

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y
DEL MEDIO NATURAL



**INFLUENCIA DE LA DESHIDRATACIÓN EN LA CALIDAD DE
DIFERENTES VARIEDADES DE PIMIENTO. ESTUDIO DE LAS
CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO**

TESINA DE MASTER

PRESENTADA POR:
FRANCISCO CASA LÓPEZ

DIRIGIDA POR:
María del Mar Camacho-Vidal
Marta Igual Ramo

VALENCIA 2013

INFLUENCIA DE LA DESHIDRATACIÓN EN LA CALIDAD DE DIFERENTES VARIEDADES DE PIMIENTO. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO.

Casa-López, Francisco¹; Igual, Marta²; Camacho-Vidal, María del Mar.

RESUMEN

El consumo de hortalizas frescas es, sin duda, la mejor forma de beneficiarse de sus propiedades nutricionales, pero su alto contenido en agua hace que sean altamente perecederas y que tengan una vida útil relativamente corta. Es por ello por lo que se precisa de un procesado para obtener productos vegetales más estables. En este trabajo se analiza la calidad, tras la deshidratación mediante tres tratamientos diferentes (secado por aire caliente, secado por microondas y liofilización), de pimiento (*Capsicum annuum* L. 'California Wonder') rojo y amarillo. Por otra parte, con el fin de establecer las condiciones de almacenamiento óptimas, se determinaron las isotermas de sorción, ajustándose los datos a los modelos de GAB y BET. Se realizaron determinaciones del contenido en humedad (x_w), actividad del agua (a_w) y color para las muestras frescas, y de sus propiedades mecánicas y de color para las muestras después del almacenamiento. Los resultados muestran tanto la influencia del tratamiento como de la variedad en todos los parámetros estudiados. El secado por aire caliente y la liofilización fueron más efectivos a la hora de deshidratar el pimiento que el secado por microondas. Además, se observó una estrecha relación entre las condiciones de almacenamiento y los cambios en el color y en la textura de los productos.

PALABRAS CLAVE:

Pimiento, secado por aire caliente, secado por microondas, liofilización, isotermas, color, propiedades mecánicas

ABSTRACT

The consumption of fresh vegetables is certainly the best way to maximize its nutritional properties, but their high water content makes them highly perishable and relatively shortens their lifetime. That is why it is necessary to make a treatment in order to obtain more stable vegetables. This document analyzes the quality after three different dehydration treatments (hot air drying, microwave drying and Freeze-drying) that are

¹ Instituto de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo (IU-IAD).

² Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria (CUINA). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n. 46022. Valencia. España

applied using red and yellow pepper (*Capsicum annuum* L. 'California Wonder'). Furthermore, in order to establish the optimum storage conditions we had to determine sorption isotherms and adjust the data to suit BET and GAB models. Determinations were made of moisture content (x_w), water activity (a_w) and color for fresh samples, and for samples after storage measurements of mechanical properties and color. The results shown the influence of treatment and the variety in all parameters studied. Hot air drying and freeze drying were more effective at dehydrating the peppers than microwave drying. In addition, there was a close relation between storage conditions and changes in color and texture of the products.

KEY WORDS:

Pepper; hot air drying; microwave drying; freeze-drying; sorption isotherms; color; mechanical properties.

RESUM

El consum d'hortalitzes fresques és, sens dubte, la millor forma de beneficiar-se de les seues propietats nutricionals, pel seu elevat contingut en aigua fa que siguin altament peribles i que tinguen una vida útil relativament curta. És per això pel que es precisa d'un processat per a obtenir productes vegetals més estables. En aquest treball s'analitza la qualitat, després de la deshidratació mitjançant tres tractaments diferents (secat per aire calent, secat per microones i liofilització), de pimentó (*Capsicum annuum* L. "California Wonder") roig i groc. Per altra banda, amb la finalitat d'establir les condicions d'emmagatzemament optimes, es determinaren les isoterms de sorció, ajustant-se les dades als models de GAB i BET. Es realitzaren determinacions en el contingut d'humitat (X_w), activitat de l'aigua (a_w) i color per a les mostres fresques, i de les seues propietats mecàniques i color per a les mostres després de l'emmagatzemament. Els resultats mostren tant l'influència del tractament com la varietat en tots els paràmetres estudiats. El secat per aire calent i la liofilització foren més efectius a l'hora de deshidratar el pimentó que el secat per microones. A més, es va observar una estreta relació entre les condicions d'emmagatzematge i els canvis en el color i la textura dels productes.

PARAULES CLAU:

Pimentó, secat per aire calent, secat per microones, liofilització, isoterms, color, propietats mecàniques.

Introducción

El pimiento, es un producto consumido mundialmente tanto como fruto dulce, picante o especia. Originario de América, a partir de su introducción en Europa, adquirió gran importancia a través del tiempo tanto en el ámbito comercial como económico y nutritivo. En este último aspecto, el pimiento posee un elevado valor, ya que se trata de una de las fuentes más ricas en vitamina C entre las frutas y verduras de consumo común, alcanzándose concentraciones de ácido ascórbico (AA) hasta 4-5 veces superior al de cítricos y kiwis, en los frutos completamente maduros de muchas variedades (Rodríguez-Burruezo y Nuez, 2006; Rodríguez-Burruezo et al, 2009). El contenido en estado inmaduro es menor, pero incluso 100-200 g de fruto verde (peso fresco) pueden ser suficientes para alcanzar la dosis diaria recomendada (DDR) de esta vitamina en adultos. Los tratamientos térmicos pueden reducir significativamente el contenido en AA, pero, por su naturaleza hidrosoluble, procesos que implican la deshidratación (uso como pimentón) provocan las pérdidas más sensibles de esta vitamina (Bossland y Votava, 2000). En el caso de los polifenoles totales (fundamentalmente los flavonoides quercetina y luteolina), no existe una diferencia tan marcada del efecto “estado de maduración”. Finalmente, la extraordinaria diversidad cromática de los frutos maduros de *Capsicum* es debida a la presencia de decenas de carotenoides amarillos, naranjas y/o amarillos, muchos de los cuales tienen una elevada actividad antioxidante (capsantina, β -caroteno), antitumoral, preventiva de enfermedades oculares per se (luteína) o por ser precursores de la vitamina A (β -caroteno, α -caroteno, β -criptoxantina). El contenido en estos compuestos es tan alto en los frutos de algunos cultivares (bola o ñora, cornicabra) que su extracto seco se utiliza como colorante alimentario. La mayoría de estos compuestos se acumulan durante la maduración, mientras que en estado inmaduro están prácticamente ausentes y sólo destacan los niveles de luteína y, en menor medida, de β -caroteno (Rodríguez-Burruezo y Nuez, 2006).

La mejor forma de beneficiarse de estas propiedades nutricionales sería el consumo de estas hortalizas “al natural” pero su alto contenido en agua hace que sean altamente perecederas y que tengan una vida útil relativamente corta. Es por ello por lo que se precisa de un procesado para obtener productos vegetales más estables.

Dentro de los procesos de industrialización más comunes en alimentos está el proceso de secado mediante aire caliente, el mismo que cubre la necesidad de poder consumir alimentos que en cierta época del año no se cosechan o producen y que por su composición química y microbiológica no tienen una vida útil prolongada. El secado se fundamenta en el descenso de la disponibilidad de agua. El pimiento, como señala Zapata et al. (1992) es uno de los productos hortícolas que mejor se deshidrata mediante aire caliente por presentar una razonable resistencia a las alteraciones por calor, dentro de unos ciertos límites de temperatura (65 -75 °C). A partir de esta

temperatura empiezan a producirse fenómenos acelerados de oxidación y reacciones químicas cuyos efectos son ciertas alteraciones organolépticas de importancia entre la que destaca la destrucción de colorantes rojos y amarillos naturales y la producción de pigmentos pardos hidrosolubles.

Otra forma de secado de alimentos es mediante el uso de microondas. Estas se han propuesto como alternativa al secado por aire caliente por su fácil control y por la elevada velocidad de calentamiento, además de que no provoca cambios en la superficie del alimento. Hay estudios que apuntan ventajas de la aplicación de microondas frente al secado por aire caliente desde el punto de vista de una mejor retención de fenoles totales, catequinas, vitamina C, carotenos totales y licopeno, por ejemplo (Igual et al, 2010). También, en algunos trabajos se indica que los productos tratados por microondas mantienen mejor color, brillo, aroma y sabor (Gulati et al, 2003)

Por otra parte, como tecnología que no requiera la aplicación de temperaturas altas para la mejor preservación de los compuestos bioactivos mencionados anteriormente y que son tan deseables en este tipo de productos, podemos hablar de la liofilización. Esta se introdujo inicialmente a gran escala en la década de 1940 para la producción de plasma seco y productos de sangre (Rey, 1975). Este proceso de conservación mediante sublimación como lo indica Ramírez-Navas (2006), es utilizado con el fin de reducir las pérdidas de los componentes volátiles o termo-sensibles. Combina mediante vacío métodos fiables como la congelación y la deshidratación. Sin conservantes o productos químicos es uno de los procesos más adecuados ya que mayoritariamente las propiedades del alimento no se alteran y es rehidratado fácilmente.

El pimiento, una vez deshidratado, debe almacenarse adecuadamente para su correcta conservación, pues, tal como ponen de manifiesto Nuez et al. (1996), durante su almacenamiento se produce una variación de los pigmentos carotenoides de la piel, debido a un proceso de oxidación. Este aumenta por la acción de agentes externos de naturaleza física, tales como temperatura, humedad y luz, o de naturaleza química, tales como iones metálicos, enzimas, peróxidos y oxígeno libre, principalmente. Estas variaciones afectan esencialmente al color, aroma, composición y apariencia visual. Por otra parte, estos cambios pueden afectar también a las propiedades microbiológicas del producto. La ganancia de humedad se dará con una humedad relativa superior a la actividad del agua (a_w) que tenga el alimento. La relación entre la a_w y la humedad de equilibrio a una temperatura y presión constante constituye la isoterma de sorción. El conocimiento de esta puede ser útil para asegurar la calidad de los productos, seleccionando las condiciones de almacenamiento y prediciendo la vida útil en relación con la evolución en el contenido de humedad en el almacenamiento.

Por lo mencionado anteriormente, el objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de diferentes tratamientos de deshidratación en las propiedades ópticas y mecánicas de dos variedades de pimiento, así como

establecer las condiciones óptimas almacenamiento, a través de las isotermas de sorción.

Materiales Y Métodos

MATERIA PRIMA Y VARIEDADES USADAS.

Para los ensayos se empleó pimiento (*Capsicum annuum* L. 'California Wonder') rojo y amarillo, proporcionado por el Instituto de Conservación y Mejora de la Agrodiversidad de la Universidad Politécnica de Valencia. A su recepción fueron lavados y seleccionados teniendo en cuenta su homogeneidad, estado de madurez y ausencia de daños físicos en su superficie. Los pimientos se lavaron y se eliminaron las semillas y la pared placentaria.

TRATAMIENTOS DE SECADO EMPLEADOS

SECADO POR AIRE CALIENTE (SAC)

Los pimientos fueron cortados longitudinalmente en tiras de 0,5 cm de ancho. Posteriormente fueron deshidratados por aire caliente, hasta peso constante, utilizando un secador de bandejas perforadas (Back to Basics FD-600) a 60 °C de temperatura y velocidad del aire de 1,6 m/s.

SECADO POR MICROONDAS (MW)

Las tiras de pimiento de 0,5 cm de ancho se colocaron en bandejas perforadas y deshidratadas en un microondas (Molinox 5141 AFW2), hasta peso constante, empleando un ratio W/g de 0,27 (100 W para 370 g de producto).

LIOFILIZACIÓN (LIOF)

Los pimientos fueron triturados con un equipo Thermomix. Las muestras fueron depositadas en bandejas de aluminio en finas capas y se congelaron a -40°C durante 24 horas antes de su liofilización en un liofilizador Telstar Lioalfa-6, a 0,026mbar y a -56°C durante 48 h. El pimiento liofilizado se trituró para obtener un producto en polvo.

DETERMINACIONES ANALITICAS.

La Tabla 1 muestra la nomenclatura utilizada para identificar las muestras. Empezando con la humedad, esta se determinó de acuerdo con la metodología de la AOAC (1990) determinando la pérdida de peso de la muestra cuando se coloca en una estufa de vacío (JP-SELECTA mod. Vaciotem-t) a una temperatura constante de 60°C y a una presión de 10 mmHg, hasta alcanzar un peso constante.

La a_w se determinó a temperatura ambiente con un higrómetro de punto de rocío (DECAGON mod. CX2), con una sensibilidad de 0.003. El equipo fue calibrado previamente con disoluciones salinas saturadas de a_w afines a la de la muestra.

El pH de la materia prima, previamente triturada, se determinó con un pH-metro (Crison Instruments, S.A.) con un electrodo de contacto. El equipo fue calibrado con disoluciones tampón (pH 7 y 4), a 20°C de temperatura.

Para la obtención de las isothermas de sorción se empleó el método gravimétrico estático propuesto por Spiess y Wolf (1987) y Wolf et al. (1985). Para ello se prepararon cámaras herméticamente cerradas con disoluciones sobresaturadas de sales con actividad del agua conocidas a 20°C de temperatura (Tabla 2). Se introdujeron las muestras hasta que llegaron a peso constante ($\Delta m \pm 0,0005$), es decir, la condición de equilibrio termodinámico donde la humedad relativa (HR/100) sea igual a la actividad de agua de la muestra (a_w).

TABLA 1: Nomenclatura utilizada en muestras.

PA	Pimiento Amarillo
PR	Pimiento Rojo
MW	Microondas
SAC	Sistema de Aire Caliente
LIOF	Liofilización

TABLA 2. Humedad Relativa de equilibrio (HRE) en disoluciones salinas saturadas 20°C

Sal	HRE (%)
LiCl (Cloruro de Litio)	11,3
CH ₃ COOK (Acetato de potasio)	23,0
MgCl ₂ (Cloruro de Magnesio)	33,0
K ₂ CO ₃ (Carbonato potásico)	43,0
Mg(NO ₃) ₂ (Nitrato de magnesio)	52,0
NaNO ₂ (Nitrito de Sodio)	68,0

Fuente: Greenspan (1977)

La humedad en el equilibrio, w_e se calculó mediante la ecuación 1 (Tabla 3). Las isothermas de sorción fueron ajustadas mediante dos modelos ampliamente empleados en alimentos: el modelo de BET (ecuación 2, Tabla 3) y el modelo de GAB (ecuación 3, Tabla 3). El modelo de BET o Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer et al., 1938) representa una base en la interpretación de isothermas multicapas de sorción y ha sido aplicada en adsorción de gases y vapores en superficies y sólidos porosos, como también en adsorción de vapor, especialmente de agua, por polímeros y otros materiales homogéneos (Zug, 2002). El modelo de GAB o Guggenheim-Anderson-de Boer (Van den Berg y Bruin, 1981), es una extensión de la ecuación de BET, siendo el modelo que mejor se ajusta a los datos de isothermas de adsorción para la mayoría de alimentos, muy utilizado para predecir datos de niveles de actividad del agua de hasta aproximadamente 0,9. (Barbosa-Cánovas y Vega-Mercado, 2000). Los parámetros de los modelos fueron calculados a partir de sus ecuaciones linealizadas 4 y 5 expuestas en la Tabla 3.

Para analizar las propiedades mecánicas se utilizó un texturómetro (StableMicro Systems TA.XT2) con una sonda cilíndrica de 10 mm. Las muestras se colocaron en capsulas de aluminio de 11 mm de diámetro y 5 mm de altura, la capsula fue encajada sobre el soporte de acero del equipo que presenta una hendidura en el centro geométrico de 11,5 mm de diámetro y 4mm de profundidad (Telis y Martínez-Navarrete, 2010). La velocidad del ensayo fue de 0,1 mm/s para penetrar la muestra desde la superficie hasta una distancia fijada de 2 mm. Se realizaron determinaciones por triplicado y se obtuvieron las curvas Fuerza-distancia (N-mm) donde se pudo analizar el valor de fuerza máxima.

Tabla 3. Modelos empleados en la caracterización de isothermas de sorción de agua en alimentos.

Ec.	Expresión	No. Ec.	Nomenclatura
Humedad en equilibrio	$w_{e(b.s)} = \frac{(m_i \cdot xw_i) + \Delta m}{m_i \times (1 - xw_i)}$	(1)	<p>w_e= (g agua/g sólidos secos) m_i= masa inicial de la muestra xw_i= humedad inicial Δm= (mf - mi)</p>
BET	$w_{e(b.s)} = \frac{w_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)}$ <p>Ecuación Linealizada</p> $\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot w_e} = \frac{1}{w_0 \cdot C} + \frac{C - 1}{w_0 \cdot C} \cdot a_w$	(2) (4)	<p>C= Constante característica del producto relacionada con el calor neto de sorción. W₀= Humedad de la capa monomolecular o humedad de la monocapa, es la humedad del producto correspondiente a la situación en la que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua</p>
GAB	$w_{e(b.s)} = \frac{w_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{((1 - K) \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)}$ <p>Ecuación Linealizada</p> $\frac{a_w}{w_e} = \frac{1}{w_0 \cdot C \cdot K} + \frac{C - 2}{w_0 \cdot C} \cdot a_w + \frac{K \cdot (1 - C)}{w_0 \cdot C} \cdot a_w^2$	(3) (5)	<p>K= Factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa o capas de moléculas de agua adsorbidas sobre la monocapa. C= Constante de Guggenheim característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa</p>

El color fue determinado por triplicado con un espectrocólorímetro (Konica Minolta CM-3600D), con una ventana de medida de 6 mm de diámetro, un iluminante D65 y observador 10°. A partir de las coordenadas CIE L*a*b* obtenidas, se calculó el tono (h*_{ab}), croma (C*_{ab}) y diferencia total

de color (ΔE^*) (Tabla 4), tomando como referencia en el caso de las muestras equilibradas, la de menor a_w .

Los valores de la luminosidad oscilan entre 0, para un negro, y 100, para un blanco, y está relacionada con la claridad de la muestra. La coordenada a^* representa una medida del contenido de rojo o de verde de un color. Si un color tiene rojo entonces ($a^*>0$) pero si es negativo el color tendrá cierta cantidad de verde. La coordenada b^* define la desviación hacia el amarillo (cuando $b^*>0$) o hacia azul (cuando $b^*<0$) (Chiralt et al., 2012). La variación total de color (ΔE) es el parámetro considerado para valorar la diferencia entre muestras equilibradas.

Tabla 4. Fórmulas utilizadas en análisis de color de las muestras.

Ec.	Expresión	No. Ec.	Definición
Tono	$h_{ab}^* = \arctan \left(\frac{b^*}{a^*} \right)$	(6)	La tonalidad indica la orientación relativa del color respecto al origen 0° , sabiendo que el círculo a^*b^* entero se divide en 360° , un amarillo estricto sería 90° , un verde estricto en 180° y un azul estricto en 270° . Por ello se requiere una corrección de cuadrante.
Croma	$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$	(7)	Medida de saturación, o croma, un valor de cero para C^* indica un estímulo acromático, sin ninguna orientación hacia rojo, verde, azul o amarillo. Un color con un valor alto de C^* es un color altamente saturado
Diferencia total de color	$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$	(8)	Diferencia entre valores tomados como referencia (estándar) y los valores del objeto cuya diferencia de color se desea conocer (muestra).

La comparación de los parámetros estudiados se realizó empleando un análisis de varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95% ($p \leq 0,05$) utilizando el programa estadístico Statgraphics Plus versión 5.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 5 se presentan los resultados medios experimentales de las características de la materia prima fresca: Humedad (x_w expresados en g agua/g muestra), actividad del agua (a_w), pH y las coordenadas de color en el espacio CIE $L^* a^* b^*$.

De acuerdo con el análisis estadístico, entre pimienta amarilla y roja existen diferencias significativas en todos los parámetros estudiados excepto en la a_w , siendo el pimienta amarilla el que tiene un mayor contenido de humedad, a_w y pH. De igual forma la luminosidad y la saturación de color también son mayores en el pimienta amarilla.

Tabla 5. Caracterización de la materia prima

	x_w	a_w	pH		
PA	0,936 (0,009) ^a	0,999 (0,001) ^a 25,03°C	5,187 (0,012) ^a 23,17°C		
PR	0,914 (0,003) ^b	0,998 (0,001) ^a 25,01°C	4,883 (0,015) ^b 24,03°C		
	L*	a*	b*	c*	h*
PA	40,04 (0,308) ^a	8,99 (0,1) ^a	47,13 (1,82) ^a	47,98 (1,8) ^a	79,19 (0,35) ^a
PR	20,06 (0,886) ^b	29,35 (0,66) ^b	22,41 (2,74) ^b	36,95 (2,2) ^b	37,26 (2,69) ^b

Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar.

a-b: Letras iguales en superíndice, dentro de una misma columna de valores, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

La tabla 6 muestra el nivel de deshidratación mediante las medias experimentales de humedad y a_w para pimientos sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Tabla 6. Nivel de deshidratación después de los tratamientos

	x_w	a_w
PA-SAC	0,027 (0,007) ^a	0,204 (0,001) ^a
PA-MW	0,074 (0,001) ^b	0,321 (0,001) ^b
PA-LIOF	0,046 (0,002) ^a	0,283 (0,001) ^c
PR-SAC	0,039 (0,006) ^c	0,252 (0,001) ^d
PR-MW	0,072 (0,002) ^b	0,307 (0,001) ^e
PR-LIOF	0,021 (0,002) ^d	0,344 (0,001) ^f

a-f: Letras iguales en superíndice, dentro de una misma columna de valores, indica los grupos homogéneos establecidos por el análisis estadístico ANOVA ($p < 0,05$).

En los productos deshidratados el límite de la actividad del agua para que no haya crecimiento microbiano es 0,62 (Scott, 1957). El intervalo de a_w al que llegan los productos estudiados después del tratamiento térmico es de (0,2 -0,34), por tanto la estabilidad de los seis productos ante un ataque microbiano estaría asegurada. En general los valores de a_w , que antes eran muy parecidos entre PA y PR con valores ligeramente superiores para PA, después del tratamiento térmico pasan a tener mayores diferencias con valores superiores de a_w para el PR. El análisis estadístico revela que existen diferencias significativas entre los productos obtenidos en cuanto este parámetro tanto con la variedad como con el tratamiento, siendo el PA-SAC el de menor a_w y PR-LIOF el de mayor. En cuanto a x_w sucede una

situación parecida, pues PA en general tiene valores significativamente menores en x_w a excepción de la tratada por MW (tabla 6). MW es el tratamiento que consigue reducir menos la humedad y por consiguiente la a_w .

Una vez equilibrados los pimientos con diferentes a_w (Tabla 2), se construyeron las isothermas de sorción representando el contenido en humedad en el equilibrio (w_e) en función de la a_w de la muestra estudiada, PA y PR deshidratados mediante SAC, MW, Y LIOF (Figuras 1 y 2). Basándose en la revisión hecha por Brunauer et al. (1940), se observó que las isothermas tienen un valor C mayor que 2 lo que permite clasificarlas como isoterma de tipo II. Esta forma es típica para productos ricos en carbohidratos de alto peso molecular como el pimiento. Se observan ligeras desviaciones a la tendencia en ciertas HR, probablemente causadas por un proceso de cristalización de algún componente, como lo han puesto de manifiesto Martínez-Navarrete et al. (2011). Cuando esto sucede, la a_w aumenta por la liberación de moléculas de agua, haciendo que el producto pierda estabilidad. En el pimiento rojo, durante todo el intervalo de a_w estudiadas, las muestras tratadas por los tratamientos MW y SAC mantienen una mayor capacidad de retención de agua que las tratadas por LIOF, y ambas poseen diferencias más acusadas entre sí en a_w de 0,23 y 0,43, siendo más higroscópica MW a 0,23 y menos higroscópica en 0,43. Esto no ocurre con el pimiento amarillo (Figura 2) donde, las tres isothermas llegan a tener valores muy similares en todo el intervalo de a_w . Según este resultado se puede decir que el pimiento rojo liofilizado, cuya capacidad higroscópica es menor, resulta ser el producto más estable ya que la baja capacidad de las muestras para absorber la humedad atmosférica es una característica positiva. La higroscopicidad puede provocar la disolución de parte de las partículas y deteriorar la estructura física de la muestra. A lo largo del almacenamiento y teniendo en cuenta la estabilidad microbiana, se recomienda que los alimentos deshidratados no superen 0,6 de a_w , esto supone valores de humedad de 0,13 (g H₂O/g m.s) para la muestra LIOF y 0,18 (g H₂O/g m.s) para los demás tratamientos en el caso de PR y de 0,16 (g H₂O/g m.s) para toda la muestra de pimiento amarillo tratada.

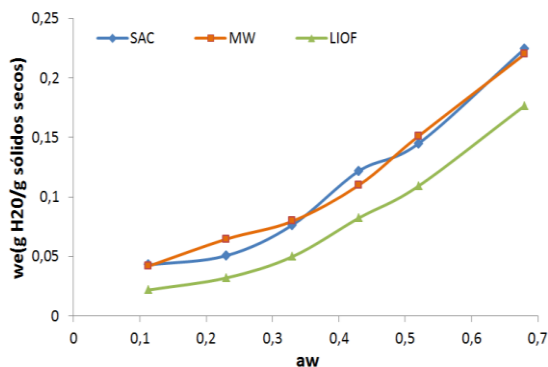


Figura 1. Isothermas de sorción a 20 °C Pimiento Rojo tratados mediante SAC, MW y LIOF.

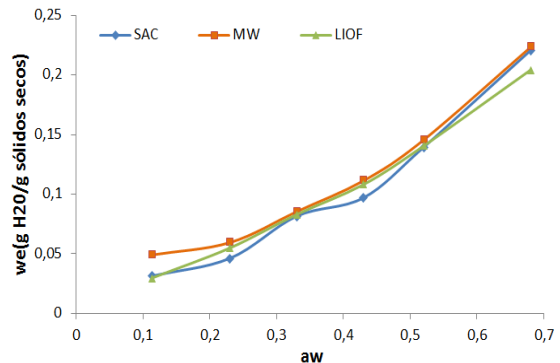


Figura 2. Isothermas de sorción a 20 °C Pimiento amarillo tratados mediante SAC, MW y LIOF.

El modelo de BET permite modelizar la isoterma hasta una a_w de 0,5 mientras que el modelo de GAB permite predecir los parámetros en todo el intervalo (Zug, 2002). Los dos modelos están en función de la humedad del producto correspondiente a la situación en que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de H₂O (w_0 , humedad de la monocapa). Este es un parámetro importante en la estabilidad de los alimentos y representa el contenido mínimo de humedad que cubre los sitios hidrófilos en la superficie del alimento. Por debajo de esta humedad, las reacciones de deterioro son mínimas, a excepción de la oxidación de las grasas saturadas.

Los puntos experimentales de la isoterma de sorción obtenida se ajustan a los modelos de GAB Y BET, siendo BET el que mejor se ajustó con un coeficiente R^2 superior a GAB. Los parámetros de cada modelo se encuentran expuestos en la tabla 7.

Tabla 7. Parámetros obtenidos del ajuste de los modelos de GAB Y BET para la isoterma de sorción de pimiento rojo y amarillo con distintos tratamientos de secado (SAC, LIOF, MW).

MODELO	SAC-PR	SAC-PA	MW-PR	MW (PA)	LIOF-PR	LIOF-PA
BET						
C	12,181	4,170	8,093	8,791	5,654	3,360
w_0	0,056	0,074	0,071	0,070	0,043	0,087
R^2	0,893	0,828	0,980	0,972	0,877	0,985
Gab						
C	10,062	4,86	7,856	9,725	3,734	2,945
w_0	0,055	0,06	0,069	0,065	0,048	0,111
K	1,145	1,11	1,049	1,072	1,133	0,839
R2	0,710	0,75	0,840	0,900	0,700	0,901

Los valores de la capa monomolecular en el modelo de BET están entre 4,3 a 8,7 (g agua/ g sólidos secos), mientras que en GAB los valores de w_0 se encuentran entre 4,8 y 11,1. Los resultados expuestos para el modelo de GAB son similares a los expuestos por Chenlo et al., (2005) con una variabilidad razonable por tratarse de pimientos de distintas variedades.

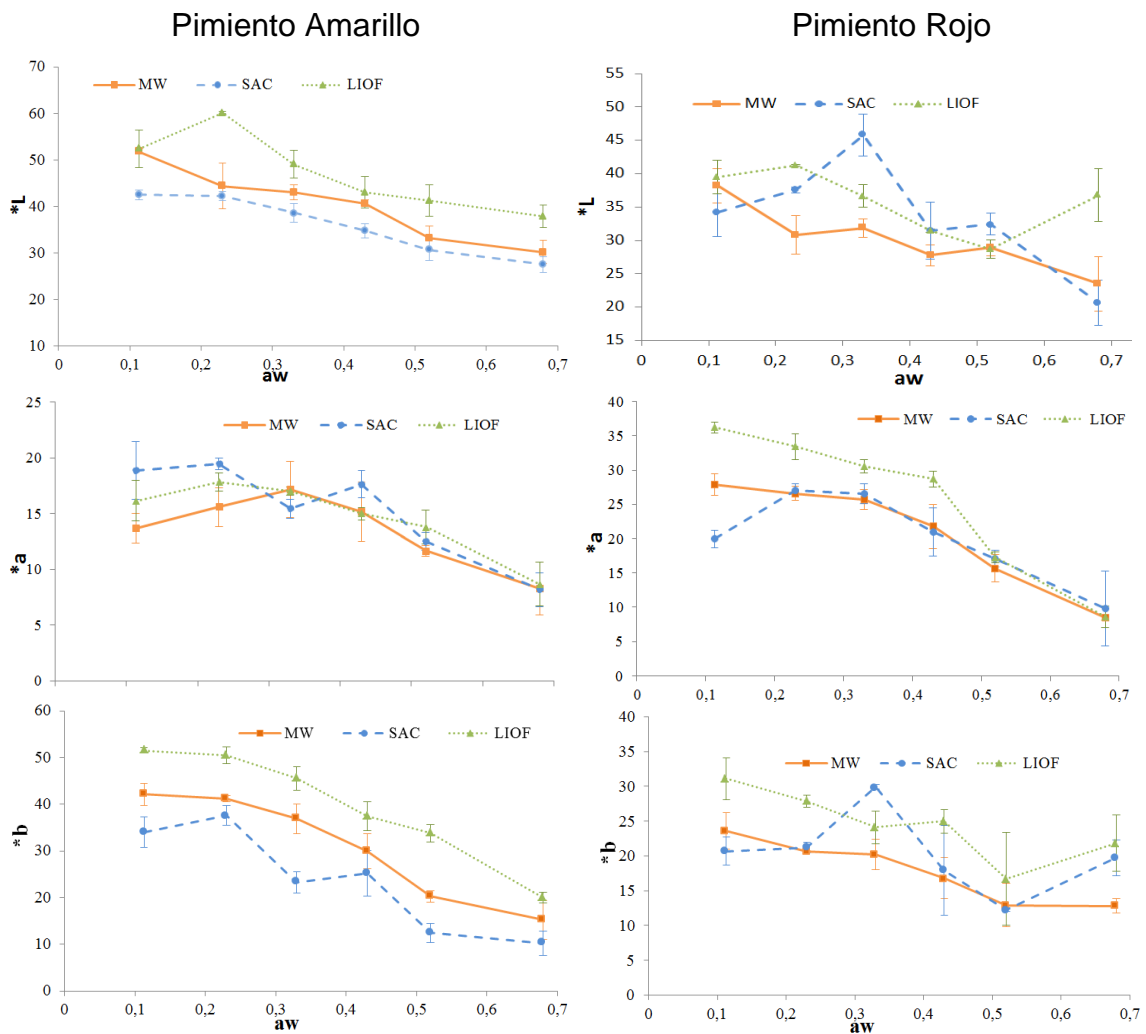
Las diferencias entre PA y PR se ven evidenciadas en cómo influye el tratamiento en la cantidad de w_0 obtenida, pues para pimiento rojo en orden descendente se encuentra MW, SAC y LIOF y para pimiento amarillo es LIOF, SAC, MW. El valor de w_0 también indica la cantidad de agua que está fuertemente ligada por algunos puntos específicos en la monocapa y está relacionado con la máxima estabilidad del alimento. (Pérez-Alonso et al.,

2006), siendo este parámetro fundamental para definir las condiciones de almacenamiento del pimiento y así controlar las reacciones de deterioro.

El parámetro C (constante de Guggenheim) y K en el modelo GAB, están relacionados con el calor de sorción en las moléculas de la monocapa y de las multicapas, respectivamente. Ambos oscilaron entre 3-10 y 0,8-1,1 respectivamente, encontrándose valores significativamente diferentes para la variedad de pimiento.

En cuanto al parámetro C del modelo de BET, como ya se ha comentado anteriormente se pueden identificar, las isothermas como de tipo II ($C > 2$) según la clasificación de Brunauer (Brunauer et al. 1940).

El color visual o superficial de los alimentos representa un parámetro de calidad muy importante, los parámetros obtenidos en el estudio de color de los pimientos mediante las coordenadas del espacio Cie $L^*a^*b^*$, se muestran en la figura 3, donde se puede observar cómo el color sufre cambios dependiendo del tipo de procesado y almacenamiento.



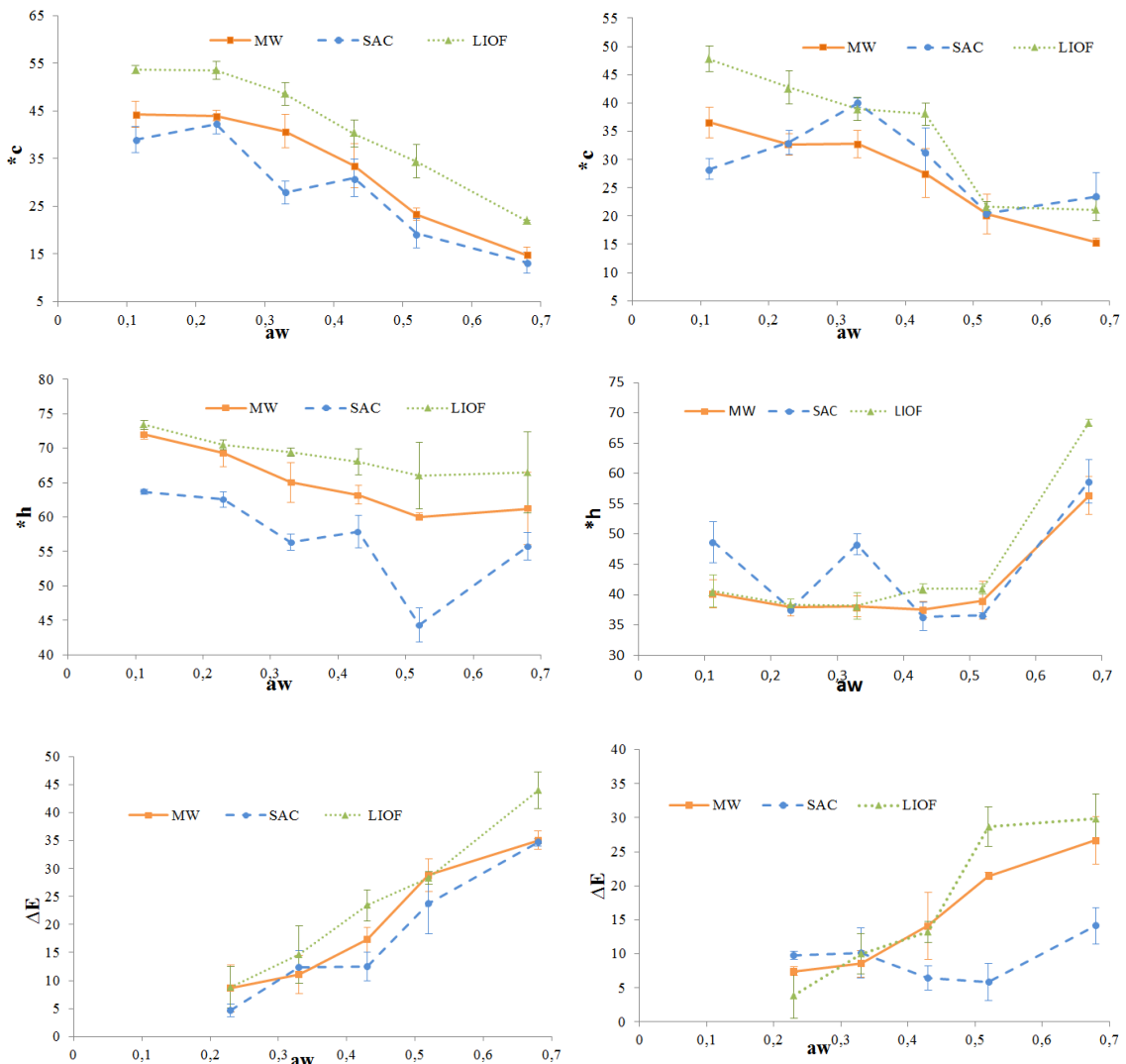


Figura 3. Valores medios de las coordenadas de color L^* , a^* , b^* y de las magnitudes de croma (C^*) y tono (h^*) obtenidas en el almacenamiento de los pimientos. La diferencia de color (ΔE) con respecto a HR (0,113) de pimiento amarillo y rojo tratados mediante SAC, MW y LIOF.

La tendencia en los parámetros de L^* , a^* , b^* , C^* y h^*_{ab} es similar disminuyendo sus valores a medida que la a_w de almacenamiento aumenta (0,11-0,68). En el caso de h^*_{ab} esta tendencia se produce solo hasta 0,52, lo que puede ser debido a un exceso de hidratación de las muestras, pues tal como se observaba en las isotermas de adsorción a esta a_w las muestras son muy higroscópicas. La disminución de a^* y b^* tanto para PR como para PA se traduce en una pérdida de color rojo y amarillo, respectivamente, y en consecuencia en una significativa menor pureza de color (C^*). La ΔE en todos los casos es cada vez mayor según aumenta la a_w en el

almacenamiento, observándose una mayor diferencia entre las muestras tratadas por diferentes métodos de deshidratación a partir de la a_w de 0,43.

En este apartado se pondrá especial atención en la evolución de la variación global de color (ΔE), Luminosidad (L^*) y en las coordenadas psicométricas tono (h^*_{ab}) y croma (C^*_{ab}).

En todos los casos, la Luminosidad (L^*) se ve disminuida, conforme aumenta la actividad del agua, debido a la formación de los compuestos del pardeamiento no enzimático durante el almacenamiento, además de otras reacciones como la degradación oxidativa del ácido ascórbico y/o la conversión de polifenoles en policarbonilos que pueden contribuir igualmente al oscurecimiento (Cortés et al., 2007). En el análisis estadístico realizado se encontraron diferencias significativas entre las variedades de pimiento para todos los parámetros de color analizados. Para PA existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los tres tratamientos siendo LIOF el que mejores valores de luminosidad posee, mientras que para PR solo MW posee diferencias significativas con valores de L^* más bajos. PA-LIOF fue el que mostró el mayor valor en cuanto a Luminosidad en todo el intervalo de a_w , siendo significativamente diferente al resto.

El croma (C^*) indica la saturación de color y es proporcional a la pureza del mismo. Tanto para PA como para PR existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los tres tratamientos siendo la liofilización con la que se obtienen mayores valores de este parámetro, en todo el intervalo de a_w . En PA la tendencia es la misma en todas las muestras mientras que en el PR los valores de C^* se igualan al final del intervalo de a_w .

En cuanto al tono (h^*_{ab}), un amarillo estricto se consigue con valores que se acerquen a 90° mientras que para un rojo estricto la tendencia sería acercarse a valores de 0° . En PA se observa que los valores llegan a tener una tonalidad más cercana al anaranjado, mientras que en PR se mantiene el rojo hasta una a_w de 0,68 en la que cambia bruscamente la tendencia, para llegar a tener una tonalidad cercana a la de PA, es decir tendiendo al naranja como se puede ver en la Figura 3. En PA, en general, no se observan diferencias significativas entre LIOF y MW para h^*_{ab} , encontrándose valores mayores que SAC. En PR no hay diferencias significativas entre los tres tratamientos en todo el intervalo de a_w .

Las condiciones de almacenamiento afectaron a todas las muestras PA aumentando su ΔE conforme aumenta la a_w (Figura 3). En el caso de PR el comportamiento fue similar para las muestras tratadas por LIOF y MW pero el secado por aire caliente no afectó significativamente a la ΔE en todo el intervalo de a_w . En general, el proceso de SAC provoca menores diferencias de color haciéndolo un proceso indicado si lo que se busca es proteger la variabilidad de color, sin embargo, pese a que LIOF es el proceso que más variación de color sufre en el almacenamiento en las distintas cámaras, es también el proceso que mejores valores posee en general en cuanto a sus coordenadas de color y psicométricas en las distintas condiciones de

almacenamiento. Por lo que si bien es el proceso más afectado por sus valores en ΔE , también es el que mejores atributos de color posee.

Los resultados de color y de los ajustes de las isotermas, están muy unidos a la variabilidad que se pueda obtener en los parámetros de textura que se produce en los alimentos, ya que del agua contenida dependen las propiedades reológicas y de textura. Telis y Martínez-Navarrete (2009) han propuesto que el estudio de la evolución de fuerza máxima mediante un ensayo de compresión puede ser una forma rápida, sencilla y suficientemente sensible para detectar el efecto de la humectación de productos en polvo en sus propiedades mecánicas, en relación con el desarrollo de fenómenos de apelmazamiento.

En las figuras 4 y 5 se muestra la fuerza máxima evaluada por el ensayo llevado a cabo en relación con la actividad del agua de la sal utilizada en el almacenamiento.

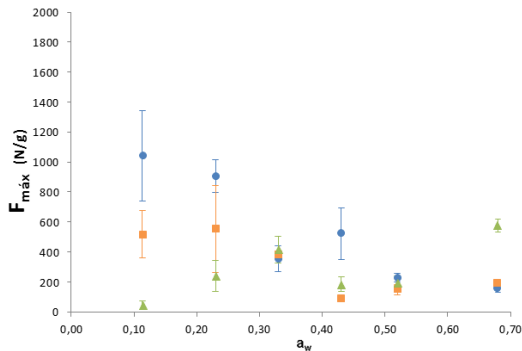


Figura 4. Evolución del parámetro mecánico en función de la actividad de agua para Pimiento Rojo

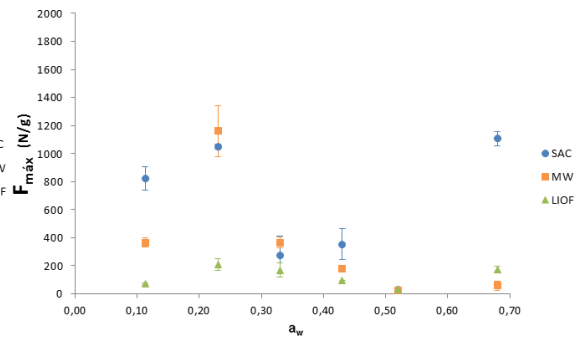


Figura 5. Evolución del parámetro mecánico en función de la actividad de agua para Pimiento Amarillo.

Tanto en PR como en PA se observa que en a_w de 0,1 las muestras que más fuerza necesitan para ser compactadas son las tratadas con SAC, seguidas en orden descendente por MW y LIOF. También se puede observar que en el intervalo de a_w de 0,33-0,43, al igual que sucedía con los resultados de color, existe una caída brusca de la fuerza o cambio de dirección en su pendiente. Por ejemplo, para PR la curva de SAC y MW presenta una forma sigmoideal, indicando una caída brusca de la fuerza cuando aumenta la humedad de las muestras mientras que en LIOF existe un cambio negativo de su pendiente.

El obtener cambios importantes en el intervalo de a_w de 0,33-0,43 evidencia una estrecha relación entre fenómenos físico-químicos que se producen por causa de la humectación de las muestras provocando el cambio de textura y color, pues para color las reacciones de Maillard, responsables del pardeamiento no enzimático, son más frecuentes en

sistemas con menor humedad ($a_w=0,3-0,7$), dado que la eliminación de agua permite la concentración de sólidos, y por tanto, aumenta las interacciones entre los azúcares reductores y los aminoácidos de las frutas. Por otra parte, parece que 0,43 es el límite de actividad del agua por encima del cual aumenta la velocidad de las reacciones responsables del pardeamiento enzimático (Mosquera, 2010). Además, se ha demostrado que la pegajosidad, colapso, cristalización y fracturabilidad ocurren cuando se rebasa el valor de la actividad del agua crítica. Estos cambios estructurales son responsables de muchos cambios deteriorativos en alimentos de baja humedad, ya que afectan la sorción de agua y la estabilidad de los mismos (Roos, 1995).

El tratamiento que menos afecta a las propiedades de textura es LIOF, pues su variación es pequeña en comparación a SAC Y MW, Ambas variedades de pimiento siguen una tendencia parecida: aumentan su dureza a una a_w de 0,23, notoriamente en el caso de PA y ligeramente en PR, a partir de la cual disminuye seguramente debido a los fenómenos de hidratación. En algunos casos (PR-LIOF y PA-SAC), se evidencia otro fenómeno de importancia donde nuevamente los resultados coinciden con la evaluación de color, a a_w de 0,6 aumenta la dureza probablemente debido al cambio de estado vítreo a gomoso y posterior cristalización de algunos solutos, como mencionan (Saragoni et al.,2007 y Mosquera 2010). La velocidad de apelmazamiento es función de la temperatura, de la humedad relativa y del tiempo, cuanto mayor sea la humedad relativa, más rápidos serán los cambios observados.

En general, en PR la liofilización y el tratamiento por MW son los que menos afectan a la $F_{máx}$ en todo el intervalo de a_w mientras que en PA es la liofilización la que mantiene un mejor comportamiento en textura.

Conclusiones

La hidratación de pimientos deshidratados por causa de una conservación deficiente produce una disminución en los atributos de color y textura. Se observaron cambios importantes a partir de una a_w de 0,3, y en algunos casos cambios muy notorios a 0,6. Estos cambios pueden ser producidos por fenómenos físico-químicos como reacciones de Maillard, responsables del pardeamiento no enzimático en el caso de color y pegajosidad, colapso, cristalización y fracturabilidad en el caso de textura. Existe una estrecha relación entre niveles de hidratación representados en las isoterms y los cambios organolépticos producidos, por lo que el estudio tiene una utilidad en el momento de elegir las condiciones más adecuadas de conservación dependiendo de la prioridad que se tenga. Así los procesos en los que mejores niveles de deshidratación se obtuvieron fueron SAC y LIOF, MW en lo que respecta a color, mientras que para textura LIOF mantuvo mejor sus propiedades mecánicas. Además se observó que las

diferencias entre PA y PR también existen y no se comportan igual pese a pertenecer a una misma variedad obteniendo mejores resultados de conservación con PR. Por ello, dependiendo de lo que se busque preservar, se debería tener en cuenta todas estas diferencias al momento de elegir que método de deshidratación resulta más rentable utilizar y que envase resulta ser el más apropiado.

Referencias

Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (1990). "Official Method of Analysis", Association of Official Analytical Chemists nº 934.06. Arlington, MA, Washington

Barbosa-Cánovas, G., & Vega-Mercado, H. (2000). Deshidratación de alimentos. Acribia, S.A. Zaragoza-España.

Bosland, P.W., and Votava, E.J. (2000). Vegetable and spice capsicums. CABI Publishing. Oxon, UK and New York. 204 p.

Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60:309-314

Brunauer, S., Deming, L.S., and Deming, W. E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc. 62:1723-1732.

Chenlo, F., Moreira, R., Chaguri, L., y Santos, L., (2005). "Isotermas de desorción de pimientos de padrón (*Capsicum annum* L. Var. Longum)". Ciencia y Tecnología Alimentaria, Mexico, 5(1), 18

Chiralt-Boix, A., Martínez-Navarrete, N., González-Martínez, C., Talens-Oliag, P., & Moraga Ballesteros, G. (2012). Propiedades físicas de los alimentos. Editorial UPV. Valencia-España.:

Cortés, R. M., García, S., A., y Suarez, M. H. (2007). Fortificación de hongos comestibles (*Pleurotus ostreatus*) con calcio, selenio y vitamina C. Vitae 14(1):16 - 24

Gulati, A., Rawat, R., Singh, B., Ravindranath, S.D. (2003). Application of microwave energy in the manufacture of enhanced-quality green tea. J. Agric. Food Chem., 51 (16), 4764-4768.

Igual, M., García-Martínez, E., Camacho, M.M., Martínez-Navarrete, N. (2010). Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. Food Chem., 118, 291-299

Martínez-Navarrete, N., Grau, A.M., Chiralt-Boix, A., & Fito-Maupoe, P. (2011). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Editorial UPV, Valencia-España.

Mosquera, L. H. (2010). Influencia de la humedad y de la adición de solutos (maltodextrina o goma arábiga) en las propiedades fisicoquímicas de borjón y fresa en polvo. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. .

Nuez, F., Costa-García, J., Gil-Ortega, R. (1996). *El cultivo de pimientos, chiles y ajíes*. Mundi-Prensa, Madrid-España.

Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, 77(4), 753-760.

Ramírez-Navas, J. S. (2006). *Liofilización de alimentos* Revista ReCiTeIA. Vol.6 No.2, Diciembre

Rey, L. (1975). Some basic facts about freeze drying. S: A: Goldblith (Ed), *Freeze Drying*,

Rodríguez-Burruezo, A., Nuez, F. (2006). Mejora de la calidad en el pimiento. En: *Mejora genética de la calidad de plantas* (eds. G. Llácer, M.J. Díez, J.M. Carrillo, M.L. Badenes), Editorial Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, p 361-391.

Rodríguez-Burruezo, A., Prohens, J., Raigón, M.D., Nuez, F. (2009). Variation for bioactive compounds in ají (*Capsicum baccatum* L.) and rocoto (*C. pubescens* R. & P.) and implications for breeding. *Euphytica* 170:169-181.

Roos, Y.H. (1995). Glass transition – related physical changes in food. *Food Technology*. 10,97 – 102

Saragoni, P., Aguilera, J.M., and Bouchon, P. (2007). Changes in particles of coffee powder and extensions to caking. *Food Chemistry*, 104, 122-126.

Scott, W. (1957). Water relations of food spoilage microorganism. *ADV. Food Res* 7:84.

Spiess and Wolf, (1987) Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. En Louis, B., Bencho, L. (eds). *Water Activity: theory and applications to foods*. New York. Marcel Dekker Inc., 215 -233

Spies, W. E. L., Wolf, W. (1983). The results of the COST 90 project on water activity. In: Jowitt, F. Escher, F., Hallstrom, B., Meffert, H., Spiess, W., Vos, G., (eds). *Physical Properties of Foods*. London and New York. Applied Science Publishers, 65-91.

Telis, V. R. N., Martínez-Navarrete, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT – Food Science and Technology*. 43: 2010. 744-751

Telis, V.R.N., and Martínez-Navarrete, N. (2009). Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophysics*, 43, 44 - 751

Van den Berg, C., Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. En Rockland, L. B. Stewards, G. F. (eds). *Water activity. Influence on food quality*. Academic Press, New York, pp. 1-61.

Wolf, W., Spiess, W.E.L., Jung, G. (1985), *Sorption isotherms and water activity. Influence of food materials*. Elsevier Sciences Publishing Co., New York.

Zapata, M., Bañón-Arias, S., & Cabrera-Ferrández, P. (1992). *El pimiento para pimentón*. Mundi-Prensa, Madrid-España

Zug, J. P. (2002). *Isoterma de sorción de tres etapas y modelos de sorción restringida*. Argentina.: Monografía Departamento de Química Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires.