aplicación de pulso de vacío y la adición de calcio (en forma de lactato de calcio), sobre:

- a) la cinética de deshidratación de la papaya a tiempos cortos de tratamiento.
- b) en los cambios macroestructurales en el tejido con relación con la evolución del proceso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIA PRIMA

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando papayas de la variedad *Solo* compradas en un mercado local, el mismo día de la realización de las experiencias. La elección de las frutas se basó en la similitud de distintas características fisicoquímicas tales como tamaño, color, grado de madurez o ausencia de defectos superficiales, con el objeto de conseguir la mayor homogeneidad posible de las muestras de partida y reducir de este modo la heterogeneidad en los resultados.

Como agente osmótico se utilizaron soluciones de sacarosa (azúcar comercial de grado alimentario) en agua destilada a dos concentraciones (45 y 65°Brix). Con y sin adición de lactato de calcio en una proporción del 1% con la finalidad de reforzar los tejidos del producto y con ello tratar de aumentar su firmeza.

2.2. EQUIPOS E INSTALACIONES

Las experiencias de deshidratación osmótica, con y sin pulso de vacío, se realizaron en el laboratorio de fisicoquímica del Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia. Los materiales y equipos utilizados para la experimentación fueron los siguientes:

- Baño de acero inoxidable con recirculación y control de temperatura.
- Vasos de precipitado de plástico con capacidad de 5000 mL.

- Agitador mecánico.
- Cestas de plástico de geometría circular con 17 cm de diámetro y 4
 cm de altura, con capacidad para 6 muestras cada una de ellas.

Para la realización del pulso de vacío en el estudio de equilibrio se utilizó un equipo construido a nivel planta piloto, formado por una cámara de vacío donde las presiones subatmosféricas se consiguen mediante una bomba de anillo líquido para vacío elevado (SIHI LOHE – 25007 BN131.010) conectada al sistema, y un panel de control que permite regular la presión de trabajo.

2.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las papayas seleccionadas eran cortadas a la mitad, eliminando semillas y piel superficial de la pulpa. Cada mitad se dividió longitudinalmente en 3 partes, dependiendo del tamaño de las mismas. Cada sección longitudinal fue dividida transversalmente en 7 partes de 1 cm de espesor, desechando la sección del pedúnculo y la parte final de la rebanada, finalmente se eliminaba la piel de cada muestra individual.

Las muestras se pesaron y colocaron en cestas de plástico. Cada cesta estaba dividida en seis celdas individuales para poder identificar a posteriori las muestras. Debido a este modo de identificación de las mismas, se pudo facilitar el estudio del efecto de la deshidratación osmótica sobre cada una de ellas y referir las variaciones de sus características respecto a las de la muestra fresca de la que procedían.

Las cestas se introdujeron en los vasos de precipitado provistos de la disolución osmótica, los cuales permanecían en el baño a temperatura

constante. Las muestras fueron extraídas a los 15, 30, 45, 60, 120 y 300 minutos respectivamente. Se trabajó a temperatura controlada de 30°C y se aseguró una suficiente agitación de la disolución osmótica alrededor de las muestras para prevenir posibles diluciones en la zona próxima a la interfase (control interno del proceso). Una vez extraídas las muestras de las cestas, se eliminó la disolución superficial utilizando papel absorbente, posteriormente se realizaron los siguientes controles a cada una de ellas: peso, humedad, contenido en sólidos solubles y actividad de agua.

Para cada concentración de sacarosa se llevó a cabo un tratamiento a presión atmosférica y un tratamiento con pulso de vacío; en este último caso, el vaso que contenía las muestras se mantuvo a vacío durante los primeros 10 minutos del proceso a una presión de trabajo de 50 mbar. Transcurrido este tiempo, se rompió el vacío restaurándose la presión atmosférica.

2.4. ANÁLISIS REALIZADOS

2.4.1. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DE PESO.

Se determinó el peso de cada muestra, antes y después de su correspondiente tratamiento con la disolución osmótica, empleando para ello una balanza digital de 0.0001 g de precisión.

2.4.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA (aw).

Las determinaciones de a_w se realizaron en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 35 °C, empleando para ello un higrómetro de punto de rocío marca "Decagón", modelo CX-3, con una sensibilidad de ± 0.001 , el cual se había calibrado previamente con una disolución saturada de dicromato de potasio.

Previamente las muestras habían sido homogeneizadas con un equipo Ultra-turrax y colocadas en las cajas portamuestras que acompañan al equipo.

2.4.3. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN SÓLIDOS SOLUBLES.

La determinación de sólidos solubles se realizó por refractometría (°Brix) en las muestras homogeneizadas previamente con un equipo Ultraturrax a 9500 r.p.m. Se empleó para ello un refractómetro ABBE ATAGO 89553 de Zeiss, atemperado a 20 °C. Tras la homogenización, se recogía una pequeña muestra de papaya a través de una pipeta Pasteur de punta capilar y se depositaba sobre el refractómetro.

2.4.4. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD.

Para la determinación de humedad se siguió el método 934.06 (AOAC, 2000) para frutas ricas en azúcar. Este método se basa en la determinación de la pérdida de peso de una muestra cuando se coloca en

una estufa a vacío a una temperatura constante de 60 °C, permaneciendo hasta alcanzar un peso constante. La variación de peso, antes y después del secado en la estufa, referida al peso final de la muestra proporciona la humedad de la misma (g agua / g muestra).

2.4.5. DETERMINACIÓN DE VOLUMEN Y DENSIDAD.

Las densidades de las muestras de papaya se determinaron por desplazamiento de volumen con un picnómetro a 20°C. Para ello se introducía en el picnómetro una lámina de papaya y utilizando agua destilada o disolución osmótica como líquido de referencia, según los casos, se determinaba el volumen de muestra por desplazamiento del líquido de referencia en el picnómetro. Debido a que la muestra no se desaireó y, por tanto, contenía aire ocluido en los poros, se obtuvo un valor de densidad aparente (ρ_a). Los valores de ρ_a (kg/m³) se obtuvieron aplicando la ecuación III.1 a los datos tomados con el picnómetro:

$$\rho_{a} = \frac{P_{f}}{P_{L} + P_{f} - P_{f+L}} \cdot \rho_{L}$$
(III.1)

donde:

 ρ_L = densidad del líquido de referencia (kg/m³).

P_L = Peso del picnómetro enrasado con el líquido de referencia (g).

 P_f = Peso del trozo de fruta (g).

 P_{f+L} = Peso del picnómetro + trozo de fruta enrasado con el líquido de referencia (g).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

El análisis cinético de la deshidratación osmótica de papaya se realizó en base a un modelo previamente descrito, en el que se integran mecanismos pseudodifusionales (difusionales y osmóticos) e hidrodinámicos (impregnación por cambios de presión y capilaridad) (Fito y Chiralt, 1997).

El análisis se realizó desde 2 puntos de vista:

- 1) A través del análisis de la cinética de pérdida de peso, asociada con la pérdida de agua y ganancia de solutos, mediante un modelo empírico en términos de la raíz cuadrada del tiempo (Fito y Chiralt, 1997; Barat *et al.*, 1997), lo que se asocia al rendimiento del proceso.
- 2) Por otra parte, con el fin de determinar la calidad y estabilidad de las frutas se analizaron los cambios de composición ocurridos en la fracción líquida de la misma utilizando para ello una aproximación difusional.

Para los cálculos de las ganancias netas de peso (ΔM), agua (ΔM_w) y solutos (ΔM_s) se utilizaron las ecuaciones III.2, III.3 y III.4.

$$\Delta M = \frac{M^t - M^0}{M^0}$$
 (III.2.)

$$\Delta M_{w} = \frac{\left(M^{t} x_{w}^{t}\right) - \left(M^{0} x_{w}^{0}\right)}{M^{0}}$$
 (III.3.)

$$\Delta M_{s} = \frac{\left(M^{t} x_{s}^{t}\right) - \left(M^{0} x_{s}^{0}\right)}{M^{0}}$$
(III.4.)

donde:

 M_0 = masa inicial de muestra (kg)

 M_t = masa de muestra a tiempo t (kg)

 x_s^0 = Fracción másica de sólidos solubles de la muestra a tiempo 0 (°Brix)

 x_s^t = Fracción másica de sólidos solubles de la muestra a tiempo t (°Brix)

x_w⁰= Fracción másica de agua de la muestra a tiempo 0 (kg/kg)

x_w^t= Fracción másica de agua de la muestra a tiempo t (kg/kg)

Para todas las experiencias se comprobaron los balances de materia mediante la ecuación III.5.:

$$\Delta M = \Delta M_w + \Delta M_s \tag{III.5.}$$

3.1.1 BALANCES DE MATERIA.

La variación de la masa total que experimenta cada una de las muestras, en las etapas consideradas en el proceso de deshidratación osmótica, es la combinación de la pérdida de agua, debida a la deshidratación, y de la ganancia de sólidos solubles asociado al gradiente

de concentración con el medio. Para verificar los balances de materia y evaluar posibles errores experimentales, se calcularon las pérdidas y ganancias netas de agua y solutos, comparándose con las pérdidas de masa total (ecuación III.5), evaluadas independientemente. Los valores obtenidos a los diferentes tiempos de estudio, se detallan en las tablas 1,2,3,4,5,6,7 y 8 del apartado de anexos. La ecuación III.5 indica que la pérdida de peso equivale a la pérdida de agua más la ganancia de sólidos solubles calculados según las ecuaciones III.3 y III.4.

La figura III.1 representa los balances de materia para los experimentos realizados. Se observa que en general, los puntos se distribuyen a lo largo y sobre la diagonal, siendo los ajustes de las pendientes próximas a 1. Esta buena correlación de la regresión pone de manifiesto los bajos errores experimentales y la fiabilidad de los resultados. No obstante, en los tratamientos con calcio con 65ºBrix se observa que existe una pérdida de peso ligeramente mayor que la determinada a partir de la pérdida de agua y ganancia de sólidos. Esta mayor pérdida de peso podría deberse a ligeras pérdidas de insolubles de papaya en su manipulación durante el tratamiento, especialmente por la acción del pulso de vacío. El lote de papaya podría afectar también a los resultados, dependiendo de la cohesión del tejido asociada al grado de madurez. Los lotes que presentan la mayor desviación son precisamente los que presentan mayor índice de madurez según los ºBrix iniciales.

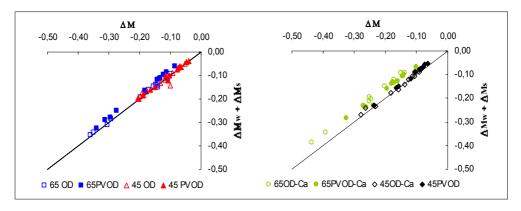


Figura III.1. Balance de materia para el estudio cinético de la papaya. Tratamientos sin y con calcio.

3.1.2 CINÉTICA DE PÉRDIDA DE AGUA Y GANANCIA DE SOLUTOS.

La figura III.2. muestra los cambios o las variaciones de peso (ΔM) , pérdida de agua (ΔM_w) y ganancia de solutos (ΔM_s) , definidas por las ecuaciones III.2, III.3 y III.4, (Fito y Chiralt, 1997), en función de la raíz cuadrada del tiempo para las distintas muestras.

La modelización del comportamiento observado en la figura III.2 mediante el ajuste de las ecuaciones III.6, III.7 y III.8, (Fito y Chiralt, 1997; Barat *et al.*, 1997) permite obtener los coeficientes cinéticos K_i^0 y K_i para la pérdida de agua (i = w), ganancia de solutos (i = s) y pérdida de peso (i = M), respectivamente.

La constante K_i^0 representa la ganancia en uno de los componentes (agua o solutos) ocurrida a tiempos muy cortos de proceso y debidas fundamentalmente a la acción del mecanismo hidrodinámico (HDM) dependiente de gradientes de presión y/o temperatura, que incluye los efectos capilares, y que está sumamente influenciada por la estructura. Los valores de los coeficientes K_i , indican la velocidad de transferencia de agua o solutos debida a mecanismos osmótico/difusionales, dependientes de gradientes de concentración (Fito y Chiralt, 1997). En las tablas III.1, III.2 y III.3 se muestran los valores de estos coeficientes cinéticos para la pérdida de agua, ganancia de solutos y pérdida de peso, respectivamente, obtenidos a partir del ajuste de las ecuaciones III.6, III.7 y III.8, a los datos experimentales.

$$\Delta M_{W} = K_{W} t^{0.5} + K_{W}^{0}$$
 (III.6)

$$\Delta M_{S} = K_{S} t^{0.5} + K_{S}^{0} \tag{III.7}$$

$$\Delta M = K_M t^{0.5} + K_M^{0} \tag{III.8}$$

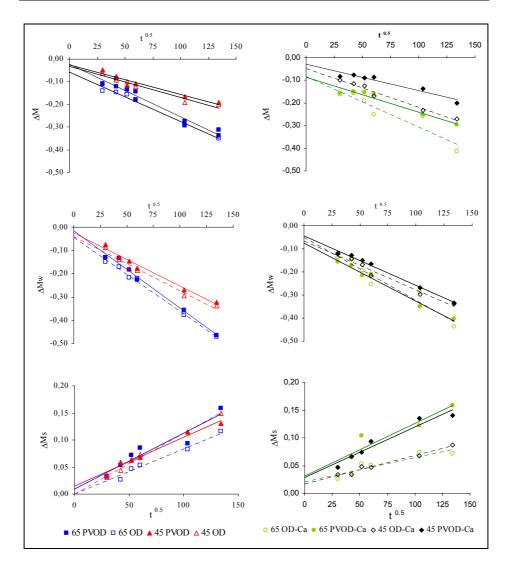


Figura III.2. Pérdidas de peso (a), pérdidas de agua (b) y ganancia de sólidos (c), en función de la raíz cuadrada del tiempo para cada uno de los tratamientos OD y PVOD con y sin calcio.

Tabla III.1. Parámetros cinéticos (ecuación III.6), para la pérdida de

		`	uguu.			
Ys		OD			PVOD	
18	$K_W*100 (s^{-0.5})$	$K_W^{0}*100 (s^{-0.5})$	R^2	$K_W*100(s^{-0.5})$	$K_W^{0}*100 (s^{-0.5})$	\mathbb{R}^2
0.65	-0.32	-4.32	0.976	-0.33	-1.43	0.977
0.45	-0.24	-3.55	0.945	-0.23	-2.56	0.970
Ys	C	D-Calcio		PV	OD-Calcio	
18	$K_W*100 (s^{-0.5})$	$K_W^{0}*100 (s^{-0.5})$	R^2	$K_W*100(s^{-0.5})$	$K_W^{0}*100(s^{-0.5})$	\mathbb{R}^2
0.65	-0.27	-5.12	0.914	-0.26	-7.14	0.947
0.45	-0.21	-6.42	0.963	-0.21	-4.26	0.958

Tabla III.2. Parámetros cinéticos (ecuación III.7), para la ganancia de sólidos.

N/C		OD			PVOD	
ys	$K_S \times 100 \text{ (s}^{-0.5})$	$K_{\rm S}^{0}$ x 100 (s ^{-0.5})	R^2	$K_S \times 100 (s^{-0.5})$	$K_S^0 \times 100 \text{ (s}^{-0.5})$	R^2
0.65	0.09	0.06	0.971	0.10	0.98	0.892
0.45	0.11	0.07	0.992	0.09	1.52	0.972
NG	OD	con calcio		PVC	D con calcio	
ys	$K_S \times 100 (^{s-0.5})$	$K_S^0 x 100 (s^{-0.5})$	R^2	$K_S \times 100 (s^{-0.5})$	$K_S^0 \times 100 \text{ (s}^{-0.5})$	R^2
0.65	0.04	2.1	0.807	0.10	3.1	0.829
0.45	0.05	1.7	0.942	0.09	2.8	0.908

Tabla III.3. Parámetros cinéticos (ecuación III.8), para la pérdida de peso.

			P C S C .			
N/C		OD			PVOD	
ys	$K_{\rm M} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	$K_{\rm M}^{0} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	R^2	$K_{\rm M} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	$K_{\rm M}^{0} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	R^2
0.65	-0.23	-4.86	0.971	-0.23	-2.22	0.951
0.45	-0.13	-3.23	0.877	-0.14	-1.38	0.945
110	OD	con calcio		PVC	D con calcio	
ys	$K_{\rm M} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	$K_{\rm M}^{0} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	R^2	$K_{\rm M} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	$K_{\rm M}^{0} \times 100 ({\rm s}^{-0.5})$	R^2
0.65	-0.22	-8.14	0.846	-0.15	-8.62	0.794
0.45	-0.17	-4.76	0.955	-0.12	-2.99	0.778

Los valores obtenidos para la fracción másica (x_i) expresada en kg por 100 kg de muestra impregnada y deducida de la ecuación III.9 son de 3.6 y 1.5% para las muestras tratadas 45 y 65 °Brix a presión atmosférica y con calcio respectivamente; para las muestras tratadas con 45 y 65 °Brix con pulso de vacío y con calcio se obtuvieron valores de 5.9 y 4.6%

respectivamente, para las muestras tratadas a presión atmosférica y sin adición de calcio los valores fueron 0.15% y 0.23% para las concentraciones de 45 y 65 °Brix respectivamente, y finalmente las muestras a las que se les aplicó pulso de vacío pero no sin adición de calcio presentaron valores de 3 y 1.5% para concentraciones de 45 y 65 °Brix respectivamente.

$$x_{i} = \frac{\frac{K_{s}^{0}}{y_{s}}}{1 + \frac{K_{s}^{0}}{y_{s}}}$$
 (III.9)

Cabe destacar que los valores más altos de impregnación se registraron cuando se trabajaba con la disolución de 45 °Brix, lo cual puede ser debido a que en dicha disolución se produce una relación óptima de viscosidad-concentración, con lo que la pérdida de carga durante la entrada hidrodinámica es menor, alcanzándose niveles de penetración de líquido superiores.

Los valores de K_s indican que la ganancia de solutos fue ligeramente más lenta en las muestras tratadas a presión atmosférica y con adición de calcio, que para el resto de tratamientos, observándose pocas diferencias entre ellos. Esta ganancia ocurre fundamentalmente por dos mecanismos: ganancia hidrodinámica por fuerzas capilares o cambios de presión, que puede ocurrir en tiempos muy cortos, y difusión en los espacios intercelulares, que ocurre a lo largo del tiempo de proceso. Ambos mecanismos son altamente sensibles a la viscosidad, el primero de la disolución osmótica que penetra, y el segundo de la fase líquida de

los espacios intercelulares que, en muestras impregnadas sería la misma disolución. Es posible que los mayores valores de K_s estén afectados por la ganancia progresiva de disolución osmótica.

En muestras con espacios intercelulares pequeños, la impregnación hidrodinámica puede ocurrir de forma retardada a medida que se relaja la contracción volumétrica de la muestra, fomentada por el pulso de vacío (Barat *et al.*, 2001a).

Los valores de K_s indican que la aplicación del pulso de vacío provoca una mejor transferencia de disolución osmótica y mayor ganancia de sólidos.

Los valores de K_w indican que la pérdida de agua ocurrida en las muestras fue más rápida cuando se trabajó con la disolución osmótica más concentrada (65 °Brix), debido al aumento de la fuerza impulsora de proceso, provocado por la gran diferencia de concentración entre la disolución osmótica y el interior de las muestras de papaya, ya que se crea una gran presión osmótica que acelera este proceso. Se observa que el pulso de vacío no tiene efecto en la velocidad de pérdida de agua en ningún caso. Esto indica el escaso peso que tienen los mecanismos dependientes de la porosidad (hidrodinámicos y difusión en los poros) frente a la difusión transmembrana de agua (similar en los tratamientos OD y PVOD) en este caso.

En general, como cabe esperar por la mayor fuerza impulsora del proceso, las pérdidas de agua fueron mayores y más rápidas para las muestras tratadas con 65 °Brix. La aplicación de un pulso de vacío al principio del proceso acelera ligeramente la pérdida de agua de la muestra. Del mismo modo la cinética de perdida de agua disminuye al trabajar con calcio. Estos efectos podrían deberse al reforzamiento

estructural provocado por la acción del calcio, interaccionando con paredes celulares y láminas medias. Esta acción implica cambios en la permeabilidad del soporte inerte de la matriz, por tanto, cambios en la velocidad de transporte de componentes, especialmente del agua que ocurre mayoritariamente a través del ensamblado membrana-pared celular (Chiralt y Fito, 2003).

En la figura III.2 se observa que la pérdida de peso (ΔM) es tanto más rápida cuanto más concentrada fue la disolución osmótica, coherentemente con las mayores pérdidas de agua.

En la tabla III.3 se dan también las constantes cinéticas (K_M) para la velocidad de pérdida de peso, obtenidas del ajuste de la ecuación III.8 a los datos experimentales. Todas las rectas para ΔM vs.: $t^{0.5}$ presentaron una ordenada en el origen significativa.

Se observa que en la velocidad de pérdida de peso (ΔM) el pulso de vacío tiene poca influencia. En cambio la diferencia de concentraciones provoca que se acelere la transferencia de materia de papaya como se observa en los valores obtenidos a 65 °Brix. Este hecho puede explicarse por la mayor perdida de agua que se traduce en una notable disminución en el peso de la muestras.

La velocidad de pérdida de peso de la papaya sucede inicialmente de manera más acelerada con un progresivo retardo a medida que avanza el tiempo de contacto con la disolución osmótica.

3.1.3. RENDIMIENTOS.

Para comparar los rendimientos de los distintos tratamientos, se analizó la evolución de la pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos en función de la concentración alcanzada en la fase líquida de la muestra (z_s) , que es la que determina la actividad de agua del producto y su estabilidad final.

Para corregir las diferencias en la concentración inicial de las muestras (z_s^0) se ha obtenido la representación en términos de z_s - z_s^0 . La figura III.3 muestra dicha evolución tanto para $\Delta M, \ \Delta M_W \ y \ \Delta M_S$. Las diferencias de comportamiento inducidas por los diferentes tratamientos se hacen más evidentes a mayor concentración de la disolución.

Para modelizar el comportamiento de los distintos tratamientos, se realizó un ajuste potencial (ecuación III.10) de los valores absolutos de las pérdidas de peso y de agua, y de la ganancia de solutos. En esta ecuación, los valores de los parámetros a y b, se relacionan con la diferente velocidad de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos, respectivamente, en relación con la concentración alcanzada en la fase líquida de la fruta.

A mayor valor del parámetro a, mayores son los valores de pérdidas o ganancias en relación a la concentración de la fase líquida. Por otro lado, a medida que el parámetro b tiende a 1, más lineal es la variación de estas variables. La tabla III.4 muestra los valores de a y b para todos los tratamientos.

$$y = ax^b (III.10)$$

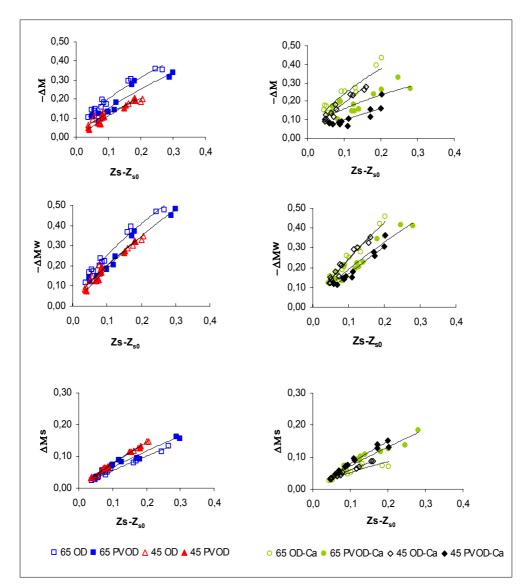


Figura III.3. Evolución de ΔM , ΔM_W y ΔM_S , en función de z_s - z_s^0 .

Tabla III.4. Valores de a y b para los distintos tratamientos.

Trata	miento	°Brix	-a _M	-b _M	-a _W	-b _W	a_{S}	b_{S}
cio	OD	65	0.87	0.64	1.25	0.69	0.41	0.87
Calcio	OD	45	0.61	0.69	1.18	0.76	0.64	0.93
Sin (PVOD	65	0.82	0.73	1.26	0.80	0.45	0.84
S	FVOD	45	1.04	0.97	1.64	0.95	0.58	0.87
oio	OD	65	1.08	0.66	1.63	0.83	0.28	0.73
Calcio	OD	45	1.31	0.83	1.64	0.83	0.37	0.79
п		65	0.56	0.55	1.14	0.77	0.53	0.87
Con	PVOD	45	0.50	0.71	1.24	0.87	0.63	0.89

En base a las relaciones observadas para la pérdida de peso, se deduce que los rendimientos del proceso fueron muy dependientes del tipo de tratamiento. Los tratamientos con calcio dan lugar a un mayor rendimiento en el caso de la aplicación de pulso de vacío, pero implican menores rendimientos en los tratamientos a presión atmosférica, especialmente en el caso de la disolución de 45 °Brix. Este comportamiento es el resultado del diferente balance de flujo de agua y solutos relacionado con la acción predominante de los diferentes mecanismos de transporte en cada caso. Por ejemplo, el tratamiento PVOD con disolución de 45 °Brix con calcio presenta el mayor rendimiento, así como, de los mejores valores en ganancias de solutos y las menores pérdidas de agua para un nivel dado de concentración. Puede admitirse, por tanto, que en este caso la muestra presenta con una mayor relación ganancia de solutos/pérdida de agua. A medida que aumenta esta relación, aumentará el rendimiento del proceso.

De los resultados obtenidos parece deducirse que los tratamientos con calcio, y el supuesto reforzamiento de la estructura celular, dan lugar a una mayor limitación en la velocidad de transporte de agua, una mayor efectividad de la impregnación por vacío y un incremento en la velocidad de transporte de solutos. Todo esto comporta un incremento en el rendimiento del proceso asociado al aumento en la relación ganancia de solutos/pérdida de agua.

3.1.4. CAMBIOS DE COMPOSICIÓN EN LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE LA FRUTA.

Los cambios de composición en la fracción líquida de la fruta (FLM) determinan el nivel de concentración de la misma y por tanto su actividad de agua. La modelización de estos cambios es de interés en la predicción de la calidad y estabilidad del producto. Así, para el análisis de los cambios de composición de la FLM se ha propuesto un modelo difusional que permite una buena predicción de la composición final del producto en términos de un coeficiente de difusión aparente y de la cantidad de disolución penetrada por mecanismos hidrodinámicos impulsados por la impregnación a vacío u otros gradientes de presión generados en el tejido (Cháfer, 2000).

Para los diferentes tratamientos se han analizado los cambios composicionales de la fase líquida de la fruta, considerada en términos idealizados como un sistema binario formado por agua más solutos. La fracción líquida de solutos (z_s^t) en dicha fase, en función de la fracción másica de agua y sólidos solubles de la muestra, viene dada por la ecuación III.11. Para los tratamientos donde ocurre una impregnación

inicial de los poros con disolución osmótica, se ha calculado la fuerza impulsora del proceso difusional, teniendo en cuenta el cambio de composición provocado por la acción del pulso. Los valores de la composición de la muestra después de la impregnación (z_s^0 HDM) se han calculado mediante la ecuación III.12, a partir de los valores de la fracción másica de disolución osmótica impregnada (x_I) en cada muestra tras el pulso de vacío, determinada mediante la ecuación III.12, los demás valores corresponden a las fracciones másicas iniciales tanto de agua como de solutos (x_w^0 , x_s^0), la concentración de las respectivas disoluciones osmóticas (y_s) y la fracción de sólidos solubles en la fase líquida de la fruta inicialmente (z_s^0). Para el análisis cinético, se ha considerado la fuerza impulsora reducida (Y) definida por la ecuación III.13, en función de la fracción másica de solutos o de agua en la fase líquida (Cháfer, 2000).

$$z_{s} = \frac{x_{s}}{x_{w} + x_{s}} \tag{III.11}$$

$$z_{s \text{ HDM}}^{0} = \frac{z_{s}^{0} (1 - x_{I}) (x_{w}^{0} + x_{s}^{0}) + y_{s} x_{I}}{(1 - x_{I}) (x_{w}^{0} + x_{s}^{0}) + x_{I}^{I}}$$
(III.12)

$$Y = \frac{(z_s^t - z_s^e)}{(z_s^0 - z_s^e)} = \frac{(z_w^t - z_w^e)}{(z_w^0 - z_w^e)}$$
(III.13)

La evolución de Y con el tiempo es el resultado de la acción simultánea de todos los mecanismos de transporte involucrados en la

deshidratación osmótica. No obstante, cuando se fomenta la acción del HDM mediante pulsos de vacío a tiempos muy cortos de tratamiento es posible desacoplar el efecto del HDM y el resto de procesos pseudo-difusionales (Fito y Chiralt, 1997), de acuerdo con la expresión III.14.

$$Y_{st} = Y_{st} \Big|_{HDM,t=0} *Y_{st} \Big|_{PD,t=0}$$
 (III.14)

Si se conoce la fracción másica de disolución osmótica impregnada durante el pulso de vacío, es posible obtener la composición de la FL después del pulso (z_{wHDM}^0 , z_{sHDM}^0), con lo que es posible calcular la fuerza impulsora (ecuación III.15) responsable de la acción pseudodifusional ($Y_{s,PD}^{t}$):

$$Y_{st,PD} = \frac{(z_{st} - z_{se})}{(z_{sHDM}^{0} - z_{se})}$$
(III.15)

Para obtener los coeficientes de difusión efectiva en la fase líquida de la fruta se utilizó una ecuación fickiana simplificada. Al trabajar con muestras de papaya en forma de láminas de espesor conocido la ecuación empleada para efectuar los cálculos se obtuvo a partir de la disolución integrada para tiempos cortos de la segunda ley de Fick correspondiente a una lámina infinita (ecuación III.16) de semiespesor l (m), considerando únicamente un término de la disolución en serie (Crank, 1975).

$$Y = 1 - 2\left(\frac{D_{e} t}{\Pi 1^{2}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (III.16)

Esta ecuación se ajustó a los datos experimentales 1-Y vs.: t^{0.5}, tal como se representa en la figura III.4.

De los valores de la pendiente obtenidos de los ajustes lineales, se obtuvieron los valores de los coeficientes de difusión (D_e) en la fase líquida de la fruta (tabla III.5).

Los valores de D_e cambian ligeramente por efecto del tipo de tratamiento y/o de la concentración de la disolución osmótica empleada en el proceso de deshidratación. Se observa un ligero aumento en los valores al disminuir la concentración de la disolución, lo cual puede atribuirse a la menor viscosidad de la disolución y la consiguiente diferencia en la contribución de mecanismos hidrodinámicos al coeficiente D_e (Cháfer *et al.*, 2001).

La incorporación de calcio a la disolución osmótica supuso un descenso de los valores de difusividad en los tratamientos OD, pero no afectó o potenció ligeramente los valores de D_e en los tratamientos PVOD.

Tabla III.5. Valores de los coeficientes de difusión efectiva para la papava.

pupuj u							
$y_{\rm s}$	y_s $D_e 10^{-10} (m^2/s)$ de la papaya						
	OD	PVOD	OD-Calcio	PVOD-Calcio			
0.65	2.1	2.5	1.1	2.2			
0.45	3.4	2.5	2.1	3.8			

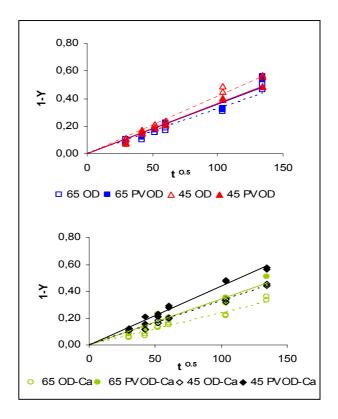


Figura III.4. Representación de 1-Y en función de la raíz cuadrada del tiempo.

Por otro lado, la acción del pulso de vacío implicó un incremento en los valores de D_e, tal como se ha observado en otros frutos (Fito *et al.*, 1999) en los tratamientos con calcio, pero afectó muy poco, o incluso provocó un descenso de dichos valores en los tratamientos sin calcio.

Estos resultados reflejan la diferente contribución de los distintos mecanismos de transporte hidrodinámicos y osmodifusionales y su interrelación en la estructura del tejido donde la acción del calcio podría ser decisiva. La presencia de calcio puede aumentar la rigidez de la estructura celular favoreciendo esto la penetración de la disolución

osmótica por acción del pulso de vacío. De hecho, la fracción másica de disolución osmótica impregnada fue mayor en la muestras tratadas con calcio, incluso sin aplicar vacío, lo cual parece sugerir que la capilaridad también parece favorecerse al tener menor tendencia al colapso de los poros del tejido.

En conclusión del estudio cinético se deduce que la propiedad de transporte efectivo del tejido de papaya se modifica por la presencia de calcio en la disolución por efecto de la concentración de la disolución osmótica y por la acción del pulso de vacío, desde este punto de vista los tratamientos más recomendables serían con la disolución de 45 °Brix, aplicando un pulso de vacío y adicionando calcio porque se acelera el proceso osmótico.

3.2. CAMBIOS ESTRUCTURALES

Un aspecto interesante a considerar en la deshidratación osmótica son los cambios de volumen que experimentan las muestras ya que reflejan macroscópicamente cambios en la estructura del tejido. Estos cambios están relacionados con los flujos netos de ganancia de solutos y pérdida de agua, pero también con los cambios estructurales relacionados con la disminución de la fracción porosa por efecto de los gradientes de presión aplicados en los tratamientos o generados durante los mismos debido a la pérdida de agua celular y la consecuente deformación de paredes y membranas celulares y también con la dificultad de la matriz de células para responder de forma proporcional a la pérdida de volumen de fase líquida (agua mas solutos), fundamentalmente por la rigidez impuesta por las zonas de unión celular (láminas medias) (Ayala, 2001).

Los tratamientos con pulso de vacío pueden provocar además una compresión del volumen de la muestra ocupado inicialmente por la fase gas en los espacios intercelulares (Fito *et al.*, 1996).

3.2.1. CAMBIOS DE VOLUMEN

Para explicar los cambios de volumen de las muestras durante los tratamientos osmóticos, se ha comparado el cambio de volumen medido experimentalmente (ΔV) con el cambio de volumen de la fase liquida de la fruta (ΔV_{FL}), calculado aplicando la ecuación III.17 a partir de los datos de composición de la muestra inicial y tratada, así como la densidad inicial de la muestra (ρ^0) y de la fase líquida de la fruta (ρ_{FL}). El calculo de la densidad de la fase líquida de la fruta se realizó a partir de la concentración de la fase líquida (z_s), mediante la ecuación III.18 que fue obtenida del ajuste ($r^2 = 0.999$) de datos experimentales densidad-concentración para diferentes azúcares y polioles en el intervalo de z_s entre 0 y 0.8 (Lewis, 1996).

$$\Delta V_{FL} = \frac{\frac{m^t \left(x_W^t + x_S^t\right)}{\rho_{FL}^t} - \frac{m^0 \left(x_W^0 + x_S^0\right)}{\rho_{FL}^0}}{\frac{m^0}{\rho^0}}$$
(III.17)

$$\rho_{\rm FL} = 230z_{\rm s}^2 + 339z_{\rm s} + 1000 \tag{III.18}$$

Los valores de ΔV_{FL} se han calculado también de forma independiente a partir de la pérdida volumétrica de agua (ΔV_w) y la ganancia volumétrica de solutos (ΔV_s) mediante las ecuaciones III.19 a III.21 y se han comparado con los valores obtenidos con la ecuación III.17. La figura III.5 muestra una concordancia aceptable de los valores para todos los casos lo que apoya la fiabilidad de los valores obtenidos.

$$\Delta V_{FL} = \Delta V_{w} + \Delta V_{s} \tag{III.19}$$

$$\Delta V_{\rm w} = \frac{\Delta M_{\rm w} \rho_0}{\rho_{\rm w}} \tag{III.20}$$

$$\Delta V_{s} = \frac{\Delta M_{s} \rho_{0}}{\rho_{s}} \tag{III.21}$$

donde:

 ρ^0 = densidad inicial de la muestra en kg/m³

$$\rho_{\rm w} = 1000 \; {\rm kg/m^3}$$

$$\rho_{\rm s} = 1590 \; {\rm kg/m}^3$$

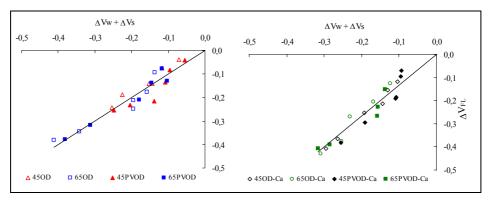


Figura III.5. Comparación entre las variaciones de volumen de la fracción líquida de las muestras (ΔV_{FL}) obtenidas por dos procedimientos diferentes.

El cambio de volumen ocurrido en las muestras durante los tratamientos osmóticos puede ser explicado haciendo uso del modelo descrito por Fito et al., (2002) que atribuye el cambio total de volumen al cambio de volumen de cada una de las 3 fases idealizadas del producto: fase gas (ΔV_{FG}), fase liquida (agua más solutos) (ΔV_{FL}) y matriz sólida (insolubles) (ΔV_{MS}) (ecuación III.22). La fracción de insolubles representa un volumen muy pequeño en comparación con las otras dos fases y puede asumirse que cambia relativamente poco a lo largo del proceso. Los cambios ocurridos en la fase gas y líquida son debidos a la salida y entrada de agua y solutos por los diferentes mecanismos y al cambio paralelo del volumen de poros llenos de gas, en el cual los cambios de presión en el sistema tienen una gran influencia. Para muestras muy poco porosas, ΔV_{FG} es prácticamente cero y la variación de volumen de las muestras viene explicada por la variación de volumen de la fase líquida tanto para los tratamientos OD como PVOD (Martínez-Monzó, et al., 1998). En muestras porosas, los tratamientos OD

comportan una variación de volumen total superior a la de la fracción líquida, debido al colapso parcial del volumen de los poros durante la deformación de la matriz asociada a la deshidratación, mientras que los tratamientos PVOD comportan, por una parte, ganancias de fase líquida sin cambios de volumen de la muestra debido a la entrada de líquido en los poros y cambios en el volumen de los poros llenos de gas asociado al acoplamiento de los fenómenos de impregnación-deformación durante la acción del pulso de vacío (Fito *et al.*, 1996; Barat *et al.*, 2001b).

$$\Delta V = \Delta V_{FL} + \Delta V_{FG} + \Delta V_{MS}$$
 (III.22)

La figura III.6. muestra la comparación de ΔV experimental con ΔV_{FL} para los distintos tratamientos osmóticos. Puede observarse que los puntos correspondientes a los tratamientos OD con y sin adición calcio evolucionan de forma prácticamente independiente de la concentración de la disolución osmótica, según una recta de pendiente $\alpha = 1.16$ (ecuación 23). Durante este primer periodo, puede estimarse la contribución relativa de cada fase (fase líquida y fase gas) a la pérdida de volumen total mediante las ecuaciones III.24 y III.25 (Barat *et al.*, 2001a). Esta contribución fue respectivamente de 0.857 y 0.143.

$$\Delta V = \alpha \, \Delta V_{FL} \tag{III.23}$$

$$\frac{\Delta V_{FL}}{\Delta V} = \frac{1}{\alpha}$$
 (III.24)

$$\frac{\Delta V_{FG}}{\Delta V} = (1 - \frac{1}{\alpha}) \tag{III.25}$$

A un mayor grado de avance del proceso, algunos tratamientos reflejan una pérdida de volumen mayor que ΔV_{FL} lo cual implica que, o bien se dio el colapso del volumen de los poros como consecuencia del deterioro en la arquitectura celular (solubilización de láminas medias) de la fruta, o el llenado de los mismos con la disolución osmótica (en parte impulsado por la depresión interna), lo que implica un incremento del volumen de la fase líquida sin cambios en el volumen total, o que ocurren solapados ambos fenómenos.

En trabajos anteriores en rodajas de manzana, con mayor tamaño de poros (Barat *et al.*, 2001), se encontró una influencia significativa de la viscosidad de la disolución osmótica en la contribución de la fase gas al cambio de volumen total en el primer periodo del proceso, de forma que al aumentar la viscosidad aumentó la contribución de la fase gas. Esto se explicó en términos de la diferente proporción de impregnación capilar de los poros con el líquido externo como consecuencia de la diferente pérdida de carga de cada disolución. A mayor llenado capilar de los poros, menor volumen de fase gas en la muestra y por tanto menor su contribución al cambio de volumen total.

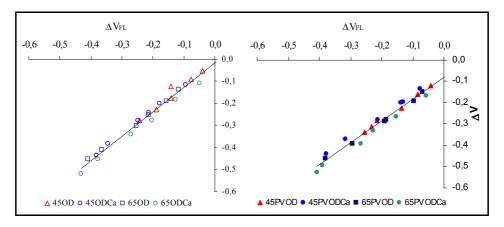


Figura III.6. Comparación de las variaciones de volumen total (ΔV) y de la fracción líquida de la muestra (ΔV_{FL}) para los distintos tratamientos.

En los tratamientos con pulso de vacío (PVOD) se observa un comportamiento en la evolución ΔV vs ΔV_{FL} similar para todas las concentraciones con y sin adición de calcio, de forma que los puntos experimentales se ajustan a una recta de pendiente 1.025 y ordenada en el $\beta = -0.08$ (ecuación III.26). La explicación origen comportamiento radica en los cambios de volumen en la muestra y en la fracción líquida de la misma que supone el pulso de vacío. Esto comporta, por un lado la impregnación de los poros de las muestras con líquido externo, lo que representaría un aumento en la fracción líquida de la muestra sin cambio en el volumen de la misma ya que ocupa parte del volumen inicialmente ocupado por gas. Por otro lado, la compresión que supone la restitución de la presión atmosférica después del pulso, puede implicar, de forma acoplada con la impregnación, un colapso parcial del volumen de los poros con su correspondiente repercusión sobre el volumen aparente de la muestra ($\Delta V = \gamma$), siendo β la suma de la fracción

volumétrica impregnada (X) más la deformada (γ) de la muestra inicial y del orden de la porosidad efectiva del tejido según describe el modelo de impregnación (Fito *et al.*, 1996; Barat *et al.*, 2001a). Estas fracciones afectan al espacio no compartimentado del tejido lleno de gas o líquido intercelular que puede ser expulsado durante el pulso de vacío. En el caso de las muestras estudiadas éste corresponde a un 8% del volumen inicial, del orden de la fracción volumétrica de gas o porosidad (\approx 6-7%) en la papaya. Desde este análisis se deduce que una vez impregnadas las muestras en los tratamientos con pulso de vacío todo el cambio de volumen es explicado por el cambio de volumen de la fase líquida, coherentemente con la desaparición de la fase gas del tejido.

$$\Delta V = \Delta V_{FL} + \beta \tag{III.26}$$

La figura III.7. muestra la variación de volumen total (ΔV) (línea azul), de la fase gas (ΔV_{FG}) (línea roja) y de la fase liquida (ΔV_{FL}) (línea negra) de la papaya para los tratamientos con 45 y 65 °Brix con y sin adición de calcio, respectivamente. Para los tratamientos a presión atmosférica puede observarse la pauta descrita para el volumen de cada fase y el total. La variación de volumen de la fase gas se hace cero para los diferentes tratamientos sin pulso de vacío mientras que a los que se les aplicó el pulso disminuyen progresivamente hasta alcanzar valores de 3%. El volumen de la fase líquida y el volumen total disminuye con rapidez durante los primeros 60 minutos de tratamiento, sucediendo la disminución transcurrido este tiempo de manera más lenta y progresiva. Esta evolución es coherente con el solapamiento mencionado de la

impregnación de los poros (en muy escasa extensión) con el colapso parcial de la arquitectura celular y del volumen de los mismos a tiempos largos de proceso. La pérdida de volumen total es mayor para los tratamientos PVOD que para los tratamientos OD, situación que puede explicarse debido sobre todo a la práctica desaparición (sin reemplazo por solución externa) de la fase gas después del pulso.

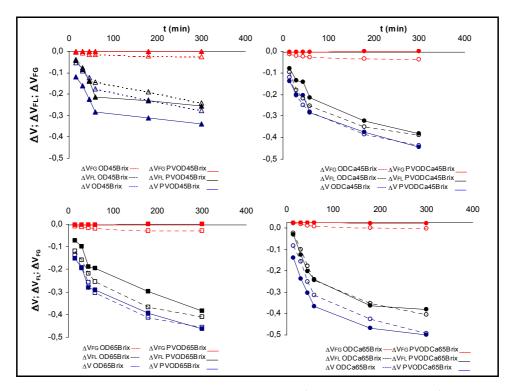


Figura III.7. Variación de volumen total (ΔV), de la fase gas (ΔV_{FG}) y de la fase liquida (ΔV_{FL}) para los todos los tratamientos.

3.2.2. CAMBIOS EN LA DENSIDAD Y POROSIDAD.

Los cambios en los volúmenes relativos de la fase líquida y gas del tejido ocasionan cambios en su porosidad. Su análisis contribuye a clarificar los cambios estructurales ocurridos. Para ello a partir de los datos de masa y volumen de las muestras a diferentes tiempos de tratamiento se ha estimado la variación de densidad aparente (ρ) de las mismas a cada tiempo del proceso (figura III.8). Así mismo, considerando el contenido en agua de cada muestra y suponiendo que el resto de los componentes son hidratos de carbono con densidad 1590 kg/m³ (Lewis, 1996), se ha estimado la densidad real (ρ_r) de las mismas mediante la ecuación III.27. A partir de los valores de densidad real y aparente se ha estimado la porosidad de cada muestra a cada tiempo de proceso (ecuación III.28). La figura III.8 muestra los cambios en la densidad aparente de las muestras respecto a la disolución osmótica.

$$\rho_{\rm r} = \frac{1}{\frac{x_{\rm W}}{1000} + \frac{1 - x_{\rm W}}{1590}}$$
 (III.27)

$$\varepsilon = \frac{(\rho_r - \rho)}{\rho_r} \tag{III.28}$$

En todos los casos la densidad de las muestras aumenta con el tiempo de deshidratación, siendo más evidente en las muestras PVOD debido a la desgasificación que ocurre con más rapidez por efecto del pulso de vacío a diferencia de las OD en las que el llenado de los poros

fue mas lento. En ningún caso se alcanzó la densidad de la disolución y la presencia de calcio en las disoluciones osmóticas no tuvo algún efecto en comparación a las que no tenían calcio.

La figura III.9 muestra la evolución de la porosidad total de las muestras para los distintos tratamientos. Esta evolución es totalmente coherente con el cambio relativo de volumen de las diferentes fases del tejido, comentado en el punto anterior, lo que refuerza las hipótesis comentadas.

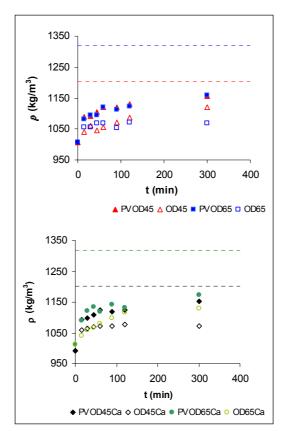


Figura III.8 Cambios en la densidad aparente de las muestras (puntos) respecto a la disolución osmótica (líneas).

En los tratamientos OD se observó un descenso inicial asociado a la entrada capilar de disolución osmótica en los poros y a la pérdida de volumen de los mismos debido probablemente al colapso celular originado por la pérdida de agua. No obstante, entre 90 y 120 minutos de tratamiento se observa un ligero incremento en la porosidad indicando que el volumen de fase líquida descendió en mayor proporción que en la fase gas durante la deshidratación, lo que permite estimar que la impregnación de los poros contribuyó notablemente al descenso de la porosidad en este período. En los tratamientos PVOD se observó que la porosidad descendió prácticamente a cero en todos los casos. La adición de lactato cálcico a la disolución osmótica no parece tener gran efecto en los valores de porosidad total, aunque puede observarse que son ligeramente inferiores a los valores obtenidos con las disoluciones sin calcio.

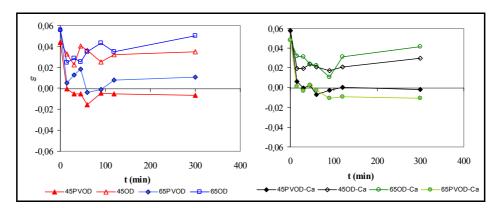


Figura III.9. Evolución de la porosidad total de las muestras para los distintos tratamientos.

Del análisis estructural realizado se concluye que a pesar del escaso volumen de la fase gas en el tejido de papaya fresca (6-7%), los cambios ocurridos en el volumen de la muestra a lo largo del proceso son significativos en la definición de cambio de volumen total de las muestras, aunque la mayor contribución (87%) corresponde a la fase líquida. Con pulso de vacío, una vez impregnadas las muestras todo el cambio de volumen es explicado por el cambio de volumen de la fase líquida, coherentemente con la desaparición de la fase gas del tejido.

IV. Efecto en las PropiedadesÓpticas y Mecánicas

1. INTRODUCCIÓN

El uso de la deshidratación osmótica durante tiempos cortos de procesado y temperaturas moderadas para la obtención de fruta mínimamente procesada (FMP) es una práctica usual descrita por varios autores (Alzamora et al., 1993; Fito, 1994). La reducción conveniente de la a_w a valores entre 0.97-0.90, manteniendo el producto con alta humedad (86.5%-85%), y la modificación de la estructura de los tejidos, implican cambios en los fenómenos de transferencia de materia durante el procesado de los mismos. En la mayoría de los casos, la técnica de deshidratación osmótica a temperaturas moderadas se combina con el empleo de agentes acidulantes, conservantes, antipardeantes etc., en las disoluciones osmóticas para conseguir los resultados deseados (Pérez, 2003). Por otra parte, existen estudios donde la deshidratación osmótica se ha utilizado como tratamiento previo al secado por aire caliente y muestran que los productos obtenidos son de excelente calidad, que se minimiza el daño por calor y se reduce la decoloración del producto final sin necesidad de la adición de aditivos (Maltini y Torreggiani, 1981; Biswal y Le Manguer, 1989).

Los cambios de color ocurridos durante la deshidratación osmótica de frutas ha sido objeto de estudio por diferentes autores (Sa y Sereno, 1999; Martínez-Monzó *et al.*, 2001; Talens, *et al.*, 2002; Chiralt y Talens, 2005). Dichos autores explican que las propiedades ópticas, como la translucidez y el color de las frutas sufren cambios considerables durante el proceso osmótico debido a procesos físicos y químicos; por una parte debido a la degradación o pérdida de pigmentos y aparición de pardeamiento por otra parte la pérdida de agua que implica un

incremento en la concentración efectiva de pigmentos y además también influye en la absorción de luz y en un mayor índice de refracción en la fase líquida del tejido, lo cual, dependiendo del producto ocasiona efectos divergentes en los atributos de color, especialmente en la claridad y el croma, por último, el intercambio de la fase gaseosa con líquido de la disolución osmótica por efecto de HDM (mecanismo hidrodinámico) conlleva a índices de refracción más homogéneos de los tejidos de la fruta lo cual promueve una mayor absorción de luz con menos dispersión de tal modo que el producto gana transparencia.

La deshidratación osmótica provoca diversos efectos en las frutas sometidas a este tipo de tratamiento, por ejemplo, estudios hechos en fresa y kiwi muestran que a presión atmosférica ocurre un incremento en la concentración de color pero al aplicar pulso de vacío aumenta la transparencia, desciende la luminosidad y pierden pureza de color (Talens, 2002). Krokida et al., (2000a y b) menciona que el pretratamiento osmótico puede usarse para prevenir la pérdida del color original de rodajas de manzana y plátano, dando lugar a una reducción de la luminosidad y un aumento en la formación de compuestos pardos. Estudios hechos en papaya deshidratada osmóticamente se ha observado que el croma se intensifica y que la impregnación con sacarosa ayuda a mantener la luminosidad obteniéndose un producto más parecido al fresco y que la adición de sales de calcio a la disolución osmótica incrementa también el luminosidad aunque solo en la primera hora de tratamiento, lo cual, podría deberse a la formación de pectato de calcio (Rodrigues et al., 2003). Por otra parte, Moreno, et al., (2004), encontraron que los tratamientos osmóticos en papaya (var. Candamarcensis) producen diferencias en el color relacionadas principalmente con los cambios en los valores de luminosidad los cuales aumentan en tratamientos a presión atmosférica (OD) y disminuyen al aplicar pulso de vacío (PVOD), el tono prácticamente no varia y el croma se intensifica solo en las muestras tratadas con OD.

En cuanto a las propiedades mecánicas, éstas tienen siempre como finalidad estimar o evaluar la magnitud de algún aspecto relacionado con la textura de los alimentos. En las frutas, la firmeza y dureza son los indicadores más importantes de calidad (Dewulf, et al 1999). Por otra parte las operaciones de pelado y troceado de los productos vegetales pueden provocar pérdidas muy significativas en la firmeza de los tejidos. Las enzimas pectinolíticas y proteolíticas que se difunden como consecuencia de la ruptura celular provocada en el troceado del producto, pueden difundirse en el interior del tejido y provocar el ablandamiento (Cano et al., 2003). Esta difusión de las enzimas de degradación de las paredes celulares puede tener lugar a velocidades muy elevadas dependiendo del tipo de tejido y proceso (Varoquaux et al., 1990). Sin embargo, el ablandamiento observado en los productos vegetales de IV Gama, especialmente en trozos de frutas, pueden ser también debido a cambios físicos y químicos en los tejidos. Otros procesos, como la transformación de protopectina en pectina soluble en agua, la disminución de la cristalinidad de la celulosa, el engrosamiento de las paredes celulares (King y Bolin, 1989), la difusión de los azúcares hacia espacios intercelulares (Bolin y Huxoll, 1989), la pérdida de turgencia de la célula y los movimientos de iones a través de las paredes celulares (Poovaiah, 1989), pueden intervenir de manera individual o conjunta en la aparición del ablandamiento.

El calcio y sus sales han sido empleados para prevenir o disminuir los procesos de ablandamiento en una gran variedad de frutas procesados mínimamente (Baker, 1993; Lester, 1996; Gras, *et al.*, 2003; Moreno, *et al.*, 2003; Pérez, 2003; Serrano, *et al.*, 2004; Torres, *et al.*, 2005.) Los iones calcio interactúan con las cadenas de pectinas para formar puentes entre dichas cadenas poliméricas, lo que produce un aumento de la fuerza mecánica, y da lugar a un retraso en la aparición del ablandamiento y a un control de los desórdenes fisiológicos que se producen con la llegada de senescencia del tejido (Cano *et al.*, 2003). Se ha optado por utilizar en este trabajo lactato de cálcico como sustancia enriquecedora de calcio por sus adecuadas características económicas, sensoriales, de solubilidad y biodisponibilidad (Luna-Guzmán y Barret, 2000; Gerstner, 2004).

El objetivo principal del presente capitulo es analizar la influencia de la deshidratación osmótica en las propiedades ópticas y en las propiedades mecánicas de papaya (variedad *Solo*) empleando como agente osmótico disoluciones de sacarosa de 45 y 65ºBrix con y sin aplicación de pulso de vacío y con ó sin adición de lactato cálcico al 2%.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIA PRIMA

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando papayas de la variedad *Solo* compradas en un mercado local, el mismo día de la realización de las experiencias. La elección de las frutas se basó en la

similitud de distintas características fisicoquímicas tales como tamaño, color, grado de madurez o ausencia de defectos superficiales, con el objeto de conseguir la mayor homogeneidad posible de las muestras de partida y reducir de este modo la heterogeneidad en los resultados.

Como agente osmótico se utilizaron disoluciones de sacarosa (azúcar comercial de grado alimentario) en agua destilada a dos concentraciones (45 y 65 °Brix). Se prepararon disoluciones con y sin lactato cálcico con una proporción del 1% (p/p) con la finalidad de reforzar los tejidos del producto y con ello tratar de aumentar su firmeza.

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La figura IV.1. muestra el esquema del procedimiento experimental utilizado para analizar la influencia del efecto del tratamiento osmótico en las propiedades ópticas y las propiedades mecánicas del producto.

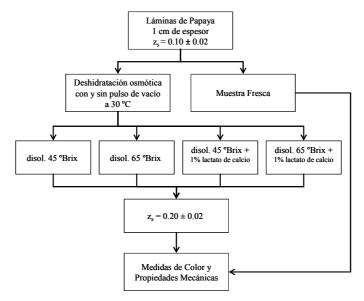


Figura IV.1. Esquema del procedimiento experimental.

Las papayas seleccionadas eran cortadas a la mitad, eliminando semillas y piel de la pulpa. Cada mitad se dividió longitudinalmente en 3 partes, dependiendo del tamaño de las mismas. Cada sección longitudinal fue dividida transversalmente en 7 partes de 1 cm de espesor, desechando la sección del pedúnculo y la parte final de la rebanada, finalmente se eliminaba la piel de cada muestra individual.

Las papayas con una concentración inicial de 10 ± 2 °Brix, fueron deshidratadas a 30 °C, tanto a presión atmosférica (OD) como mediante la aplicación de un pulso de vacío (PVOD) de 50 mbar durante los primeros 10 minutos de tratamiento, utilizando disoluciones de sacarosa de 45 y 65 °Brix y disoluciones de 45 y 65 °Brix de sacarosa con 1% de lactato de calcio en ambos casos hasta alcanzar una concentración de 20 °Brix en la fase líquida de las muestras. Se efectuaron medidas de color y propiedades mecánicas de las muestras frescas y procesadas.

Los tiempos de tratamiento para las distintas muestras fueron determinados a partir del análisis cinético descrito en el capítulo III apartado 3.1. En la tabla IV.1. se presentan los tiempos de deshidratación estimados a partir de los valores de los coeficientes de difusión en la fase líquida de las muestras, mediante la ecuación III.16.

Tabla IV.1. Tiempos de tratamiento estimados para la obtención de muestras de papaya con una concentración de 20° Brix.

Tratamiento	tiempo (min)
65 OD	60
65 PVOD	45
45 OD	45
45 PVOD	30
65 OD-Ca	45
65 PVOD-Ca	45
45 OD-Ca	60
45 PVOD-Ca	45

2.3. ANÁLISIS REALIZADOS.

2.3.1. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD Y SÓLIDOS SOLUBLES.

Para comprobar la homogeneidad en los lotes de partida y la concentración alcanzada en la fracción líquida de la fruta, se determinó el contenido de sólidos solubles y la humedad de la materia fresca y procesada. Las determinaciones se realizaron por triplicado como se describe en capítulo III apartado 2.4.3 y 2.4.4.

2.3.2. DETERMINACIÓN DE CALCIO.

El contenido de calcio en las muestras frescas y deshidratadas se determinó por absorción atómica según el método 968.08 descrito por la AOAC (1997).

El contenido de calcio absorbido por las muestras durante los diferentes tratamientos, se determinó por absorción atómica. Para ello, se tomaron aproximadamente 3 g de muestra y se colocaron en crisoles, para su posterior calcinación. Esta operación se realizó en placas de calentamiento hasta que las muestras se tornaron negras y dejaron de humear. A continuación, se introdujeron los crisoles tapados e identificados en la mufla, las muestras se mantuvieron a 550°C durante las siguientes 10 horas.

Para el análisis de las muestras se prepararon los siguientes reactivos:

- una disolución madre de estroncio compuesta por 38 g de Cloruro de estroncio enrasada con agua destilada en un matraz aforado a 250 mL.
- una disolución madre de calcio compuesta por 10 mL de Cloruro de calcio llevada a 100 mL en un matraz (utilizada en la preparación de los patrones).

En cinco matraces aforados de 100 ml se añaden una cantidad de 0, 5, 10, 15 y 20 ml de solución patrón diluida de calcio y se le añaden a todos los tubos una cantidad de 10 ml de cloruro de lantano y se enrasa a100 ml con agua destilada. Las soluciones patrón preparadas tienen unas cantidades en Ca de 0, 2.5, 7, 5 y 10 mg/l y 5g lantano/l. Estas soluciones se conservan en frascos de polietileno y se determina por medio del espectrofotómetro a una longitud de onda de 422.7nm. Se regula la absorbancia a cero con la solución que contiene los 5g de lantano. Se

traza una curva de variación de absorbancia en función de la concentración de calcio de las soluciones patrón. Una vez enfriados los crisoles con las muestras, se adicionó 1 mL de ácido nítrico para su completa disolución a las cenizas, se enjuaga el crisol con agua. La mezcla de cenizas, ácido nítrico y agua se vertió en un matraz aforado de 20 mL. De este matraz se extrajo 1 mL de muestra que se colocó en matraces de 100 mL, añadiendo 10 mL de la disolución madre de estroncio. Las lecturas, se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer 3110. Se utilizó una llama de aire-acetileno. La longitud de onda característica para la determinación de calcio es λ=422.7 nm.

2.3.3. DETERMINACIÓN DE COLOR.

La determinación de color se realizó a cada muestra anterior y posteriormente al tratamiento de deshidratación osmótica, empleando para ello un espectrocolorímetro Minolta modelo CM – 3600d. El equipo precisa de una calibración en negro y de otra en blanco, además de la selección de un sistema de referencia concreto antes de comenzar a medir.

El grado de traslucidez de la muestra fue determinado aplicando la teoría de Kubelka-Munk de dispersión múltiple (Judd y Wyszecki, 1975; Hutchings, 1999) a los espectros de reflexión. Esta teoría se basa en que la luz que incide en un producto traslucido puede ser absorbida o dispersada en función del coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S) del material. Si las medidas de los espectros de reflexión

de las muestras se realizan sobre un fondo blanco y sobre un fondo negro puede determinarse la relación K/S a través de la ecuación IV.1. En esta ecuación R_{∞} es la reflectancia de una lámina infinita de muestra (grosor suficiente para que no afecte el fondo a la medida), calculada a través de las ecuaciones IV.2 a IV.4., donde R es la reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo blanco de reflectancia conocida R_g y R_0 es la reflectancia de la muestra determinada sobre un fondo negro ideal. Destacar que valores de K/S bajos se asocian con estructuras cerradas y materiales opacos, mientras que valores de K/S altos se relacionan con estructuras abiertas y materiales transparentes.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$
 (IV.1)

$$R_{\infty} = a - b \tag{IV-2}$$

$$a = \frac{1}{2} \left(R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0 \cdot R_g} \right)$$
 (IV.3)

$$b = \left(a^2 - 1\right)^{1/2}$$
 (IV.4)

Los valores de las coordenadas de color CIE-L*a*b*, se determinaron a través de los valores de reflectancia infinita (R_{∞}) en el intervalo de longitud de onda entre 400 y 700nm, normalizadas para el observador 10° e iluminante D65 (Gilabert, 1992).

En concreto, la coordenada a* define la desviación hacia el rojo (cuando a*>0) o hacia el verde (cuando a*<0), mientras que la coordenada b* define la desviación hacia el amarillo (cuando b*>0) o hacia el azul (cuando b*<0). A partir de los valores de L* (luminosidad), a* y b*, se calcularon las coordenadas psicométricas tono (h^*_{ab}) y croma (C^*_{ab}) mediante las ecuaciones IV.5 y IV.6.

$$h_{ab}^* = \arctan \frac{b^*}{a^*}$$
 (IV.5)

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$
 (IV.6)

Asimismo, se estimaron las diferencias de color (ΔE) provocadas por los diferentes tratamientos mediante la ecuación IV.7.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$$
 (IV.7)

2.3.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

El análisis de textura se realizó con una prensa universal Stable Micro Systems (SMS) modelo Texture Analyser – XT2 (Aname). Se aplicó a cada muestra un ensayo de compresión (fuerza – distancia), ejercida por un émbolo de 75 mm de diámetro (P/75 de la firma Aname), hasta una deformación relativa del 90%, a una velocidad de 0.3 mm/s.

Para cada tratamiento se realizaron 5 repeticiones con el fin de obtener un comportamiento representativo, dada la variabilidad establecida entre las muestras.

Las curvas obtenidas del ensayo representaban la fuerza (F) frente a la distancia (d), fueron transformadas a curvas tensión (σ_F)-deformación (ϵ_{HF}), mediante las ecuaciones IV.8 y IV.9 (Peleg, 1984; Dobraszczyk y Vincent, 1999)

$$\varepsilon_{\rm HF} = \ln\left(\frac{e_O}{e_O - d}\right) \tag{IV.8}$$

donde:

- ε_{HF} es la deformación de fractura.
- d es la distancia de avance del émbolo a lo largo de la muestra durante el ensayo expresada en metros
- e_o es el espesor inicial de la muestra expresada en metros

$$\sigma_{\rm F} = \frac{F(t)}{S(t)} = \frac{F(t)}{\frac{A_0 * e_0}{e_0 - d(t)}}$$
 (IV.9)

donde:

- S(t) es la superficie de muestra en contacto con la placa de compresión a cada tiempo expresada en metros.
- F(t) es la fuerza de compresión a cada tiempo expresada en Newtons.

- A_o es el área de cada muestra a tiempo inicial expresada en metros.
- e_0 es el espesor inicial de la muestra expresada en metros.
- d(t) es la distancia recorrida por el émbolo a cada tiempo expresada en metros.

De la curva de tensión-deformación de Hencky se obtuvieron los siguientes parámetros:

- a) módulo de deformabilidad (E_{d}) o pendiente de la zona lineal de la curva.
- c) tensión de fractura σ_F y deformación de fractura ϵ_{HF} , que se corresponden con los puntos de la curva donde la tensión es máxima, a partir de los cuales hay una caída por fractura plástica o macroscópica de la estructura.

2.3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS.

El estudio estadístico de los datos se realizó a través del análisis de la varianza, utilizando un nivel de confianza del 95%, analizando la homogeneidad de las muestras con un test (ANOVA) LSD. Los cálculos correspondientes se efectuaron con el programa estadístico Statgrphics® Plus en su versión 5.1. para windows.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO.

3.1.1. CARACTERISTICAS FISCOQUÍMICAS DE LA MATERIA PRIMA.

Debido al número de tratamientos osmóticos realizados, se utilizaron cuatro lotes de materia prima. El primer lote se empleó para el tratamiento con disolución de 65 °Brix, el segundo lote para la disolución de 45 °Brix, y el tercer y cuarto lote se utilizaron para las disoluciones de 65 °Brix con calcio y 45 °Brix con calcio, respectivamente. La tabla IV.2 muestra los valores de humedad y el contenido en sólidos solubles de los cuatro lotes.

Tabla IV.2. Composición (humedad y sólidos solubles) de la materia prima.

LOTE	\mathbf{X}_{W}	X_{S}	\mathbf{Z}_{S}
65 °Brix	0.870 (0.021)	0.118 (0.001)	0.12 (0.001)
45 °Brix	0.907 (0.005)	0.085 (0.001)	0.085 (0.001)
65 °Brix-Ca	0.873 (0.007)	0.111 (0.002)	0.117 (0.001)
45 °Brix-Ca	0.872 (0.006)	0.111 (0.002)	0.113 (0.002)
Promedio	0.881 (0.008)	0.106 (0.000)	0.109 (0.000)

Valores entre paréntesis: Desviación estándar

1.1.2. CARACTERISTICAS FISCOQUÍMICAS DEBIDAS A LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

En la tabla IV.3 se muestran los valores de humedad y el contenido en sólidos solubles obtenidos en los distintos tratamientos osmóticos.

Tabla IV.3. Valores de humedad y concentración de sólidos solubles de las muestras sometidas a los distintos tratamientos osmóticos.

Tratamiento	\mathbf{X}_{W}	\mathbf{X}_{S}	$Z_{\rm S}$
65 OD	0.793 (0.001)	0.198 (0.001)	0.200 (0.001)
65 PVOD	0.775 (0.001)	0.217 (0.001)	0.219 (0.001)
45 OD	0.794 (0.009)	0.189 (0.004)	0.192 (0.004)
45 PVOD	0.815 (0.014)	0.186 (0.010)	0.186 (0.006)
65 OD Calcio	0.793 (0.003)	0.201 (0.003)	0.203 (0.002)
65 PVOD Calcio	0.782 (0.005)	0.204 (0.005)	0.207 (0.005)
45 OD Calcio	0.804 (0.005)	0.178 (0.008)	0.181 (0.006)
45 PVOD Calcio	0.793 (0.005)	0.201 (0.004)	0.203 (0.005)

Valores entre paréntesis: Desviación estándar

La figura IV.2 muestra las pérdidas de peso, pérdidas de agua y ganancia de sólidos solubles (ecuaciones III.3, III.4 y III.5) de las muestras en los distintos tratamientos osmóticos.

Se observa que al emplear la disolución osmótica más concentrada (65 °Brix) las pérdidas de peso son del orden del 20%, mientras que cuando se trabaja con la disolución de 45 °Brix, son del orden del 4-10%.

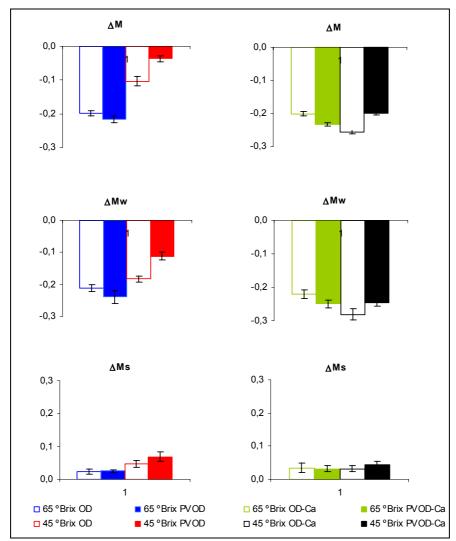


Figura IV.2. Pérdida de peso (ΔM), pérdida de agua (ΔM_W) y ganancia de solutos (ΔM_S) para los distintos tratamientos estudiados.

También se aprecia diferencias significativas de pérdida de peso debidas al tratamiento con pulso de vacío, en el caso de los tratamientos con la disolución de 45 °Brix la tendencia es la esperada, ya que hay menor pérdida de peso debido a la mayor ganancia de disolución

osmótica. Sin embargo en los tratamientos con 65 °Brix ocurre lo contrario, lo cual es debido a la mayor pérdida de agua y menor ganancia de sólidos que se produce con esta disolución.

La aplicación del pulso de vacío conlleva a distintos comportamientos según sea la concentración de la disolución osmótica. Para las muestras de 65 °Brix las pérdidas de masa son ligeramente superiores debidos tal vez a la mayor pérdida de agua como consecuencia de la fuerza impulsora del proceso, debido a la diferente concentración del jarabe y el interior de la muestra dando como resultado una mayor presión osmótica que acelera el proceso. Sin embargo para las muestras de 45 °Brix se observan menores pérdidas de peso al aplicar el pulso de vacío, situación que se podría atribuir a la mayor ganancia de disolución osmótica en la muestra. Estos valores más altos de impregnación pueden ser debidos a que al trabajar con la disolución osmótica de 45 °Brix se produce una relación óptima de viscosidad-concentración, con lo que la pérdida de carga durante la fase hidrodinámica es menor, alcanzándose niveles de penetración de líquido superiores.

En los tratamientos con calcio se anula el efecto de la viscosidad y del pulso de vacío, observándose una pérdida de peso entre 20-25%.

La tabla IV.4 muestra el contenido de calcio en muestras frescas y tratadas expresadas como mg Ca²⁺ por g de muestra tratada, fresca y la variación provocada por el tratamiento. En general se observa un aumento en el contenido de calcio cuando las muestras fueron sometidas a un pulso de vacío al comienzo del proceso de deshidratación y al adicionar lactato de calcio a la disolución. Estos efectos se hacen más evidentes al trabajar con las disoluciones menos concentradas. Estos resultados muestran que el contenido en calcio es mayor para las

muestras tratadas con las disoluciones de 45°Brix que para las tratadas con 65°Brix, lo que podría atribuirse a la mayor impregnación de la muestra por la disolución osmótica debido a la menor viscosidad de la disolución.

Tabla IV.4. Contenido de calcio de papaya fresca y deshidratada.

Tratamiento	mg Ca/g	mg Ca/g	ΔCa/g muestra	
Tratamiento	muestra Fresca muestra Tratada		fresca	
Fresca (Lote 1)	0.575 (0.02)			
45OD	0.539 (0.002)	0.617 (0.002)	-0.038	
45ODCa	0.576 (0.012)	0.768 (0.005)	0.039	
45PVOD	0.603 (0.020)	0.689 (0.002)	0.001	
45PVODCa	0.671 (0.009)	0.744 (0.005)	0.096	
Fresca (Lote 2)	0.342 (0.03)			
65OD	0.292 (0.03)	0.355 (0.04)	-0.050	
65ODCa	0.273 (0.02)	0.337 (0.02)	-0.069	
65PVOD	0.302 (0.01)	0.348 (0.03)	-0.041	
65PVODCa	0.419 (0.02)	0.492 (0.03)	0.077	

Valor entre paréntesis: Desviación estándar.

3.2. ANÁLISIS DE LOS CAMBIOS DE COLOR

3.2.1. COLOR DE LA MATERIA PRIMA.

Para los diferentes lotes de materia prima, se midieron los espectros de reflexión en el intervalo del visible y las coordenadas de color en la superficie de corte. La tabla IV.5 muestra los valores de las coordenadas cromáticas (a* y b*), luminosidad (L*), tono (h*_{ab}) y croma (C*_{ab}), para

los 8 lotes de materia prima empleada en los experimentos (45-OD, 45-PVOD, 65-OD, 65-PVOD, 45-ODCa, 45-PVODCa, 65-ODCa Y 65-PVODCa). Se observa que la variabilidad en los atributos de color en los lotes estudiados, fue muy baja.

Tabla IV.5. Valores de las coordenadas cromáticas, luminosidad, tono y croma de la materia prima.

Materia Prima						
Lote	L*	a*	b*	C* _{ab}	h* _{ab}	
1	53.2 (4.4)	21.3 (0.7)	30.1 (1.0)	36.9 (1.2)	54.7 (0.4)	
2	55.4 (3.5)	22.2 (1.3)	30.7 (4.7)	37.9 (4.6)	53.9 (2.5)	
3	54.7 (0.9)	21.6 (1.9)	28.4 (2.7)	35.7 (3.1)	52.7 (1.7)	
4	55.1 (2.8)	21.7 (0.5)	28.6 (1.3)	35.9 (1.4)	52.7 (0.8)	
5	56.8 (1.8)	21.6 (1.1)	29.5 (0.8)	36.6 (1.3)	53.8 (0.7)	
6	54.8 (1.8)	22.8 (0.4)	30.8 (0.9)	38.3 (0.9)	53.5 (0.7)	
7	50.9 (2.2)	21.7 (1.5)	29.8 (1.9)	36.8 (2.2)	53.8 (1.4)	
8	53.4 (5.3)	20.8 (1.1)	28.5 (3.0)	35.3 (2.9)	53.7 (2.4)	
Promedio	54.2 (1.8)	21.7 (0.6)	29.5 (0.9)	36.7 (1.0)	53.6 (0.6)	

Valor entre paréntesis: Desviación estándar.

La figura IV.3 muestra el espectro de reflexión característico para papaya fresca. Se observa que el espectro obtenido presenta un incremento de la reflectancia, a partir de 525 nm, alcanzando su máximo en el intervalo de 600-770 nm.

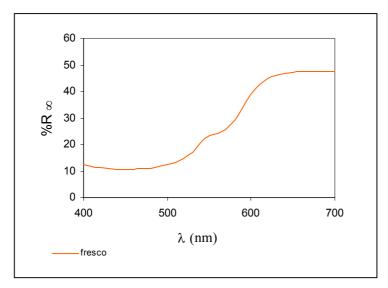


Figura IV.3. Espectro de reflexión de las muestras de papaya fresca.

3.2.2. CAMBIOS DE COLOR DEBIDOS A LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

La tabla IV.6 muestra los valores de las coordenadas colorimétricas, correspondientes a cada lote para las muestras de papaya deshidratadas tanto a presión atmosférica (OD) como aplicando un pulso de vacío (PVOD).

Las figuras IV.4 y IV.5 muestran la ubicación en los planos cromáticos a*L* y a*b* para la papaya fresca y sometida a los distintos tratamientos osmóticos. En general los tratamientos OD no modifican prácticamente el croma ($C_{ab}*$), el tono ($h_{ab}*$) y la luminosidad (L*). Los tratamientos PVOD sin embargo, provocan un marcado descenso en los valores de L* y $C_{ab}*$ y un ligero aumento en el valor del tono ($h_{ab}*$). La

adición de calcio no parece tener un efecto significativo sobre los cambios de color.

Tabla IV.6. Coordenadas de color de papaya sometida a los distintos tratamientos osmóticos.

Tratamiento Sin Calcio							
Lote	L*	a*	b*	C* _{ab}	h* _{ab}		
45 OD	54.3 (2.6)	21.9 (0.8)	27.7 (0.4)	35.4 (0.7)	51.8 (0.8)		
65 OD	57.1 (0.5)	23.9 (1.9)	28.9 (2.7)	37.6 (2.9)	50.3 (2.3)		
45 PVOD	30.0 (1.5)	9.3 (1.8)	12.7 (3.2)	15.8 (3.6)	53.5 (2.2)		
65 PVOD	29.6 (0.9)	9.5 (1.0)	12.3 (1.3)	15.6 (1.6)	52.4 (1.4)		
	Tratamiento Con Calcio						
Lote	Lote L* a* b*				h* _{ab}		
45 ODCa	54.5 (2.2)	21.4 (1.2)	28.2 (0.5)	35.4 (1.1)	52.7 (1.1)		
65 ODCa	55.8 (2.8)	21.3 (1.5)	28.6 (1.6)	35.7 (2.1)	53.2 (1.0)		
45 PVODCa	34.5 (0.9)	6.9 (0.7)	8.5 (0.8)	10.9 (1.0)	50.9 (1.0)		
65 PVODCa	34.6 (1.5)	8.9 (1.2)	11.0 (0.8)	14.2 (1.4)	51.2 (1.9)		

Valores entre paréntesis: Desviación estándar

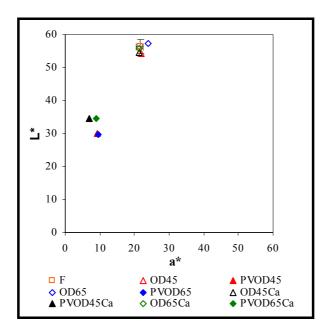


Figura IV.4. Planos cromáticos a* L* de la papaya tras la deshidratación osmótica en comparación con la papaya fresca.

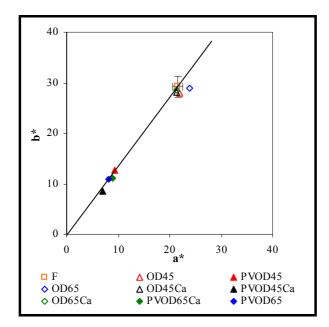


Figura IV.5. Planos cromáticos b* y a* de la papaya tras la deshidratación osmótica en comparación con la papaya fresca.

Los cambios observados en el color de las muestras están asociados con el solapamiento en diferente extensión de los fenómenos que afectan a las propiedades ópticas de la superficie medida. El proceso osmótico implica la concentración superficial de los pigmentos asociada a la pérdida de agua, lo que da lugar a un incremento en el índice de refracción (n) de la fase líquida de la muestra (asociado con un incremento de la opacidad), pero también a un incremento de los coeficientes de absorción.

Los pigmentos pueden sufrir también alteraciones en su estructura molecular que provocarían el desplazamiento del máximo de absorción. Por otro lado, el proceso implica el intercambio gas-líquido en los poros superficiales de la muestra lo que aumenta la homogeneidad en el índice de refracción de la zona superficial y por tanto en el nivel de transparencia. Todos estos factores provocan un cambio en la reflectancia de la superficie de las muestras y en la relación absorción-dispersión de luz (K/S), lo que implicará diferentes cambios en el aspecto y color de las muestras reflejados en las coordenadas medidas. Las figuras IV.6 y IV.7 presentan los espectros de reflexión y las curvas de distribución del coeficiente de Kubelka-Munk (K/S) para las muestras frescas y sometidas a los distintos tratamientos, respectivamente.

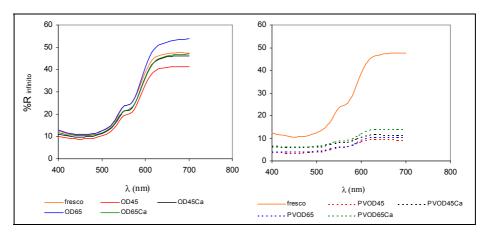


Figura IV.6. Espectros de reflexión para la papaya deshidratada en función de la concentración y tratamiento en comparación con la papaya fresca.

Se observa que los tratamientos OD provocan un ligero descenso en los valores de reflectancia y un incremento en la transparencia (aumento en los valores de K/S), especialmente alrededor de 480-510 nm. Para los tratamientos PVOD se observa la misma pauta sólo que mucho más marcada. Esto se debe a que la aplicación del pulso de vacío favorece el reemplazamiento del aire ocluido en la estructura de la muestra por disolución osmótica.

Este intercambio implica una mayor homogeneidad del índice de refracción y un incremento en la transparencia, que será mayor cuanto más efectiva sea la entrada de líquido en los poros. No parece existir un efecto de la concentración de la disolución osmótica y adición de calcio sobre los cambios de color provocados por los distintos tratamientos.

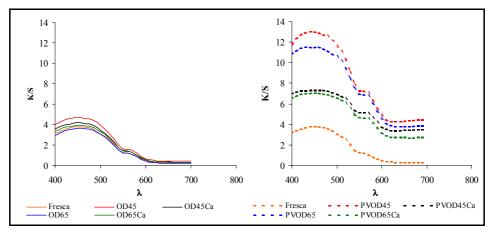


Figura IV.7. Curvas de distribución del coeficiente de Kubelka-Munk (K/S) para la papaya deshidratada en función de la concentración y tratamiento en comparación con la papaya fresca.

En la tabla IV.7 se dan los cambios en cada una de las coordenadas de color debido al tratamiento osmótico y los valores del cambio total de color (ΔE) que experimenta la papaya deshidratada con respecto a la papaya fresca. Se observa que mientras para las muestras OD los cambios de color son muy bajos, del orden de 5, en los tratamientos PVOD estos cambios son mayores, entorno a 30.

En conclusión, los tratamientos osmóticos provocan un descenso en los valores de reflectancia e incremento en los valores de transparencia (aumento del coeficiente K/S), especialmente alrededor de 480-510 nm. Esto se aprecia mejor en los tratamientos con pulso de vacío ya que se favorece el reemplazamiento del aire ocluido en la estructura de la muestra por disolución osmótica. Este intercambio implica una mayor homogeneidad del índice de refracción y una mayor transparencia. Por otra parte, la concentración de la disolución y la adición de calcio no

parecen tener ningún efecto marcado sobre los cambios de color en las muestras de papaya.

Tabla IV.7. Cambios de color de la papaya deshidratada respecto a la papaya fresca.

		-				
Tratamiento Sin Calcio						
Lote	ΔL^*	∆a*	Δb^*	$\Delta {C^*}_{ab}$	Δh^*_{ab}	ΔΕ
45 OD	-0.7 (0.3)	0.6 (0.3)	-2.4 (0.8)	-1.5 (0.6)	-3.1 (0.6)	2.6 (0.9)
65 OD	3.5 (1.1)	2.3 (0.7)	0.5 (0.6)	1.8 (0.8)	-1.8 (0.8)	4.3 (0.6)
45 PVDO	-25.4 (4.2)	-12.9 (1.6)	-17.9 (2.7)	-22.1 (2.9)	-0.5 (0.4)	33.9 (1.8)
65 PVOD	-25.5 (3.2)	-12.2 (1.3)	-16.3 (1.4)	-20.3 (1.9)	-0.4 (0.9)	32.6 (3.2)
		Trata	miento Con C	Calcio		
Lote	ΔL^*	∆a*	Δb^*	ΔC^*_{ab}	Δh^*_{ab}	ΔΕ
45 ODCa	-2.3 (0.4)	-0.2 (0.2)	-1.4 (0.4)	-1.2 (0.3)	-1.0 (0.6)	2.7 (0.5)
65 ODCa	4.9 (1.0)	-0.4 (0.2)	-1.2 (0.7)	-1.2 (0.7)	-0.6 (0.4)	5.1 (1.0)
45 PVODCa	-20.3 (1.9)	-15.8 (0.8)	-22.3 (1.4)	-27.4 (1.6)	-2.5 (0.4)	34.2 (1.0)
65 PVODCa	-18.8 (4.5)	-11.9 (1.5)	-17.5 (3.4)	-21.1 (3.6)	-2.6 (1.0)	28.5 (3.6)

Valores entre paréntesis: Desviación estándar

3.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS.

3.3.1. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA MATERIA PRIMA.

Las propiedades mecánicas de la materia prima se analizaron mediante un ensayo de compresión (apartado 2.3.4. de materiales y métodos del presente capitulo). La figura IV.8. muestra una curva típica del ensayo para la papaya fresca, donde están representadas los

parámetros que se han tenido en cuenta para la caracterización de las curvas de compresión: la fuerza de fractura (σ_F), expresada en kilo-Pascales, la deformación de la fractura (ϵ_{HF}), adimensional, la pendiente del tramo inicial (E_d) expresada en kilo-Pascales y el área bajo la curva hasta la distancia correspondiente a una deformación relativa del 60%, expresada en julios (N/m).

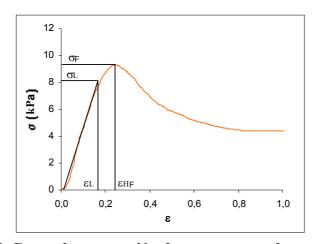


Figura IV.8. Curva de compresión de una muestra de papaya fresca.

En la figura IV.9, se muestran las curvas de tensión-deformación de Hencky para cada lote de papaya fresca. En un primer ensayo se partió de 2 lotes diferentes de materia prima, el lote 1 se empleó para los tratamientos con disolución de 45 °Brix con y sin calcio y el segundo lote para los tratamientos de 65 °Brix con y sin adición de calcio.

Para ambos lotes se observa que hasta un determinado nivel de deformación el comportamiento que presenta la curva es lineal proporcionando la pendiente de la recta el módulo de deformabilidad (E_d). A partir de un determinado valor de tensión y deformación, se

observa una caída en la pendiente de la curva por flujo plástico y finalmente una fractura de la estructura que se refleja en el punto donde la tensión cae bruscamente y que viene definido por la tensión de fractura (σ_F) y la deformación de fractura (ϵ_{HF}) .

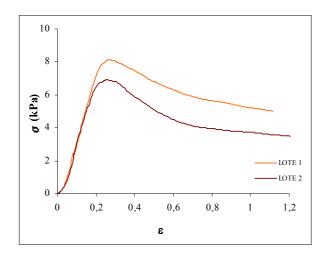


Figura IV.9. Curvas tensión-deformación de Hencky para las muestras frescas.

La tabla IV.8 muestra el valor de los parámetros analizados en la curva de compresión para los dos lotes de materia fresca empleados en el estudio, así como el ANOVA realizado. No hubo diferencias significativas en el comportamiento mecánico a la compresión entre los dos lotes.

Tabla IV.8 Parámetros de las curvas de compresión de las muestras frescas.

11 eseas.						
Lote	Ed (kPa)	$\sigma_F(kPa)$	$\epsilon_{ ext{HF}}$	$\sigma_F \! / \epsilon_F$	Area (N/m)	
Lote 1	39.0 (9.3)	8.9 (1.5)	0.3 (0.0)	32.8 (6.3)	0.3 (0.0)	
Lote 2	38.2 (9.8)	7.6 (2.0)	0.3 (0.1)	30.4 (7.0)	0.2 (0.1)	
Promedio	38.6 (0.6)	8.2 (0.9)	0.36 (0.0)	31.6 (1.7)	0.2 (0.0)	
α (0.05)	0.92 (n.s.)	0.41 (n.s.)	0.65 (n.s.)	0.68 (n.s.)	0.44 (n.s.)	

Los valores entre paréntesis: desviación estándar.

n.s.: No existen diferencias significativas al 95%

3.3.2. CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEBIDOS A LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.

Las figuras IV.10 y IV.11 muestran las curvas tipo tensión-deformación de Hencky para la papaya fresca y deshidratada osmóticamente, para los tratamientos realizados. Se puede observar que, en comparación con la muestra fresca, desaparece el primer tramo lineal al comienzo de la curva lo que implica un comportamiento de la muestra más típicamente viscoelástico. No obstante, se observa bien el punto de fractura macroscópica, aunque la resistencia a la fractura es menor y la deformación de fractura mayor, como corresponde al cambio en el mecanismo predominante de fractura durante la compresión. La causa fundamental del cambio de comportamiento mecánico es la pérdida de turgor celular relacionada con la deshidratación (Mohsenin, 1986; Vincent, 1994; Edwards, 1999).

El comportamiento a la fractura en tejidos vegetales está relacionado con la rotura de las células turgentes durante la deformación o con la separación celular a través de las láminas medias, dependiendo

del grado de turgor celular y del estado de las zonas de unión (Pitt, 1992; Dobraszczyk y Vincent, 1999).

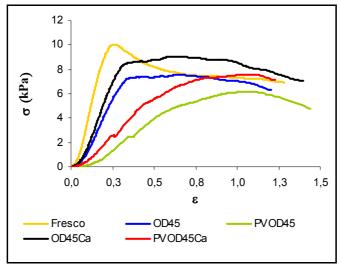


Figura IV.10. Curvas tensión-deformación de Hencky para los tratamientos de 45°Brix con y sin calcio.

En los tejidos vegetales con mayor turgor, la fractura durante la compresión se corresponde principalmente con la rotura de las células. Cuando el turgor disminuye, por efecto de la maduración o la deshidratación, la fractura está más asociada con la separación de las células a través de la lámina media, que suele perder además fuerza de unión debido a las transformaciones del proceso. Este segundo mecanismo comporta normalmente una menor resistencia (fuerza o tensión) de fractura y mayor deformabilidad (mayor distancia de fractura) (Edwards, 1999; Chiralt *et al.*, 2001). La pérdida de carácter elástico por parte de la muestra, asociada a la falta de turgor, se ve reflejada además en un pérdida de pendiente del tramo lineal de la curva (Mohsenin 1986; Pitt, 1992; Edwards, 1999). La caracterización de la curva en las

muestras deshidratadas se ha efectuado en los mismos términos que en las muestras frescas.

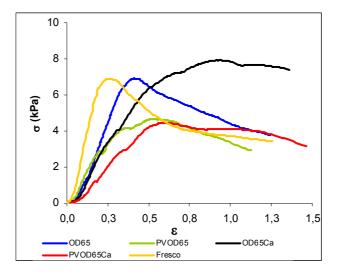


Figura IV.11. Curvas tensión-deformación de Hencky para los tratamientos de 65ºBrix con y sin calcio.

La tabla IV.9 muestra los parámetros de compresión determinados en la papaya deshidratada y el resultado del análisis de varianza con el factor tipo de tratamiento para todas las muestras tratadas por OD y PVOD con y sin adición de calcio. Se observa que el tratamiento osmótico produce un descenso en los valores de la tensión de fractura (σ_F) , mientras aumenta el valor de la deformación de fractura (ϵ_F) , es decir las muestras se hacen menos firmes y menos consistentes, tal como se espera por la pérdida de agua celular. El cociente tensión-deformación (σ_F/ϵ_{HF}) cuantifica la resistencia de la muestra a la fractura, de forma que valores altos se relacionan con una mayor firmeza en la muestra.

Tabla IV.9. Comparación de parámetros de las curvas de compresión de las muestras frescas y deshidratadas.

	Ed (kPa)	$\sigma_{\rm F}({\rm kPa})$	$\epsilon_{ ext{HF}}$	$\sigma_{\rm F}/\epsilon_{\rm F}$	Area (N/m)
FRESCOS	38.6 (0.6) ^(a)	8.2 (0.9) ^(b,c,d)	0.36 (0.0) ^(a)	31.6 (1.7) ^(d)	0.24 (0.0) ^(c)
45OD	22.3 (5.0) ^(b,c)	9.4 (3.1) ^(b,c,d)	$0.8 (0.1)^{(b)}$	13.3 (1.6) ^(c)	$0.24 (0.0)^{(c)}$
65OD	19.6 (1.2) ^(b,c,d)	6.2 (0.7) ^(a)	0.5 (0.1) ^(b)	12.7 (3.3) ^(a,b)	0.13 (0.0) ^(a,b)
45OD-Ca	24.0 (4.0) ^(b)	11.0 (2.0) ^(d)	0.6 (0.2) ^(c)	17.2 (2.2) ^(b,c)	$0.24 (0.1)^{(c)}$
65OD-Ca	16.0 (4.5) ^(c,d,e)	4.6 (2.2) ^(a)	$0.5 (0.1)^{(a,b)}$	$12.7 (3.3)^{(a,b)}$	$0.11 (0.0)^{(a)}$
45PVOD	11.0 (1.5) ^(e)	$7.5 (1.0)^{(a,b,c)}$	$0.9 (0.2)^{(c)}$	8.5 (2.0) ^(a)	$0.12 (0.0)^{(a,b)}$
65PVOD	14.0 (3.4) ^(d,e)	5.0 (1.0) ^(a)	$0.5 (0.0)^{(a,b)}$	$10.0 (3.0)^{(a,b)}$	$0.13 \ (0.0)^{(a,b)}$
45PVOD-Ca	14.0 (2.0) ^(d,e)	10.1 (1.7) ^(c,d)	1.2 (0.2) ^(d)	9.4 (2.0) ^(a,b)	$0.16 (0.0)^{(b)}$
65PVOD-Ca	16.5 (6.5) ^(c,d,e)	6.8 (3.4) ^(a,b)	0.6 (0.2) ^(b)	11.2 (2.5) ^(a,b)	$0.15 (0.0)^{(a,b)}$

Letras iguales: no hay diferencia significativa; Letras diferentes: existe diferencia significativa al 95%.

Valores entre paréntesis: Desviación estándar.

La figura IV.12 muestra el gráfico de interacciones con los intervalos LSD (95%) para los parámetros mecánicos con los factores concentración de la disolución osmótica con y sin pulso y la adición o no de lactato de calcio. Del gráfico se deduce que para todos los tratamientos la aplicación del pulso de vacío provoca una disminución en la firmeza del tejido, evaluada tanto a través de la pendiente del tramo lineal de la curva como del cociente σ_F/ϵ_{HF} , en relación al correspondiente tratamiento a presión atmosférica y por tanto un ablandamiento en la muestra. Este efecto puede ser debido al efecto mecánico asociado al cambio de presión o a la introducción del líquido osmótico con efecto solubilizador del material de unión celular.

En relación al efecto de la concentración de la disolución osmótica empleada durante la deshidratación se observa para todos los casos que las muestras menos firmes y consistentes fueron las tratadas con la disolución de 65 °Brix y las más consistentes las deshidratadas con la

disolución de 45 °Brix, siendo el efecto más relevante para las muestras tratadas a presión atmosférica que para las muestras sometidas al pulso de vacío, las cuales sufren un mayor ablandamiento.

Estos valores reflejan lo observado en los gráficos σ-ε donde se hace evidente el descenso de la curva por efecto de los tratamientos, con cambios en el comportamiento a la fractura en todos los casos. Los tratamientos con 45 °Brix provocan un menor descenso que los tratamientos con 65 °Brix. El pulso de vacío hace a las muestras más deformables con un descenso de la fuerza de fractura. El calcio parece provocar endurecimiento de las muestras con tratamiento de 45 °Brix, pero no tiene un efecto tan claro en los tratamientos con 65 °Brix. En resumen la muestra mas parecida a la fresca es la del tratamiento con 45 °Brix a presión atmosférica y con adición de calcio.

Las diferencias en el comportamiento mecánico de las muestras en función de la concentración de la disolución osmótica podrían atribuirse a las diferencias en el perfil de concentración desarrollado en el tejido durante el proceso y su influencia en las tensiones mecánicas generadas debido a la deshidratación celular. La disolución de 65 °Brix da lugar, a un nivel elevado de concentración de la fase líquida, a un perfil de concentración más abrupto afectándose más el tejido celular, que el que tiene lugar cuando se utiliza la disolución de 45 °Brix (Talens, 2002).

En los valores obtenidos parece apreciarse un ligero efecto de reforzamiento en la estructura celular de la papaya por adición de calcio a las disoluciones osmóticas. Esto puede explicarse por una interacción entre el calcio y el material péctico de la muestra en la estructura del tejido.

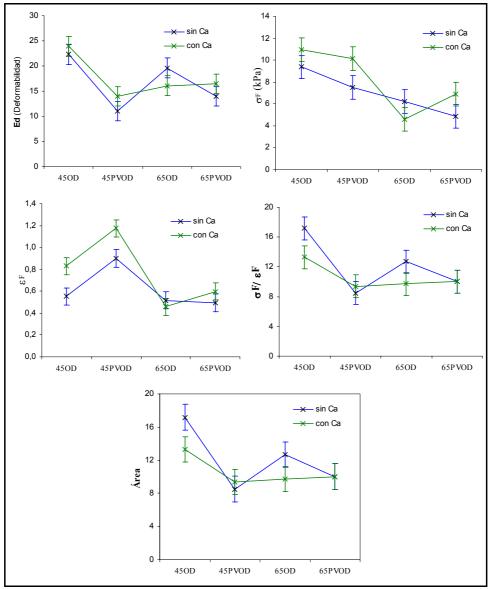


Figura IV.12 Gráfico de interacciones (con intervalos LSD al 95%) entre concentración de SO con y sin pulso de vacío, con y sin calcio para los diferentes parámetros mecánicos analizados.

En conclusión del análisis de las propiedades mecánicas de la con disoluciones osmóticas deshidratada de distinta papaya concentración con y sin presencia de calcio, se deduce que la utilización de disoluciones concentradas y la aplicación de pulso de vacío al comienzo del tratamiento da lugar a muestras más blandas, lo cual se refleja a través de los menores valores en el cociente tensióndeformación (σ_F/ϵ_F). Sin embargo parece observarse un ligero efecto de reforzamiento de la estructura debido a la presencia de calcio. En este sentido, para preservar mejor la textura del producto, se recomienda tratar la papaya con disoluciones diluidas, con calcio y a presión atmosférica ya que el pulso de vacío no acorta notablemente el tiempo de proceso y sí parece repercutir negativamente en las propiedades mecánicas de la muestra. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en la tabla IV.4, donde se observa que las muestras tratadas con las disoluciones de 45ºBrix presentan mayor contenido de calcio que las muestras tratadas con 65ºBrix, lo que podría atribuirse a la mayor impregnación de la muestra al trabajar con disoluciones de menor viscosidad.

V. Estabilidad de la Papaya Procesada.Tasa de Respiración yCrecimiento Microbiano.

1. INTRODUCCIÓN

El procesado mínimo de alimentos se define como el tratamiento, preparación, envasado y distribución de productos hortofrutícolas en su estado fresco, incluyendo procesos tales como cortado, troceado y eventualmente algún tratamiento de irradiación (O'Connor-Shaw, *et al* 1994). La principal demanda de alimentos mínimamente procesados (MP) de alta humedad, listos para ser consumidos sin manipulación previa, procede de la industria de catering y de comida rápida. Una gran variedad de frutas y vegetales son ofrecidos como MP (Nguyen-the y Carlin, 1994).

La papaya puede considerarse como una de las frutas mas adecuadas para ser ofrecida al mercado como un producto de este tipo, debido por una parte al atractivo aspecto que muestra esta fruta en las presentaciones como fruta mínimamente procesada (FMP) y por otra parte a la dificultad de encontrar esta fruta fresca en su estado adecuado de madurez, debido a que como consecuencia de su corta vida útil es recolectada antes de su momento óptimo: demasiado verde y dura (Escriche *et al.*, 1999).

Una alternativa interesante para la conservación de la papaya es la deshidratación osmótica (OD). La aplicación de vacío en la deshidratación osmótica (VOD) incrementa la velocidad de transferencia de materia, haciendo más rápido el proceso, además de permitir la entrada de cantidades controladas de una disolución en la estructura porosa de frutas y vegetales (Fito *et al.*, 2001). Otra modalidad de proceso corresponde a la deshidratación osmótica con pulso de vacío (PVOD), la cual consiste en la aplicación de vacío durante períodos cortos de tiempo, seguido de períodos a presión atmosférica, produciendo

un intercambio interno gas/líquido por disolución osmótica a través del Mecanismo Hidrodinámico (Fito y Chiralt, 1997) Esta modalidad (PVOD) produce en frutas y vegetales la formación de capas compactas de células en la superficie de los tejidos cortados. Estas capas actúan de barrera minimizando los cambios fisiológicos (Tóvar, *et al.*, 2001). Los cambios inducidos en la tasa respiratoria por el procesado osmótico podrían redundar en un alargamiento de la vida útil del producto envasado, lo cual sería altamente beneficioso en la comercialización del producto (Lewicki *et al.*, 2001).

La aplicación de calcio junto con tratamientos de recubrimiento superficial postcosecha, pueden reducir la respiración, la producción de etileno, los niveles internos de O2 e incrementar los niveles internos de CO₂. Mediante aplicaciones de disoluciones de CaCl₂ osmóticamente equilibradas seguidas de recubrimientos superficiales, se ha logrado disminuir las heridas en la piel de frutas reduciendo así, la pérdida de peso de fruta fresca y manteniendo el agua de los tejidos durante almacenamientos posteriores a 0° y 20°C (Saftner et al., 1999). Además, tratamientos con baños de CaCl₂ presentan reducción del pardeamiento, retraso de la maduración y un ablandamiento retardado de la pulpa en frutas enteras, en las frutas troceadas y en los vegetales (Agar et al., 1999). Sin embargo, el CaCl₂ puede causar mal sabor si se usa en un porcentaje mayor al 0.5% (Guzmán, 1996). Saftner, et al., (1999), observaron que la fruta tratada secuencialmente con disoluciones de CaCl₂ y recubrimientos superficiales tenían mayores niveles de CO₂ y menores de O₂ durante los seis primeros meses de almacenamiento que la fruta que no fue tratada o la que se trató solamente con disoluciones de CaCl₂ (Suutarinen, et al., 1999).

Además de la estabilización y/o reforzamiento de las paredes celulares provocados por el calcio puede intensificar la resistencia del tejido celular a los ataques bacterianos (Bolin y Huxol, 1989; Luna-Guzmán *et al*, 1999).

El objetivo del presente capítulo fue evaluar el efecto de la deshidratación osmótica de papaya, con y sin pulso de vacío y con y sin adición de lactato cálcico en la tasa de respiración y en la vida útil del producto a través del recuento de microorganismos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIA PRIMA

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando papayas de la variedad Solo, seleccionándolas con la mayor homogeneidad posible en cuanto a tamaño, color y grado de madurez.

Las papayas seleccionadas (6-7 frutos por cada uno de los dos lotes utilizados) fueron cortadas a la mitad y se eliminaban las semillas y la piel. Cada mitad se dividió longitudinalmente en 3 partes. Cada sección longitudinal fue dividida transversalmente en 7 partes de 1cm de espesor, desechando la sección del pedúnculo y la parte final de la rebanada. Para minimizar los efectos de la variabilidad en la respiración de cada fruta individual, cada muestra utilizada en los ensayos de respiración fue preparada a partir de trozos (12-15) de las diferentes frutas utilizadas. Cada muestra fue procesada osmóticamente tal como se describe el punto siguiente y sometida a los ensayos de respiración.

2.3. DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA

Se usaron disoluciones de sacarosa de 45 y 65 °Brix con y sin lactato de calcio al 1% para llevar a cabo la deshidratación, a 30°C, de papayas con una concentración inicial de 11±2 °Brix. La concentración final alcanzada por las muestras tras el procesado fue de 20±1 °Brix. Ambos tratamientos se llevaron a cabo tanto a presión atmosférica (OD) como mediante la aplicación de un pulso de vacío (PVOD) de 50 mbar durante los primeros 10min de tratamiento. Se efectuaron medidas de la tasa respiratoria y de los controles microbiológicos en muestras frescas y procesadas.

2.4. ANÁLISIS REALIZADOS

2.4.1. MEDIDA DE LA TASA DE RESPIRACIÓN

Se eligió un sistema estático para determinar la tasa respiratoria de láminas de papaya fresca y tratada. Aproximadamente 150 g de muestra se colocaron en tarros de cristal de 0.870 L, que se cerraron herméticamente. Los frascos tenían en la superficie de sus tapas un septum que permitió tomar con facilidad la muestra de gas del espacio de cabeza a los diferentes tiempos. Se tomaron las muestras de gas cada 30 minutos durante 5 horas mediante una aguja conectada a un analizador de de gases (%O₂, %CO₂ CheckMate 9900 PBI Dansensor). Las medidas se realizaron por duplicado durante 7 días, aireando cada día los recipientes para evitar condiciones de anaerobiosis.

Se eligieron como puntos experimentales aquellos que presentaron una buena relación lineal entre la concentración del gas y el tiempo, lo que indica que durante el período de tiempo no ocurrieron cambios en la pauta respiratoria de las muestras y los cambios en la composición del espacio de cabeza no produjeron notables alteraciones en el metabolismo de las frutas.

La tasa respiratoria (TR (mLkg⁻¹h⁻¹)) de las muestras en términos de CO₂ generado y O₂ consumido se obtuvo a partir de la pendiente de la ecuación lineal ajustada a los puntos experimentales, según la ecuación V.1 donde R es la tasa respiratoria, y_t es la concentración de gas (%O₂, %CO₂) a tiempo t, M es la masa de las muestras (kg) y V el volumen (mL) del espacio de cabeza.

$$y_{t} = y_{t}^{0} \pm \frac{100 \times TR \times M}{V} \times t$$
 (V.1)

Las unidades de la tasa respiratoria se expresaron por kg de muestra inicial antes de sometidas a los distintos tratamientos, ya que el número de células antes y después de los tratamientos (deshidratación y/o impregnación) se mantienen constantes independientemente de que haya ganancia o pérdida de masa durante el procesado, asumiendo que el flujo de materia sólo afecta a los solutos y al agua.

2.5. ESTUDIO MICROBIOLÓGICO

El estudio de vida útil de papaya se realizó únicamente con los tratamientos de 45 °brix con y sin pulso de vacío y con y sin adición de calcio, debido a que son los que mejor resultado presentaron en cuanto a al mantenimiento de las propiedades ópticas y mecánicas de la fruta.

La determinación de la vida útil, desde el punto de vista microbiológico, de rodajas de papaya fresca y tratadas se llevó a cabo de acuerdo a una metodología adaptada del método de análisis microbiológico de alimentos y aguas (FAO, 1981), expresando los resultados como logaritmo de unidades formadoras de colonias por gramo de muestra (Log₁₀ UFC/g). Para la aplicación del tratamiento fueron esterilizados con autoclave el material y los medios de cultivo (121 °C por 15min). El material no autoclavable, así como los envases y la campana de flujo laminar donde se realizó la siembra fueron esterilizados por luz ultravioleta durante 1 h.

La muestras previamente envasadas fueron abiertas en condiciones asépticas y colocadas en bolsas estériles diluyéndose en agua de peptona estéril 10⁻¹ (p/p) (Merck, KGaA), para su inmediata homogeneización con un masticador (Stomacker) durante 30 seg. Posteriormente se realizaron las diluciones apropiadas utilizando agua de peptona estéril. De cada una de las diluciones se tomó 1 mL con una pipeta automática estéril y se colocó en placas petri estériles de 90 mm de diámetro, añadiéndoseles el medio de cultivo (aproximadamente 15 mL) (figura V.1.). Para microorganismos mesófilos aerobios se utilizó agar para el recuento bacteriano (PCA, Merck, KGaA) por un período de incubación de 3 días a 30 °C. El recuento de mohos y levaduras se realizó con agar sabouraud dextrosa (Scharlau chemie, S.A.), incubándose por 5

días a 30 °C. La lectura se realizó contando el número de colonias en las placas que tuvieran entre 30-300, para los primeros y 0-30 para los segundos y multiplicando por el factor de dilución. El número total de colonias se expresa en log Ufc/g.

Las siembras se realizaron cada dos o tres días a lo largo de 15 días de almacenamiento de las muestras.

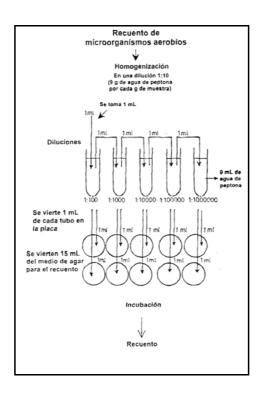


Figura V.1. Etapas del proceso de siembre y recuentos de microorganismos (adaptado de FAO, 1981)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. EFECTO EN LA TASA RESPIRATORIA

Tanto la emisión de CO₂ como el consumo de O₂ pueden ser utilizados para medir la tasa respiratoria (TR). Además, a partir de la medición simultánea del intercambio gaseoso entre CO₂ y O₂ es posible calcular el cociente respiratorio (CR), que es la relación entre las moléculas de CO₂ emitido y las moléculas de O₂ utilizados. En el caso de la oxidación de la glucosa, el volumen de O₂ consumido es igual al volumen de CO₂ producido y el valor de CR (6CO₂/6O₂) es igual a la unidad. Si por el contrario, el compuesto oxidado es un ácido graso, por ejemplo el ácido oleico, el CR para esta relación es de 0.71 (18CO₂/25.5O₂), es decir menor a la unidad. Por otro lado, si lo substratos respiratorios son ácidos orgánicos, el valor de CR tendrá un valor mayor que la unidad porque el grado de oxidación de estos compuestos es mayor que el de los azúcares (Wills, 1998).

La evolución de la composición gaseosa del espacio de cabeza del recipiente utilizado para la medida de la tasa de respiración, en términos de concentración de oxígeno y dióxido de carbono, expresados en porcentaje (%O₂ y %CO₂), frente al tiempo de control, se da en las figuras V.2 y V.3, a título de ejemplo, para las muestras frescas y recién procesadas.

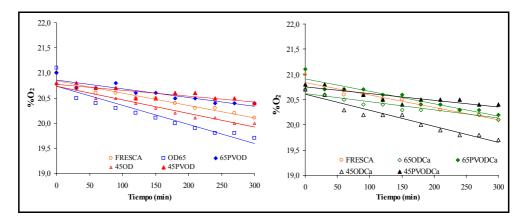


Figura V.2. Variación del %O₂ en el espacio de cabeza, para las muestras de papaya recién procesadas en disoluciones de 45 y 65 °Brix con y sin lactato de calcio.

Se observa una variación lineal de los puntos experimentales lo que indica que no hubo cambios en la pauta respiratoria durante el tiempo controlado, validando esto que las tasas respiratorias obtenidas son las características del tejido en una atmósfera normal. Los datos se ajustaron mediante rectas como las observadas en las figuras V.2 y V.3.

El valor de la pendiente, en cada caso, permitió calcular la tasa de respiración (TR) para cada tratamiento (ecuación V.1), considerando el volumen del espacio de cabeza y la masa de la muestra en cada caso.

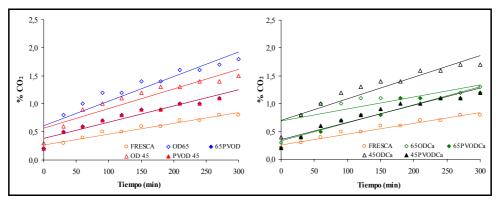


Figura V.3. Variación del %CO₂ en el espacio de cabeza, para las muestras de papaya recién procesadas en disoluciones de 45 y 65 °Brix con y sin lactato de calcio.

En la figura V.4a y V.4b se dan los valores de las TR en términos de O₂ y CO₂ de las muestras cortadas sin tratamiento osmótico para los dos lotes de fruta utilizados (dos repeticiones), a distintos tiempos de almacenamiento después del corte.

Los valores de la TR fueron muy similares en los dos lotes para la fruta recién cortada. Los valores obtenidos son del orden de los encontrados por otros autores (Paull y Chen, 1997), que encontraron que el troceado de la papaya potenciaba la tasa respiratoria, en términos de producción de CO₂, frente a la fruta entera. Durante el almacenamiento, la tasa respiratoria disminuye inicialmente, para aumentar a partir de las 50 h, en diferente intensidad para cada uno de los lotes, pero con una buena reproducibilidad, en las dos repeticiones realizadas, del comportamiento de cada lote.

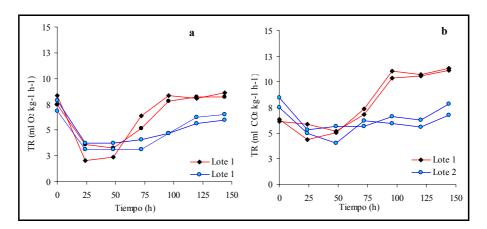


Figura V.4. Representación de la TR O₂ (a) y de la TR CO₂ (b) frente al tiempo de almacenamiento de las muestras frescas cortadas de los diferentes lotes.

En la Figura V.5 se observa la evolución del CR para los dos lotes frescos (F y F'), el cual presenta valores de 0.7-1.2 en el momento inicial presentando un máximo (1.5-2.2) en el segundo o tercer día de almacenamiento, lo cual, puede ser debido al desarrollo de procesos fermentativos (Wills, 1998).

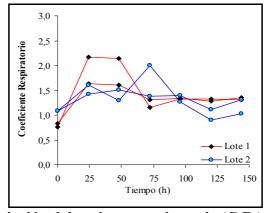


Figura V.5. Variación del cociente respiratorio (C.R.) de muestras control (fresca) durante siete días de almacenamiento a 10° C.

El diferente comportamiento de los lotes puede atribuirse a los diferentes efectos fisiológicos inducidos durante la conservación en fresco de las papayas y dificulta la comparación de los tratamientos con y sin calcio, ya que ambos se llevaron a cabo con lotes diferentes. El comportamiento de los lotes es coherentes con lo observado para papaya (Paull y Chen, 1997) y mango (Majeed y Brecht, 2002) durante el almacenamiento, donde se detectó un incremento en la tasa respiratoria a partir de 2-3 días de almacenamiento atribuidas al daño debido al corte, eliminación de semillas y al cambio de temperatura.

La figura V.6. muestra las tasas respiratorias (O₂, CO₂) y el C.R. de láminas de papaya fresca y deshidratada al tiempo inicial de almacenamiento. A tiempo cero de almacenamiento, se puede analizar el efecto del tratamiento en la respuesta inmediata de la respiración del tejido. Los tratamientos indujeron un desequilibrio entre el consumo de oxígeno y la producción de CO₂, dando lugar a valores del CR superiores a 1 en casi todos los casos y observándose diferencias debidas al tipo de tratamiento. La producción de CO2 se potenció, respecto al fresco, en todos los casos a excepción de la muestra impregnada a 45ºBrix con pulso de vacío, mientras que el consumo de O2 presenta diferentes comportamientos, según el tratamiento. La impregnación a vacío provocó una disminución muy marcada el consumo de oxígeno en los tratamientos con disoluciones de 45ºBrix, pero menos notorio en los tratamientos con 65 ºBrix. Esto podría ser consecuencia del llenado de los poros de la matriz celular en los tratamientos con la disolución menos viscosa, con la consiguiente influencia en la difusión de oxígeno al interior del tejido. En estos tratamientos la producción de CO₂ también fue algo limitada, pero el CR fue el mayor de todos los casos estudiados.

Esto indica que ante la dificultad de acceso del oxígeno a las células, éstas desarrollan otras pautas respiratorias para la obtención de la energía. El tratamiento con 65°Brix a presión atmosférica y sin calcio potencia inicialmente tanto el consumo de oxígeno como la producción de CO₂, lo que podría indicar la inducción de un mayor estrés celular para este caso. El calcio no parece ejercer un efecto generalizado en las tasas respiratorias, sino que su acción depende del resto de variables de proceso. Algunos autores han observado que la presencia de calcio en las muestras produce una disminución en la TR debido a que concentraciones superiores a 1µM de calcio citosólico pueden inhibir la acción de muchas enzimas (Azcon-Bieto y Talon, 2000). No obstante este efecto no ha sido observado de forma general en los tratamientos estudiados.

Los cambios en la pauta respiratoria asociados a los tratamientos se explican por diferentes factores relacionados con la alteración de las células durante el tratamiento. En la Figura V.7. se presenta un hipotético perfil de concentraciones alcanzado en el tejido durante el tratamiento osmótico en diferentes condiciones de concentración de la disolución externa. La presencia de perfiles de concentración en el tejido después del tratamiento osmótico ha sido observada en diferentes trabajos (Salvatori *et al.*, 1998). Estos perfiles de concentración llevan asociados perfiles estructurales y de alteración fisiológica de las células, de tal modo, que es presumible pensar que para un nivel dado de concentración global en el tejido, el número de células alteradas o no viables será diferente según las condiciones utilizadas.

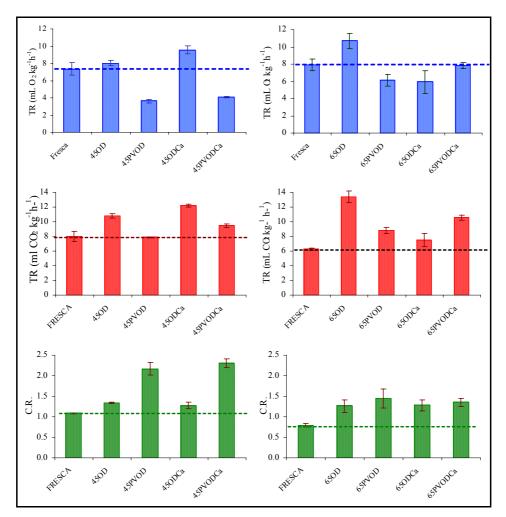


Figura V.6. Tasas respiratorias y C.R. de láminas de papaya fresca y deshidrata con y sin pulso y con y sin adición de calcio a tiempo cero.

Tal como se esquematiza en la Figura V.7, habrá una distancia en el tejido con células no viables (dcnv) una con células alteradas y el resto con células no alteradas (dcna), dependiendo del nivel de concentración alcanzado en la fase líquida intracelular. Estas distancias dependerán de las condiciones del tratamiento que definen un perfil de concentración

dado, tal como se observa en la Figura V.7. Las células alteradas presentarán pautas respiratorias diferentes debido al estrés inducido, mientras que las no viables no presentarán actividad respiratoria. La aplicación de vacío implicará también cambios en el perfil de concentración y por tanto en la fracción de células alteradas y no viables y restricciones en el transporte de gases debido a la sustitución de gas por líquido en los espacios intercelulares del tejido, ya que la difusividad del oxígeno en los gases es del orden de 105 veces su valor en los líquidos (Pérez, 2003).

Este último aspecto contribuye a explicar el mayor descenso en el consumo de oxígeno observado para los tratamientos PVOD. En los tratamientos a presión atmosférica esta restricción puede darse también por el llenado capilar de los poros en la zona más externa del tejido y por el colapso de las células externas que pueden suponer también una barrera al transporte. La potenciación de la producción de CO2 refleja la alteración de la fisiología celular indicando la puesta en marcha de rutas anaerobias para la obtención de la energía. Las células estresadas aumentan su actividad respiratoria utilizando además de la oxidación de la glucosa otras vías. Este comportamiento ha sido también observado en mango (Tovar et al., 2001), atribuyéndose el aumento de la producción de CO2 a la potenciación enzimática de la descarboxilación de malato para producir piruvato. Al igual que en los mecanismos de transporte, las interacciones del calcio con el tejido se refleja también en diferencias en la respiración.

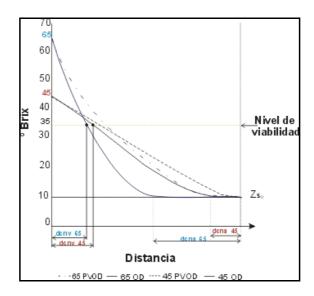


Figura V.7. Hipotético perfil de concentraciones alcanzando en el tejido durante el tratamiento osmótico en diferentes condiciones de concentración de la disolución externa.

La figura V.8 presenta los resultados de las tasas respiratorias de O_2 y CO_2 , así como el CR de las muestras control (fresca), impregnadas y deshidratadas con y sin pulso de vacío a lo largo de 7 días de almacenamiento.

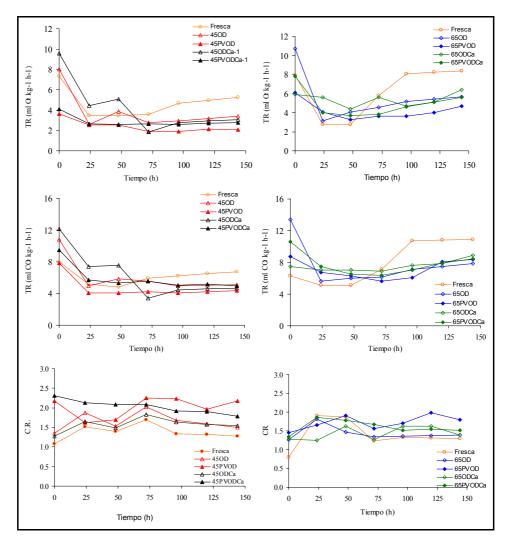


Figura V.8. Evolución de la tasa respiratoria de O2, CO2 y CR de las muestras frescas y deshidratas con o sin pulso de vacío y con y sin adición de lactato de calcio al 1%.

Durante el almacenamiento, las muestras procesadas presentan un comportamiento muy similar y diferenciado de la muestra cortada, aunque en todos los casos se da un descenso del consumo de oxígeno y de la producción de CO₂, coherentemente con la muerte tisular

progresiva. A partir de las 50-75 h las muestras procesadas presentan TR inferiores a las del tejido no procesado, lo que refleja una más rápida senescencia en el tejido osmotizado, explicable por el menor número inicial de células no viables y probablemente por la muerte más rápida de las células alteradas.

En conclusión, los tratamientos osmóticos suponen cambios en la pauta respiratoria del tejido de papaya en el sentido de potenciar la producción de CO₂ frente al consumo de oxígeno, lo que refleja la alteración fisiológica producida por el tratamiento que supone rutas alternativas como la anaerobia para la obtención de la energía. Los tratamientos con pulso de vacío con disolución de 45 °Brix mostraron los valores del CR mayores, probablemente debido a una mayor restricción para la difusión de oxígeno en el tejido. Durante el almacenamiento, la senescencia del tejido ocurre más rápidamente en las muestras procesadas que en las frescas cortadas, disminuyendo más rápidamente la TR. Estos aspectos sugieren un estudio específico de los requerimientos de envasado para las muestras procesadas.

4. EFECTO EN LA CALIDAD MICROBILOGICA.

La calidad microbiológica determina la vida útil de las muestras a los largo del almacenamiento. Por ello, se realizaron análisis microbiológicos que contemplaron el recuento de microorganismo aerobios mesófilos y mohos y levaduras en papaya fresca y deshidratada osmóticamente con disolución de 45 °Brix con y sin pulso de vacío y con y sin adición de lactato de calcio a la disolución osmótica ya que fue el tratamiento con el que mejores resultados se han obtenido desde el punto

de vista del mantenimiento de la textura.

Los análisis microbiológicos realizados a las muestras mostraron concentraciones iniciales menores a 10¹ ufc/g, que se pueden considerar como carga microbiana baja. Es importante destacar que los recuentos microbiológicos en frutas pueden llegar a alcanzar concentraciones alrededor de 10⁷ ufc/g, si no se aplican las adecuadas prácticas postcosecha (Nguyen-the y Carlin, 1994) o de manufactura que contribuyan a minimizar el crecimiento microbiano (Trujillo *et al.*, 2001).

Las figuras V.9 y V.10 muestran el recuento de aerobios mesófilos y de mohos y levaduras obtenidos para papaya fresca y en las muestras deshidratadas con y sin pulso de vacío y con y sin adición de lactato de calcio en las condiciones de trabajo descritas.

Se puede observar que el crecimiento de microorganismos aerobios mesófilos (Figura V.9) en los tratamientos OD (sin pulso de vacío) es más lento que en las muestras frescas, empezando a partir del quinto día de almacenamiento y alcanzando los máximos permitidos (10 ⁷) a los 9 días. Las muestras tratadas con pulso de vacío presentan crecimiento de bacterias al segundo día de almacenamiento, alcanzando el límite permitido a 9º día. El calcio parece no tener efecto en ninguno de los dos casos analizados, contrariamente a lo observado en otras frutas cortadas (Pérez, 2003).

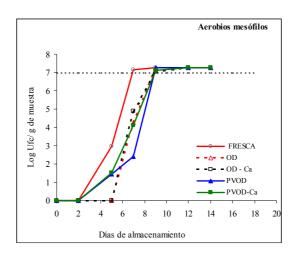


Figura V.9. Recuento de aerobios mesófilos en función del tiempo para papaya fresca y tratada, almacenadas a 8 °C.

En cuanto al crecimiento de mohos y levaduras (Figura V.10), también se ve afectado por el tratamiento osmótico, de manera tal que no se observa crecimiento hasta al 3º día de almacenamiento y alcanza el máximo permitido después de 6 días. Las muestras frescas cortadas presentan un mayor crecimiento de estos microorganismos y alcanzan el máximo permitido al 3º día de almacenamiento. Los tratamientos PVOD inhiben ligeramente más el crecimiento de hongos y levaduras que los realizados a presión atmosférica, de manera que los recuentos son aceptables hasta 5-6 días de almacenamiento. Tampoco en estos casos la presencia de lactato de calcio en la disolución osmótica tuvo un efecto notable en el en crecimiento.

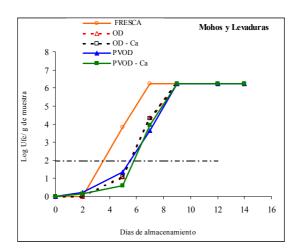


Figura V.10. Recuento de mohos y levaduras en función del tiempo para papaya fresca y tratada, almacenadas a 8 °C.

En conclusión, la estabilidad microbiológica de las muestras osmodeshidratadas fue mayor que la de las muestras cortadas, coherentemente con el descenso de la actividad de las muestras asociado al tratamiento, aunque no se observo ningún efecto protector del calcio. Únicamente la aplicación de pulso de vacío durante el tratamiento parece beneficiar ligeramente la estabilidad de las muestras, que puede considerarse de 6 días, en los que no se alcanzan niveles críticos de carga microbiana, frente a los 3-4 días obtenidos en las muestras cortadas.

VI. Conclusiones

VI. Conclusiones 163

1. CONCLUSIONES.

• La pérdida de peso y agua durante la cinética de deshidratación osmótica de papaya, es más rápida al trabajar con disoluciones osmóticas concentradas, como es de esperar por el aumento de la fuerza impulsora del proceso, y para las muestras tratadas sin calcio, ya que este elemento parece interaccionar con las paredes celulares y lámina media, disminuyendo la velocidad de transporte de agua transmembrana.

- Los valores más altos de impregnación de disolución osmótica en las muestras de papaya, se registraron al trabajar con la disolución de 45 °Brix, lo cual puede ser debido a que en dicha disolución se produce una relación óptima de viscosidad-concentración, y por tanto la pérdida de carga durante la entrada hidrodinámica es menor, alcanzándose niveles de penetración de líquidos superiores.
- Los mayores rendimientos del proceso (menor pérdida de peso de las muestras para un nivel de concentración dado) se obtienen para los tratamientos con calcio, donde se observa una mayor limitación en la velocidad de transporte de agua, una mayor efectividad de la impregnación por vacío y un incremento en la velocidad de transporte de solutos.
- Los valores de los coeficientes de difusión efectivos cambian ligeramente por efecto del tipo de tratamiento y/o de la concentración de la disolución osmótica empleada en el proceso de deshidratación. Se observa un ligero aumento en los valores al disminuir la concentración de la disolución, lo cual puede atribuirse a la menor viscosidad de la disolución y al aplicar el pulso de vacío para los tratamientos en

164 VI. Conclusiones

presencia de calcio. Desde este punto de vista, los tratamientos más recomendables serían con la disolución de 45 °Brix, aplicando un pulso de vacío y adicionando calcio.

- Del análisis estructural realizado se concluye que a pesar del escaso volumen de la fase gas en el tejido de papaya fresca (6-7%), los cambios ocurridos en el volumen de fase de gas de la muestra a lo largo del proceso son significativos en la definición de cambio de volumen total de las muestras, aunque la mayor contribución (87%) corresponde a la fase líquida. Con pulso de vacío, una vez impregnadas las muestras todo el cambio de volumen es explicado por el cambio de volumen de la fase líquida, coherentemente con la desaparición de la fase gas del tejido
- Los tratamientos osmóticos provocan un descenso en los valores de reflectancia e incremento en los valores de transparencia (aumento del coeficiente K/S), especialmente alrededor de 480-510 nm. Esto se aprecia mejor en los tratamientos con pulso de vacío ya que se favorece el reemplazamiento del aire ocluido en la estructura de la muestra por disolución osmótica. Este intercambio implica una mayor homogeneidad del índice de refracción y consecuentemente una mayor transparencia. Esto conlleva un descenso en la luminosidad y pureza de color de las muestras, sin cambios en el tono. Por otra parte, la concentración de la disolución y la adición de calcio no parecen tener ningún efecto marcado sobre las propiedades ópticas de las muestras de papaya.
- La utilización de disoluciones concentradas y la aplicación de pulso de vacío al comienzo del tratamiento da lugar a muestras de papaya más blandas, lo cual se refleja a través de los menores valores obtenidos

VI. Conclusiones 165

para el cociente tensión-deformación (σ_F/ϵ_F) en el punto de fractura. Sin embargo, parece observarse un ligero efecto de reforzamiento de la estructura debido a la presencia de calcio. En este sentido, para preservar mejor la textura del producto, se recomienda tratar la papaya con disoluciones diluidas, con calcio y a presión atmosférica ya que el pulso de vacío no acorta notablemente el tiempo de proceso y sí parece repercutir negativamente en las propiedades mecánicas de la muestra.

- Los tratamientos osmóticos suponen cambios en la pauta respiratoria del tejido de papaya en el sentido de aumentar al coeficiente respiratorio (CR), lo que refleja la alteración fisiológica producida por los tratamiento que provocan la puesta en marcha en marcha de rutas anaerobias para la obtención de la energía. Los tratamientos con pulso de vacío con disoluciones poco viscosas implican mayor restricción al transporte de oxígeno, lo que supone un mayor incremento de los valores del CR. Durante el almacenamiento, la senescencia del tejido ocurre más rápidamente en las muestras procesadas que en las frescas cortadas, disminuyendo más rápidamente la TR. Estos aspectos implicarán diferentes requerimientos de envasado para las muestras procesadas que para las frescas cortadas.
- Respecto a los análisis microbiológicos destaca una reducción en el recuento tanto de aerobios mesófilos como de mohos y levaduras en las muestras deshidratadas. En este sentido se confirma la mejora de la estabilidad del producto por tratamientos osmóticos. No se observa efecto del calcio en la estabilidad de las muestras procesadas.

AOAC (1997). Official Methods of Analysisis of AOAC International (16th edition). Gaithersburg, MD, USA.

AOAC (2000). Official Methods of Analysisis of AOAC International (17th edition). Gaithersburg, MD, USA.

ACOSTA, E. (1996). Deshidratación osmótica a vacío de papaya: desarrollo de un producto mínimamente procesado. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

AGUIRRE, C.; FERNANDEZ, V. (1996). El sabor de la papaya. Campo y Tecnología. Nº 26, May/Jun. Colombia.

AHRNI, L.M.; PROTHON, F; FUNEBO, M; OHLSSON, T. (2001). Drying kinetics and texture effects of calcium treatment before microwave assisted dehydration of apple and potato. 2001 Innovative Food Technology. Annual Meeting – New Orleans, Louisiana.

ALBORS, A. (2002). Estudio de los cambios composicionales y estructurales en tejido de manzana (var. Granny Smith) deshidratada. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

ALMAZORA, S.M.; GERSCHENSON, L.N.; VIDALES, S.; NIETO, A. (1997). Structural changes in the minimal processing of fruits: Some effects of blanching and sugar impregnation. En: Food Engineering 2000. Ed. P. Fito, E. Ortega-Rodríguez and G.V. Barbosa-Cánovas. New Cork: Chapman & may: 117-140.

ALZAMORA, S.M.; TAPIA, M.S.; ARGAIZ, A; WELLI, J. (1993). Application of combined methods technology in minimally processed fruits. Food Research International, 26 (2): 125-130.

ANDRÉS, A. (1995). Impregnación a vacío en alimentos porosos. Aplicación al salado de quesos. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. España.

ANDRÉS, A.; RODRÍGUEZ-BARONA, S.; BARAT, J.M.; FITO, P. (2001). Application of vacuum impregnation technology to salting and desalting cod (Gadus morhua). In Osmotic Dehydration and Vacuum Impregnation. Edited by: Fito, Chiralt, Barat, Spiess and Beshnilian. Ed: Food Preservation Technology Series. Chapter 16, pp. 185-191.

- ARTÉS, F.; ARTÉS, F. (2000). Fundamentos y diseño de instalaciones para procesado de en fresco de hortalizas. Alimentación, equipos y tecnología, Abril: 135-141.
- ASHIE, I.N.A.; SIMPSON, B.K.; SMITH J.P. (1996). Mechanism for controlling enzymatic reactions in foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 36 (1 y 2): 1-30.
- AYALA, A. (2001). Aplicación de la deshidratación osmótica e impregnación a vacío en la crioprotección del mango. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. España.
- AGAR, I.T.; MASSANTINI, R.; HESS-PIERCE, B.; KADER, A. (1999). Postharvest CO2 and ethylene production and quality maintenance of fresh-cut kiwifruit slices. Journal of Food Science, 64(3): 433-440.
- AZCON-BIETO, J.; TALON, M. (2000). Fundamentos de fisiología vegetal. Ed. MacGraw-Hill Interamérica y Ed.Universitat de Barcelona.
- BAKER, R. A. (1993). Firmnes of Cannes grapefruit sections improved with calcium lactate. Journal of Food Science, 58: 1107-1110.
- BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M.; SHAW, P.E.; BURNS, J.K. (1995). Effec of coatings and prolonged storage conditions on fresh orange flavor volatiles, negrees Brix, and ascorbic acid levels. Journal of Aagricultural and Food Chemistry, 43(5): 1321-1331.
- BARAT, J.M.; ALVARRUIZ, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1997). A mass transfer modelling osmotic dehydration. Ed. Jowit R, Engineering and Food at ICEF 7. Sheffield: Sheffield Academic Press: 81-84.

BARAT, J.M. (1998). Desarrollo de un modelo de la deshidratación osmótica como operación básica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

- BARAT, J.M.; GRAU, A.; FITO, P. (1998). Deshidratación osmótica de alimentos. Ed. Servicio de publicaciones. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- BARAT, J.M.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2001a). Modelling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. Journal of Food Engineering, 49: 77-85.
- BARAT, J.M.; CHIRALT. A.; FITO, P. (2001b). Effect of osmotic solution concentration, temperature and vacuum impregnation pretreatment on osmotic dehydration kinetics of apple slices. Food Service and Technology International, 7, 451-456.
- BARCELÓ COLL, J.; NICOLÁS RODRIGO, G.; SABATER GARCÍA, B.; SÁNCHEZ TAMÉS, R. (2001). Fisiología vegetal. Ed. Pirámide. Madrid. España.
- BARREIRO, M. (1999). Papaya y maíz. Claridades agropecuarias, Nº 67. [en línea] México, D.F. [ref. 15 de septiembre de 2004]. Disponible en web:

http://www.infoaserca.gob.mx/claridades/revistas/067/ca067.pdf#pages=27

BARRERA, C. (2001). Influencia de la estructura en la transferencia de masa durante la deshidratación osmótica y aplicación de la impregnación a vacío en el confitado de piña. TESINA. Universidad Politécnica de Valencia. España.

BETORET, N.; MARTÍN, M.E.; FITO, P.J.; FITO, P. (2003). Formulación de frutas enriquecidas con calcio, hierro y zinc por impregnación a vacío. Tomo VI; Herramientas de Cálculo en ingeniería de Alimentos (IX Taller) Editores: P. Fito; A. Mulet; C. Ordorica; J. Bon. Págs. 75-80.

BIOEXTRACTO. (2003). Boletín 70 Papaya (*Carica papaya* L.) [en línea] México, D.F. [ref. 05 de septiembre de 2004]. Disponible en web: http://www.bioextracto.com.mx/boletin.html

- BISWAL, R.N.; LE-MANGUER, M. (1989) Mass transfer in plant materials in contact with aqueous solutions of ethanoland sodium chloride: equilibrium data. Journal of Food processind and Engineering, 11(3): 159-176.
- BOLIN, H.R.; HUXSOLL, C.C.; JACKSON, R.; NG, K.C. (1983). Effect of osmotic agents and concentration on fruit quality. Journal of Food Science, vol. 48 (202-205).
- BOLIN, H.R.; HUXSOLL, C.C (1989) Storage stability of minimally processed fruit. Journal of Food Processing and Preservation. 13 (4) p. 281-292.
- BRACKETT, R.N. (1994). Microbiological spoilage and pathogens in minimally processed refrigerated fruit and vegetables. En R.C. Wiley (ed) Minimally Processed Refrigerated Fruit and Vegetables, Chapman & Hall, U.K.
- BRECHT, J.K. (1995). Physiologi of lightly processed fruits and vegetables. Hortscience, 30(1): 18-22.
- C.C. I. (2002). Precios internacionales de papaya fresca en Estados Unidos y Europa. [en línea]. Boletín Nº 43 de Precios Internacionales. [ref. 30 de noviembre de 2004]. Disponible en web: http://www.cci.org.co/publicacion/precios%20internacionales/precios%2 043.pdf
- CAMACHO, O. (2004). Procesamiento y conservación de frutas [en línea]. Programa Universidad Virtual de la Universidad Nacional de Colombia. [ref. 25 de septiembre de 2004]. Disponible en web: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/agronomia/2006228/index.html

CANO, P.; PLAZA, L.; DE-ANCOS, B. (2003). Factores que intervienen en la pérdida de calidad y seguridad de los productos de la IV gama. En: Productos hortofrutícolas mínimamente procesados. Pag. 146.

- CANTWELL, M. (2002). Postharvest handling system; minimally processed fruits and vegetables. [en línea] Vegetable Research Handling and Information Center. University of California. [ref: 21 de junio de 2005]. Disponible web: http://vric.ucdavis.ed/selectnewtopic.minproc.htm
- CARLIN, F.; NGUYEN-THE, C.; CHAMBROY, Y.; REICH, M. (1990) Effects of controlled atmosfheres on microbial spoilage, electrolyte leakage and sugar content of fresh 'ready-to-use' grade carrots. International Journal of Food Science and Technology, 25(1):110-119.
- CHÁFER, M. (2000). Deshidratación osmótica de corteza de naranja (Valencia late) y mandarina (diente del tiempo). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.
- CHÁFER, M.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; ORTOLÁ, M.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2001). Kinetics of osmotic dehydration in orange and mandarin peels. Journal of Food Process Engineering, 24: 273-289.
- CHIRALT, A.; FITO, P.; ANDRÉS, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (1999). Vacuum impregnation: A tool in minimally processing foods. Food Technology Department. Universidad Politécnica de Valencia (Spain).
- CHIRALT, A.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; TALENS, P.; MORAGA, G.; AYALA, A.; FITO, P. (2001). Changes in mechanical properties throughout osmotic processes cryoprotectant effect. Journal of Food Engineering, 129-135.
- CHIRALT, A.; FITO, P. (2003). Transport mechanisms in Osmotic Dehydration: The Role oh the Structure. Food Science Technology. (En prensa).

CHIRALT, A. and TALENS, P. (2005). Physical and chemical changes induced by osmotic dehydration in plants tissues. Journal od Food Engineering. 67: 167-177.

CHIRIFE, J. (1982). Principios de la deshidratación osmótica de frutas. Anales de Asociación Química. Argentina, 70, 913-932.

CONWAY, W.; SAMS, C. (1984). Possible mechanisms by which postharvest calcium treatment reduce decay in apples [*Malus domestica*, inoculation with *Penicillium expansum*]. Phytopathology, American Phythopatological Society. 74(2):208-210.

COSENTINO, E.; ACOSTA, E.; ESCRICHE, I.; SERRA, J. (1994): Experiencia en conservación de papaya deshidratada osmóticamente a vacío. En: Anales de Investigación del Master en Ciencia y Tecnología de Alimentos IV (Fito, Serra, Hernández Vidal eds.), págs. 171-190, Universidad Politécnica de Valencia. España.

CRANK, J. (1975). The mathematics of the diffusion. Ed. Lorendon Press, Oxford, U.K.

DARINEL, A. (2001). El mercado de las frutas tropicales en la Unión Europea. Tesis de Master. Escuela Superior de Marketing y Administración. Barcelona, España.

DEL VALLE, J.M.; ARANGUIZ, V.; LEON, H. (1998). Effects of blanching and calcium infiltration on PPO activity, texture, microstructure and kinetics of osmotic dehydration of apple tissue. Food Research International, 31(8): 557-569.

DESAI, U.; WAGH, A. (1995). Papaya. In: Handbook of fruit science and technology. Production, composition and processing. Salunkhe, D., Kadam, S. (Eds.)

DEWULF, W.; JANCSOK, P.; NICOLAI, B.; de ROECJ, G.; BRIASSOLUIS, D. (1999). Determining the firmness of pear using finite

element modal analysis. Journal of Agricultural Engineering Research, 74(3):217-224.

- DILLEY, D.R. (1990). Increasing the calcium content of apple fruits to improbé storability and atenúate physiological dosorders. Annu Rep Mich State Hortic Soc. East Lansing, Mich. The Society.: 195-207.
- DIXON, G.M.; JEN, J.J. (1977). Changes of sugars and acids of osmovac-dried apple slices, Journal of Food Science. 42(4):1136-1142.
- DOBRASZCZYK, J.; VINCENT, F.V. (1999). Measurement of mechanical. Properties of food materials in relation to texture. The material approach. In: Food Texture: 99-151.
- EDWRADS, M. (1999). Vegetables and fruit. In J. Rosenthal, Food Texture. Measurement and Perception (pp. 259-277). Gaithersburg, Marylan: Aspen Publishers, Inc.
- ESCRICHE, I.; ACOSTA, E.; SERRA, J.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1999). Vida útil de papaya mínimamente procesada obtenida por deshidratación a vacío. Alimentaria, octubre, págs. 105-109.
- F.A.O. (1981). Manual para el control de calidad de los alimentos. Análisis microbiológico. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.
- FELLOWS, P. (1988). Food Processing Technology. Principles and practice. Ellis Horwood Int. Pub. Sci. And Technology.
- FITO, P. (1994). Modelling of vacuum osmotic dehydration of food. Journal of Food Engineering. 22: 313-328.
- FITO, P.; PASTOR, R. (1994). On some non-diffusional mechanism occurring during vacuum osmotic dehydration. Journal of Food Engineering, 21: 513-519.

FITO, P.; ANDRES, A.; PASTOR, R.; CHIRALT, A. (1994a). Vacuum osmotic dehydration of fruits. In: Minimal Processing of Foods and Process Optimization. Ed: Singh, R.P. and Oliveira, F.A.R., An Interface. Boca Ratón, Fl: CRC: Press: 107-122.

- FITO, P.; CHIRALT, A. (1995). An update on vacuum osmotic dehydratation. En: Food preservation by moisture control: Fundamentals and applications. Ed: G. V. Barbosa-Cánovas and Weltichaves. Technomic publishing company, Inc. Lancaster. Pp 351-372.
- FITO, P.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; PARDO, P. (1996). Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation-relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. Journal of Food Engineering, 27: 229-240.
- FITO, P.; CHIRALT, A. (1997). Osmotic Dehydration. An approach of the modelling of solid food-liquid operations. In: Food Engineering 2000, Ed. P. Fito, E. Ortega-Rodriguez, and G.V. Barbosa-Cánovas, Chapman and Hall. New York, 13: 231-252.
- FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. (1999). Vacuum impregnation in fruit processing. In: Trends in Food Engineering. Ed. J.E. Lozano; M.C. Añón; E. Parada-Arias y G.V. Barbosa-Cánovas. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster.
- FITO, P.; CHIRALT, A. (2000). Vacuum impregnation of plant tissues. En: Minimally Processed Fruits and Vegetables. Ed. Almazora, S.M.; Tapia, M.S.; López-Malo, A. Aspen Publishers, Inc. Maryland. Pág. 189-205.
- FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. (2000). Vacuum impregnation in fruit processing. En: Trends in Food Engineering. Ed. J.E. Lozano; M.C. Añón; E. Parada-Arias y G.V. Barbosa-Cánovas. Technomic Pub. Co., Inc., Lancaster: 146-163.
- FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; ANDRÉS, A.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (2001). Vacuum

impregnation for development of new dehydrated products. Journal of Food Engineering, 49, 297-302.

- FITO, P.; CHIRALT, A.; BARAT, J.M.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J. (2002). Mass transport and Deformation Relaxation Phenomena in Plant Tisues. Ed. J. Welti-Chanes, G. Barbosa-Cánovas, J.M. Aguilera. Engineering and Food for the 21st Century. Lancaster. Boca-Raton: CRC Press. Pp. 235-254.
- FONSECA, S.C.; OLIVEIRA, F.R.A.; BRECHT, J.K. (2002). Modelling respiration rate of fresh and vegetables for modified atmosphere packages: a review. Journal o Food Engineering.
- FORNI, E.; TORREGIANI, D.; BATTISTON, P.; POLESELLO, A. (1986). Research into changes of pectic substances in apricots and peaches processed by osmotic dehydration. Carbohydrate Polimers. (6), 376-393.
- GARROTE, R.L.; BERTONE, R.A. (1989). Osmotic concentration at low temperature of frozen strawberry halves. Effect of glycerol, glucose and sucrose solutions on exudates loss during thawing. Lebensm-Wiss. U.-Technology, 22: 264-267.
- GERSTNER, G. (2004). El desafío de la fortificación: Bebidas enriquecidas con calcio. Énfasis Alimentación, 4 agosto/septiembre : 62-65. Disponible en web:

http://www.jungbunzlauer.com/pdf/articles/El_Desafio5Ef.pdf

- GENINA-SOTO, P. (2002). Deshidratación osmótica: Alternativa para conservación de frutas tropicales. Avance y Perspectiva. 21: 321-324
- GIANGIACOMO, R.; TORREGGIANI, D.; ABBO, E. (1987). Osmotic dehydration on fruits. Part I. Sugar exchange between fruits and extracting syrups. Journal of Food Processes. Pres., 11: 183-195.

GILABERT, E.J. (1992). Medida de color. Servicio de publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia.

- GIRALDO, G.; TALENS, P.; FITO, P.; CHIRALT, A. (2003). Influence of sucrose solution concentration on kinetics and yield during osmotic dehydration of mango. Journal of Food Engineering, 58: 33-43.
- GLEN, G.M.; REDDY, A.S; POOVAIAH, B.W. (1988). Effect of calcium on cell wall structure, protein phosphorylation and protein profile in senescing packaging. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 48: 4204-4208.
- GÓNGORA, J.; LEÓN, M. (1991). Alternativas para la industrialización de la papaya (*Carica papaya* L.). Tesis. Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- GRAS, M.L.; FITO, P.; VIDAL, D.; ALBORS, A.; CHIRALT, A.; ANDRÉS, A. (2001). The effect of vacuum impregnation upon some properties of vegetables. Proceedings of ICEF 8. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, volumen II 1361-1365.
- GRAS, M.L.; VIDAL, D.; BETORET, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2002). The response of some vegetables to vacuum impregnation. Innovative Food Science and Emergency Technology (In press).
- GRAS, M.L.; VIDAL, D.; BETORET, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2003). Calcium fortification of vegetables by vacuum impregnation interactions with cellular matrix. Journal of Food Engineeting. 56: 279-284
- GUENNENGUES, P. (1986). Etude thermodinamiqué des transferts de masse en déshydratation osmotique. D.E.A., E.N.S.I.A., Massy, France.
- GUZMÁN, G. (1998). Guía para el cultivo de la Papaya (*Carica papaya* L.) San José, Costa rica.

GUZMAN, I.L. (1996). Use of calcium and heat treatments to maintain the quality of fresh-cut cantaloupe melons. M.S. thesis, Univ. Of California, Davis.

HENG, K.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. (1990). Osmotic Dehydration of Papaya: Influence of Process Variables on the Product Quality. Sciences des Aliments, 10: 831-848.

HUTCHINGS, J.B. (1999). Food and colour appearance. Second edition. Gaithersburg, Maryland: Chapman and Hall Food Science Book, Aspen publication.

INFOAGRO¹. (2002). El cultivo de la papaya. [ref. 26 de mayo de 2003]. Disponible en web:

http://www.infoagro.com/frutas/frutas tropicales/papaya.htm

INFOAGRO². (2004). El mercado de las frutas tropicales en la Unión Europea [ref. 10 de enero de 2005]. Disponible en web:

ISSE, M.G.; SCHUBERT H. (1991). Osmotic dehydration of mango. Mass transfer between mango and syrup. In. D. Behrens (Ed.), Proceeding of the fourth world congress of chemical engineering (pp. 738-745). Karlsruhe.

IZUMI, H.; WATADA, A.E. (1994). Calcium treatments affects storage quality of shredded carrots. Journal of Food Science, 59(1): 106-109.

IZUMI, H.; WATADA, A.E.; KO, N. P.; DOUGLAS, W. (1996). Controlled atmospheres storage of carrot slice, sticks y shreds. Postharvest Biology Technology, 9: 165-172.

JUDD,D.B.; WYSZECKI, G. (1975). Colour in business. Science and Industry. New York: John Wiley and Sons, Inc.

KADER, A.A. (1987). Respiration and gas exchange of vegetables.In J. Weichman (Ed.). Postharvest physiology of vegetables (pp.25-43). New York, USA: Marcel Dekker.

KALRA, S.K.; TANDOM, D.K.; SINGH, B.P. (1995). Papaya. In U. T. Desai and A. N. Wagh (Eds.), Handbook of fruit Science and Technology. (pp. 297-310). New York: Marcel Dekker Inc.

KEEY, R.B. (1972). Drying principles and practice. Pergamon Press, Oxford.

KING, A.D.; BOLIN, H.R. (1989). Physiological and microbiological storage stability of minimally processed fruits and vegetables. Food Technology. 43 (2) p. 132-135, 139.

KOWALSKA, H. & LENART, A. (2001). Mass exchange during osmotic pretreatmet of vegetables. Journal of Food Engineering, 49:137-140.

KROKIDA, M.K.; KIRANOUDIS, C.T.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. (2000a). Effect of pre-treatment on color of dehydrated products. Drying Technology, 18 (6): 1239-1250.

KROKIDA, M.K.; KARATHANOS, V.T.; MAROULIS, Z.B. (2000b). Effect of osmotic dehydration on color and sorption characteristics of apple and banana. Drying Technology, 18 (4/5): 937-950.

LAZARIDES, H.N. (1998). Mass transfer phenomena during osmotic processing of fruits and vegetables. Ed. Oliveira J.C. and F.A.R. Oliveira. Processing of the Triad Main Meeting of the Copernicus Proyect in "Process Optimization and Minimal Processing of Foods", Vol.3, Drying. Leuven, October 23-25, 1997: 43-45.

LAZARIDES, H.N. (2001). Reasons and Possibilities to Control Solids Uptake during Osmotic Treatment of Fruits and Vegetables, In Osmotic Dehydration and Vacuum Impregnation. Edited by: Fito, Chiralt, Barat, Spiess and Beshnilian. Ed. Food Preservation Technology Series. Chapter 4, pp: 33-42.

Le MAGUER, M. (1998). Osmotic Dehydration: Review and Future Directions. Department of Food Science. The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada.

LEISTNER, L. (1992). Food preservation by combined methods. Food Res International, 25: 151-152

LENART, A.; FLINK, J.M. (1984a). Osmotic concentration of potatoes I, Spatial Distribution of the Osmotic Effects. Journal of Food Technology, 19: 45-63.

LENART, A.; FLINK, J.M. (1984b). Osmotic concentration of potatoes II, Spatial Distribution of the Osmotic Effects. Journal of Food Technology, 19: 65-89.

LERICI, C.R.; MASTROCOLA, D.; NICOLO, M.C. (1988). Use of direct osmosis as fruits and vegetables dehydration. Acta Alimentaria Polonica, vol. XIV (XXXVIIII) No.1.

LESTER, G.; (1996). Calcium alters senescence rate of postharvest muskmelon fruit disk. Postharvest Biology and Technology, 7: 91-96.

LEWICKI, P.P.; GONDEK, E.; WITROWA-RAJCHERT, D.; NOWAK, D. (2001). Effect of drying on respiration of apple slices. Journal of Foods Engineering 49: 333-337.

LEWIS, MJ. (1996). Physical properties of foods and foods processing systems. Chichester: Ellis Horwood Ltd.

LOPEZ-MALO, E.; PALOU, J.; CORTE, P.; ARGAIZ, A. (1994). Shelf-stable high moisture papaya minimally processed by combined methods. Food Research International 27: 545-553.

LUNA-GUZMAN, I.; CANTWELL, M.; BARRET, D. (1999) Fresh-cut cantaloupe: effects of CaCl₂ dips and heat treatments on firmness and metabolic activity. Postharvest Biology and Technology 17: 201-213.

LUNA-GUZMAN, I.; BARRET, D.M. (2000). Comparison of calcium chloride and calcium lactate effectiveness in maintaining shelf stability and quality of fresh-cut cantaloupes. Postharvest Biology and Technology, 19 (1): 61-72.

LUND, B.M. (1983) Bacterial spoilage En: Denis, C. (ed), Postharvest Pathology of Fruits and Vegetables. Academic Press, New York, 219-254.

MAJEED, M.& BRECHT, J.K. (2002). Reducción of chilling injury in "Tomy Atkins" mangoes during ripening. Scientia Horticulturae 95:297-308.

MALTINI, E.; TORREGIANI, D. (1981). Recent Developments in the Production of Shelf Stable Fruits by Osmosis. Food Science Technology.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; BROWER, G.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1997). Effect of vacuum osmotic dehydration on physicochemical properties and textura of apple. En Engineering and Food at ICEF 7. Ed. R. Jowitt. Sheffield. Academic Press. 17-20.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J. (1998). Cambios físico-químicos en Manzana Granny Smith asociados a la impregnación a vacío. Aplicaciones en congelación. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia. España.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1998). Mechanical and Structural changes in apple (var. Granny Smith) due to vacuum impregnation with crioprotectants. Journal of Food Science, 63: 499-503.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A.; FITO, P. (2001). Combined vacuum impregnation-osmotic dehydration in fruits cryoprotection. In: Osmotic Dehydration & Vacuum Impregnation: Application in Food Industries. Ed. P. Fito; A. Chiralt;

J.M. Barat; Walter E.L. Spiess; Diana Beshnilian. Technomic. Lancaster, Pensylvania. U.S.A. 61-76.

MENDOZA, F. Orígenes de la papaya maradol. [en línea] Semillas del caribe Copyright © 2003. Jalisco, México. [ref. 27 de enero de 2005]. Disponible en web: http://www.semillasdelcaribe.com.mx/paginas/2-1.htm.

MOHSENIN, N.M. (1986). Physical properties of plant and animal materials. Nueva York: Gordon and Breach Science Publishers.

MORENO, J.; CHIRALT, A.; ESCRICHE, I.; SERRA, J.A. (2000). Effect of blanching/osmotic dehydration combined methods on quality and stability of minimally processed strawberries. Food Research International, 33, 609-616.

MORENO, J.; PETZOLD, G.; SANCHEZ, E.; VELASCO, V. (2001). Estudio de cinéticas de tranferencias de materia en la deshidratación osmótica de Papaya (*Carica candamarcensis*). En: Ingeniería de alimentos. Nuevas fronteras en siglo XXI (3): 279-284.

MORENO, J.; BUGUEÑO, G.; VELASCO, V.; PETZOLD, G (2003). Efectos de los tratamientos osmóticos en las propiedades físicas de papayas mínimamente procesadas. Alimentaria, marzo: 111-114

MORENO, J.; BUGUEÑO, G.; VELASCO, V.; PETZOLD, G. and TABILO-MUNIZAGA. (2004). Omotic dehydration and vacuum impregnation on physochemical properties of Chilean papaya (*Carica candamarcensis*). Journal of Food Science. 69 (3): 102-106.

MUGURAMA, M.; KATAYAMA, K.; NAKARUMA, M.; YAMAGUCHI, M. (1987). Low Temperature Osmotic Dehydration Improves the Quality of Intermediate Moisture Meats. Meats Science.

NAKASONE, H.; PAULL, R. (1998). Papaya. Chapter 10. In: Tropical fruits. United Kingdom.

NGUYEN-THE; CARLIN. (1994). The microbiology of minimally processed fresh fruit and vegetables. Critical review in Food Science and Nutrition, 34, 371-401.

O'CONNOR-SHAW, R.E; ROBERTS, R.; FORD, A.L.; NOTTINGHAM, S.M. (1994) Shel life of minimally processed honeydew, kiwifruit, papaya and cataloupe. Journal of Food Science, 59 (6): 1202-1206, 1215.

OCHSE, J.; SOOLE, M. (1980). Cultivos y mejoramientos de plantas tropicales y subtropicales. Ed. Limusa. México.

PANADÉS, G. (2000). Procesamiento mínimo de guayaba (*Psidium guajaba* L.) por deshidratación osmótica. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

PASTOR, R. (1994). Modelización de los fenómenos de transporte de la deshidratación osmótica a vacío de manzana. (Granny Smith). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

PAULL, R.E.; CHEN, W. (1997). Minimal processing of papaya (*Carica papaya* L.) and the physiology of halved fruit. Postharvest Biology and Technology, 12: 93-99.

PELEG, M. (1984). A note on the various strain measures at large compressive deformations. Journal of Texture Studies. 15: 317-326.

PEREZ, C. (2003). Aplicación de métodos combinados para el control del desarrollo del pardeamiento enzimático en pera (variedad *blanquilla*) mínimamente procesada. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

PERFETTI, J. (2000). Papaya producción mundial. [en línea] Corporación Colombia Internacional. Manual del exportador de frutas, hortalizas y tubérculos en Colombia. [ref. de 20 de septiembre de 2004]. Disponible en web:

http://www.cci.org.co/Manual%20%del%20Exportador/frutas/papaya02.htm

PESTANO,B. (2001). El cultivo de la papaya. [en línea] GaciCuba, grupo de apoyo a las cooperativas independientes de Cuba. Florida, U.S.A. [ref. 20 de septiembre de 2004]. Disponible en red: http://www.gacicuba.net/pestano6.htm

- PINO, J. A. (1997). Los constituyentes volátiles de las frutas tropicales. Alimentaria, Octubre 97: 47-50.
- PITITA, P.; NICOLI, C.; COMI, G.; MASSINI, R. (1999) Shelf-life extension of fresh-like 'ready-to-use' pear cubes. Journal of the Science of Food and Agricultural. 79, 955-960.
- PITT, R.E. (1992). Viscoelastic properties of fruits and vegetables. In Science Viscoelastic Properties of Foods. Ed., M.A. Rao y J.F. Steffe, London Elsevier Applied: 49-76.
- POINTING, V.; WATTERS, G.G.; FORREY, R.R.; JACSON, R.; STANLEY, W.L. (1966). Osmotic dehydration os fruits. Food Technology, 20: 125-128.
- POOVAIAH, B.; MOULTON, G. (1982). Vacuum pressure infiltration process for fresh produce. U.S. Patent, 4: 331-691.
- QI, L.; WATADA, A.E.; GORNY, J.R. (1998). Quality changes of freshcut fruits in CA storage. Postharvest Hort. Ser. Nº 19 CA'19 Procedings. 7th Intl. Control Atmosphere Research Conference. Fresh-cut fruits and vegetables and MAP: 116-121.
- REDONDO-NIETO, M.; BONILLA, I.; BOLAÑOS, L. (2003). El boro (B) y la relación boro-calcio (B-Ca²⁺). [En línea. Ref. 26 de octubre de 2004]. Disponiblen en web:
- http://www.uam.es/personal pdi/ciencias/bolarios/investigación/boro.htm>

RODRIGUES, A.; CUNHA, R.; HUBINGUER, M. (2003) Rheological properties and colour evaluation of papaya during osmotic dehydration processing. Journal of Food Enginnering, 59:129-135.

RODRIGUEZ, J.; VARGAS,A. (2001). Análisis de mercado y postcosecha para productos agrícolas de la empresa Hortifruti S.A., para la introducción en el mercado Europeo [en línea]. Universidad de EARTH. Colección EARTH/PG 47 2000. Guácimo, Costa Rica. [ref. 17 de septiembre 2004]. Disponible en web: http://usi.earth.ac.cr/glas/sp/PG-97095.PDF>. Igualmente disponible en web: http://www.bibliotecaonline.net/earth/busca.php3>.

- ROSEN, J.; KADER, A. (1989). Postharvest physiology and quality maintenance of sliced pear and strawberry fruits. Journal of Food Science, 54(3): 656-659.
- SA, M.M.; SERENO, A.M. (1999). The kinetics of browning measured during the storage of onion and strawberry. International Journal of Food Science and Technology, 34(4): 343-349.
- SABORÍO, D., SÁENZ, M., ARAUZ, F. (1997). Efecto del calcio en aplicaciones precosecha según la severidad de antracnosis (*Collectotrichum gloesporiorides* (Penz.) Sacc.) y la calidad de frutos de Papaya (*Carica papaya* L.). En: Manejo de psocosecha papaya (*Carica papaya* L.) [en línea] Consejo Nacional de Producción de Costa Rica. [ref: 2 de noviembre de 2004]. Disponible en web: http://www.mercanet.cnp.go.cr/Calidad/Poscosecha/Investigaciones/Frut

%C3%ADcolas/Papaya.htm

- SAFTNER, R.A.; CONWAY, W.S.; SANS, C.E. (1999). Postharvest calcium infiltration alone and combined with surface coating treatments influence volatile levels, respiration, ethylene production, and internal atmospheres of 'golden delicious' apples. Journal of the American Society for Horticultural Science, 124(5): 553-558.
- SALUNKHE, D.K.; DO, J.Y.; BOLIN, H.R. (1973). Developments ih tehnology and nutritive value of dehydrated fruits, vegetables and their products.CRC Critical Reviews in Food Technology, 4 (2): 153-192.
- SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; CHIRALT, A.; FITO, P. (1998). The response of some properties of fruits to vacuum impregnation. Journal of Food Process Engineering, 21: 59-73.

SERRANO, M.; MARTÍNEZ-ROMERO, D.; CASTILLO, S.; GUILLEN, F.; VALERO, D. (2004). Role of calcium and heat treatment in alleviating physiological changes induced by mechanical damage in plum. Postharvest Biology and Technology. 34: 155-167.

- SHI, X.Q.; CHIRAL, A.; FITO, P.; SERRA, J.; ESCOIN, C.; GASQUE, L. (1996). Application of Osmotic Dehydration Technology on Jam Processing Drying Technology, 14 (3): 841-847.
- SLOCUM, R.D.; ROUX, S.J. (1982). Role of calcium in mediating cellular functions in higher plants. In: Cheung, W.y. (eds) Calcium and cell function. Academic Press, New York. (3): 409-453.
- SOKHANSANJ, S.; JAYAS, D.S. (1987). Handbook of Industrial Drying. Ed. Mujumdar, A.S. Technology International. 4(2): 127-131.
- SOUSA, R.; SALVATORI, D.; ANDRÉS, A.; FITO, P. (1998). Analysis of vacuum impregnation of banana (Musa acuminata cv. Giant cavendish). Food Science and Technology International, 4(2): 127-131.
- STERN, D.; ORTOLÁ, M.D.; FITO, P. (2001). Estudio de la influencia de distintas condiciones de almacenamiento de cítricos sobre el desarrollo de componentes volátiles indeseables y predicción de su vida útil. Series de ciencia e ingeniería de alimentos. Vol.1 IAD-DTA. 2000.
- SUUTARINEN, J.; HEISKA, K.; MOSS, P.; AUTIO, K. (1999). The effects of Calcium Chloride and sucrose prefreezing treatments on the structure of strawberry tissues. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, 33, 89-102.
- TALENS, P. (2002). Tratamientos Osmóticos en la Crioprotección de Fresa y Kiwi. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. España.

TAPIA, M.; LOPEZ-MALO, A.; CONSUEGRA, R.; CORTE, P.; WELTI-CHANGES, J. (1999). Minimally processed papaya by vacuum osmotic dehydration (VOD) techniques. Food Science Tecnology International. 5(1):41-49.

- TORRES, J.D.; TALENS, P; ESCRICHE, I; CHIRALT, A. (2005). Influence of process conditions on mechanical properties of osmotically dehydrated mango. Journal of Food Engineering; Article In Press.
- TOVAR, B.; GARCIA, S.H.; MATA, M. (2001). Physiology of pre-cut mango. I. ACC and ACC oxidase activity of slices subjected to osmotic dehydration. Food Research International 34: 207-215.
- TRUJILLO, F.; LÓPEZ, S.; TAVERA, V.; TAPIA, M. S.; CAVA, R. (2001). Estudio de la estabilidad de melón mínimamente procesado por impregnación a vacío. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 51(2): 173-179.
- VAROQUAUX, P.; LECENDRE, I.; VAROQUAUX, X.; SOUTY, M. (1990). Change in firmness of kiwifruit after slicing. Science des Aliments, 10(1): 127-139.
- VIAL, C.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. (1991). Osmotic dehydration of kiwi fruits: influence of process variables on the colour and ascorbic acid content. Sciences des aliments, 11 (1991) 63-84.
- VINCENT, F.V. (1994). Texture of plants. In H.F. Linsnkens & J.F. Jackson, Vegetables and vegetable products, pp. 57-72. Berlin: Springer-Verlag.
- WELTI-CHANES, J.; VERGARA-BALDERAS, F.; LOPEZ-MALO, A. (1997). Minimally processed foods: state of the art and future. In: Food Engineering 2000, New York: Chapman and Hall,: 181-212.
- WILEY, R.C. (1994) Minimally processed refrigerated fruits and vegetables. Chapman & Hall.

WILLS, R. (1998). Postharvest : an introduction to the physiology and handling of fruit, vegetables and ornamentals. 4^{th} ed. Sydney; Wallingford, Oxon U.K.; CAB International .

Tabla 1. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento OD 45 °Brix.

Tiempo				MUEST	RAS OD	45 °BRIX			
(min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	ΔM_s	Media	Desvest
15	-0,064	-0,058	0,009	-0,095	-0,088	0,010	0,031	0,031	0,000
	-0,051			-0,081			0,031		
30	-0,092	-0,102	0,014	-0,127	-0,139	0,017	0,039	0,040	0,002
	-0,112			-0,150			0,041		
45	-0,099	-0,083	0,023	-0,202	-0,165	0,052	0,060	0,062	0,002
	-0,066			-0,129			0,064		
60	-0,121	-0,126	0,008	-0,179	-0,188	0,012	0,061	0,062	0,001
	-0,132			-0,196			0,063		
180	-0,192	-0,184	0,011	-0,303	-0,296	0,011	0,126	0,123	0,005
	-0,177			-0,288			0,119		
300	-0,202	-0,195	0,010	-0,347	-0,339	0,011	0,148	0,148	0,000
- 7 7	-0,188	-0,193	0,010	-0,331	-0,339	0,011	0,148	0,146	0,000

Tabla 2. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento PVOD 45 °Brix.

Tiempo		MUESTRAS pvOD 45 °BRIX									
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	ΔM_s	Media	Desvest		
15	-0,047	-0,044	0,004	-0,077	-0,075	0,003	0,034	0,035	0,001		
	-0,041	0.076	0.002	-0,073	0.120	0.010	0,035	0.050	0.004		
30	-0,077 -0,074	-0,076	0,002	-0,137 -0,123	-0,130	0,010	0,061 0,056	0,059	0,004		
45	-0,116	-0,093	0,032	-0,163	-0,145	0,024	0,061	0,064	0,003		
73	-0,071		,	-0,128	,	,	0,066	Ý	*		
60	-0,108	-0,105	0,004	-0,189	-0,178	0,016	0,069	0,068	0,001		
	-0,103			-0,166			0,068				
180	-0,166	-0,159	0,011	-0,275	-0,269	0,008	0,115	0,115	0,000		
	-0,151			-0,264			0,115				
300	-0,191	-0,199	0,011	-0,320	-0,323	0,004	0,133	0,130	0,004		
	-0,206			-0,326			0,127				

Tabla 3. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento OD 65 °Brix.

Tiempo			MUESTRAS OD 65 °BRIX							
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	ΔM_{s}	Media	Desvest	
15	-0,140 -0,101	-0,120	0,027	-0,181 -0,117	-0,149	0,045	0,033 0,023	0,028	0,007	
30	-0,148 -0,143	-0,146	0,003	-0,173 -0,168	-0,171	0,004	0,035 0,027	0,031	0,006	
45	-0,155 -0,198	-0,176	0,031	-0,198 -0,234	-0,216	0,025	0,050 0,042	0,046	0,006	
60	-0,180 -0,170	-0,175	0,007	-0,219 -0,223	-0,221	0,003	0,050 0,060	0,055	0,007	
180	-0,293 -0,306	-0,299	0,009	-0,366 -0,394	-0,380	0,020	0,081 0,084	0,082	0,002	
300	-0,351 -0,360	-0,356	0,006	-0,475 -0,468	-0,472	0,005	0,132 0,116	0,124	0,012	

Tabla 4. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento PVOD 65 °Brix.

Tiempo		MUESTRAS PVOD 65 °BRIX										
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	ΔM_{s}	Media	Desvest			
15	-0,107 -0,112	-0,110	0,004	-0,144 -0,119	-0,132	0,018	0,028 0,035	0,032	0,004			
30	-0,085 -0,121	-0,103	0,026	-0,119 -0,146	-0,132	0,020	0,057 0,050	0,053	0,005			
45	-0,133 -0,134	-0,134	0,001	-0,183 -0,185	-0,184	0,002	0,073 0,071	0,072	0,001			
60	-0,182 -0,143	-0,163	0,028	-0,246 -0,205	-0,225	0,028	0,082 0,088	0,085	0,004			
180	-0,294 -0,275	-0,284	0,013	-0,371 -0,346	-0,358	0,018	0,093 0,095	0,094	0,002			
300	-0,311 -0,339	-0,325	0,020	-0,451 -0.479	-0,465	0,020	0,162 0.156	0,159	0,004			

Tabla 5. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento OD 45 °Brix-Ca.

Tiempo	npo MUESTRAS OD 45 °BRIX-cA									
(min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm s}$	Media	Desvest	
15	-0,092 -0,102	-0,097	0,007	-0,122 -0,121	-0,122	0,000	0,036 0,033	0,034	0,002	
30	-0,124 -0,106	-0,115	0,013	-0,151 -0,140	-0,145	0,008	0,031 0,035	0,033	0,003	
45	-0,114 -0,137	-0,126	0,016	-0,157 -0,181	-0,169	0,017	0,053 0,042	0,048	0,008	
60	-0,183 -0,157	-0,170	0,019	-0,219 -0,212	-0,215	0,005	0,043 0,051	0,047	0,006	
180	-0,236 -0,230	-0,233	0,004	-0,291 -0,302	-0,297	0,007	0,064 0,071	0,067	0,005	
300	-0,278 -0.264	-0,271	0,010	-0,353 -0.325	-0,339	0,020	0,087 0.087	0,087	0,000	

Tabla 6. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento PVOD 45 °Brix-Ca.

Tiempo		MUESTRAS pvOD 45 °BRIX-cA										
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm s}$	Media	Desvest			
15	-0,082 -0,083	-0,083	0,001	-0,117 -0,121	-0,119	0,002	0,047 0,047	0,047	0,000			
30	-0,075 -0,078	-0,076	0,002	-0,114 -0,143	-0,129	0,020	0,058 0,074	0,066	0,011			
45	-0,087 -0,092	-0,090	0,004	-0,145 -0,156	-0,150	0,007	0,071 0,076	0,074	0,004			
60	-0,065 -0,106	-0,085	0,029	-0,149 -0,179	-0,164	0,021	0,097 0,091	0,094	0,005			
180	-0,157 -0,117	-0,137	0,028	-0,279 -0,258	-0,268	0,015	0,129 0,141	0,135	0,009			
300	-0,164 -0.237	-0,201	0,052	-0,305 -0.361	-0,333	0,040	0,150 0.130	0,140	0,015			

Tabla 7. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento OD 65 °Brix-Ca.

Tiempo	MUESTRAS OD 65 °BRIX-cA										
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm s}$	Media	Desvest		
15	-0,175 -0,151	-0,163	0,017	-0,155 -0,120	-0,138	0,024	0,025 0,027	0,026	0,001		
30	-0,172 -0,138	-0,155	0,024	-0,151 -0,131	-0,141	0,014	0,030 0,040	0,035	0,007		
45	-0,179 -0,201	-0,190	0,016	-0,188 -0,202	-0,195	0,010	0,054 0,052	0,053	0,002		
60	-0,251 -0,252	-0,252	0,001	-0,258 -0,248	-0,253	0,007	0,047 0,054	0,050	0,005		
180	-0,270 -0,246	-0,258	0,017	-0,298 -0,280	-0,289	0,013	0,069 0,078	0,073	0,006		
300	-0,393 -0.435	-0,414	0,030	-0,419 -0.456	-0,437	0,027	0,074 0.069	0,072	0,003		

Tabla 8. Valores de pérdida de peso, pérdida de agua y ganancia de sólidos para el tratamiento PVOD 65 °Brix-Ca.

Tiempo		MUESTRAS PVOD 65 °BRIX-cA									
(Min)	ΔΜ	Media	Desvest	$\Delta M_{\rm w}$	Media	Desvest	ΔM_{s}	Media	Desvest		
15	-0,140 -0,172	-0,156	0,023	-0,140 -0,173	-0,156	0,024	0,048 0,045	0,046	0,003		
30	-0,101 -0,196	-0,148	0,067	-0,131 -0,212	-0,172	0,057	0,072 0,058	0,065	0,010		
45	-0,146 -0,159	-0,152	0,009	-0,202 -0,228	-0,215	0,018	0,101 0,108	0,104	0,005		
60	-0,181 -0,144	-0,162	0,026	-0,223 -0,196	-0,209	0,019	0,090 0,094	0,092	0,003		
180	-0,239 -0,262	-0,251	0,016	-0,343 -0,357	-0,350	0,010	0,117 0,127	0,122	0,007		
300	-0,326 -0.268	-0,297	0,041	-0,413 -0.410	-0,411	0,002	0,136 0.182	0,159	0,033		