



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Centro Interdisciplinario de Investigación para el
Desarrollo Integral Regional - Unidad Oaxaca

Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

“Microestructuras cálcicas formadas en tejido de papaya y
PMFC: relación con parámetros químicos, texturales y de
secado”

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

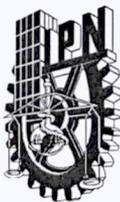
Presenta:

M. en C. Josué Barragán Iglesias

Director de Tesis:

Dr. Juan Rodríguez Ramírez





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

Ciudad de México, 23 de Junio del 2021

El Colegio de Profesores de Posgrado de **CIIDIR UNIDAD OAXACA** en su Sesión
(Unidad Académica)

Ordinaria No. 06 celebrada el día 07 del mes Junio de 2021, conoció la solicitud presentada por el alumno:

Apellido Paterno:	Barragán	Apellido Materno:	Iglesias	Nombre (s):	Josué
-------------------	----------	-------------------	----------	-------------	-------

Número de registro: A 1 7 0 2 8 6

del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

"Microestructuras cálcicas formadas en tejido de papaya y PMFC: relación con parámetros químicos, texturales y de secado"

Objetivo general del trabajo de tesis:

Analizar el efecto de iones calcio (Ca^{2+}) sobre la microestructura del tejido de papaya Maradol y un modelo formulado con Pectina-Microfibrillas de celulosa (PMFC) pretratados con una solución de hidróxido de calcio, para establecer la relación entre la modificación microestructural y la respuesta a parámetros químicos, texturales y de eliminación de agua durante el secado convectivo.

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dr. Juan Rodríguez Ramírez 2° Director:

No aplica:

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

Las instalaciones del Laboratorio de Agroalimentos del CIIDIR Oaxaca.

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis

Dr. Juan Rodríguez Ramírez

Aspirante

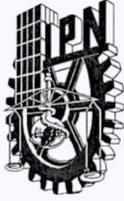
Barragán Iglesias Josué

2° Director de Tesis (en su caso)

Presidente del Colegio

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de siendo las horas del día del mes de del se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada

por el Colegio del para examinar la tesis titulada:

"Microestructuras cálcicas formadas en tejido de papaya y PMFC: relación con parámetros químicos, texturales y de secado"

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Barragán	Apellido Materno:	Iglesias	Nombre (s):	Josué
-------------------	----------	-------------------	----------	-------------	-------

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 14 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo **SI** **NO** **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN: *(Por ejemplo, el % de similitud se localiza en metodologías adecuadamente referidas a fuente original)*

El % de similitud de todo el documento es adecuadamente referida a fuente original.

La tesis incorpora la identificación de estructuras cálcicas formadas con pretratamiento de Hidróxido de Calcio.

La medición de la distribución del concentración del iones de calcio dentro de la matriz sólida y el análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido permitió explicar los cambios estructurales relacionados con la transferencia de humedad durante el secado convectivo

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** **SUSPENDER** **NO APROBAR** la tesis por **UNANIMIDAD** o **MAYORÍA** en virtud de los motivos siguientes:

Cumple con la investigación científica requerida de la tesis de Doctorado

Dr. Juan Rodriguez Ramirez

Director de Tesis
Nombre completo y firma

Dr. Luis Gerardo Barriada Bernal

Nombre completo y firma

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas

Nombre completo y firma

Anabel López Ortiz

Nombre completo y firma

Dr. Sadoth Sandoval Torres

Nombre completo y firma

Dr. Salvador Isidro Beltrán Jiménez

Nombre completo y firma

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD OAXACA

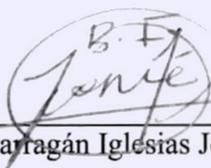


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca el día 29 del mes de junio del año 2021, el (la) que suscribe Barragán Iglesias Josué alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro A170286, adscrito a Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Juan Rodríguez Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado: “Microestructuras cálcicas formadas en tejido de papaya y PMFC: relación con parámetros químicos, texturales y de secado” al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Calle Hornos 1003, Santa Cruz Xoxocotlán, 71233, Oaxaca, e-mail: jbarragani1300@alumno.ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Barragán Iglesias Josué



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
UNIDAD OAXACA

APOYO ACADÉMICO Y ESTÍMULOS

Los experimentos reportados en la presente tesis de Doctorado en Ciencias se realizaron en el Laboratorio de Tecnología Agroalimentaria de la Línea de Ingeniería del Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional (CIIDIR) Unidad Oaxaca del Instituto Politécnico Nacional (IPN) bajo la supervisión del Dr. Juan Rodríguez Ramírez y la Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas.

Este trabajo de investigación contó con el apoyo de la Beca Nacional de nivel Doctorado **No. 302840** con número de **CVU: 558424** otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México.

El Instituto Politécnico Nacional (IPN) a través de la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) otorgó estímulos para la participación en actividades académicas y de investigación tanto Nacionales como Internacionales.

El Instituto Politécnico Nacional (IPN) a través de la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) otorgó la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI) del segundo al noveno semestre del Doctorado en Ciencias.

El Instituto Politécnico Nacional (IPN) a través del Sistema de Becas Posgrado otorgó la Beca Tesis para la conclusión satisfactoria del presente trabajo de investigación durante el último semestre del Doctorado en Ciencias.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Juan Rodríguez Ramírez por la oportunidad brindada y poder realizar este trabajo de investigación, por su confianza y su apoyo incondicional durante todo el periodo del programa de Doctorado en Ciencias.

A mis sinodales: Dra. Lilia Leticia Méndez Lagunas, Dr. Sadoth Sandoval Torres, Dr. Juan Rodríguez Ramírez, Dr. Luis Gerardo Barriada Bernal, Dra. Anabel López Ortiz y Dr. Víctor Guillermo Jiménez Quero por haber aceptado formar parte de la evaluación de esta tesis.

A todo el personal de laboratorios, apoyo educativo, académico, administrativos del Departamento de Posgrado y Departamento de Investigación del CIIDIR Oaxaca del IPN por todas las facilidades brindadas durante el Doctorado en Ciencias.

Se reconoce el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización de los trabajos presentados relacionados con la Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis Elemental.

Al Laboratorio de Técnicas No Destructivas y Análisis de Materiales del Dr. P. Felipe de J. Cano Barrita por el uso del reómetro durante las pruebas de reología.

A la empresa Weidmann Fiber Technology de Weidmann Electrical Technology AG (Rapperswil SG, Suiza) por proporcionar las muestras de Microfibrillas de Celulosa (MFC) utilizadas en una parte de la experimentación.

DEDICATORIAS

Primero, a Dios por permitirme vivir y realizar esta obra.

Dedicatoria especial a mi esposa Mary y mis tres hijos: Italia, Josue Daylan y Jenifer por apoyarme en todo momento y estar presentes en momentos muy difíciles que hemos vivido juntos.

A mis padres: Maximina y Paulino por su apoyo incondicional en todo momento y a mis hermanos: Paulino, Sergio y Janeth por ser parte fundamental en el desarrollo de mi vida y estar siempre pendientes de mí.

A las familias Iglesias y Barragan que con mucho cariño, respeto y admiración fueron testigos de este logro tan importante en mi vida.

A mis compañeros de laboratorio: Marlene, Ivet, Sahylin, Irene, Beatriz, Christopher y Vicencio que estuvieron alegrando y animando las horas de trabajo.

Al Dr. Teo, Dr. Julio, Dr. Gabino, Dr. Pedro, Dr. Isidro por sus recomendaciones y comentarios positivos durante el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros del programa de Doctorado en Ciencias que siempre estuvieron al pendiente del desarrollo académico del grupo.

CONTENIDO

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	ix
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN	5
1.1. Planteamiento y delimitación del problema	6
1.2. Justificación	7
1.3. Antecedentes	8
1.4. Hipótesis general	13
1.5. Objetivos de la investigación	14
1.5.1. Objetivo general	14
1.5.2. Objetivos específicos	15
CAPÍTULO 2. MARCO REFERENCIAL	16
2.1. Estructura y composición de los tejidos vegetales	17
2.2. Inmersión de tejidos vegetales en soluciones de calcio	20
2.2.1. Efecto de un álcali sobre la composición de la pared celular	25
2.3. Interacción ion-dipolo en tejidos vegetales	27
2.3.1. Interacción entre el calcio y los componentes de la pared celular	28
2.4. Secado convectivo de tejidos vegetales	30
2.5. Textura de tejidos vegetales	32
2.6. Microestructura de tejidos vegetales	35
2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
2.6.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	37
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.1. Preparación del material vegetal	40
3.2. Preparación del modelo vegetal	40
3.2.1. Prueba reológica del modelo PMFC	41
3.4. Determinaciones fisicoquímicas en papaya y PMFC	42
3.4.1. Determinación del contenido de calcio y cinética de calcio	42
3.4.2. Contenido de humedad	43
3.4.3. Contenido de sólidos solubles totales	43
3.4.4. pH	43
3.5. Secado convectivo	44
3.6. Parámetros físicos de textura	45
3.7. Análisis de la microestructura mediante SEM-HR	45
3.7.1. Análisis elemental mediante SEM-EDS	46
3.8. Diseño experimental	46
3.9. Análisis de datos	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	48

4.1. Propiedades fisicoquímicas de papaya y modelo PMFC	49
4.1.1. Efecto del pretratamiento en el contenido de Ca	49
4.1.2. Efecto del pretratamiento en la cinética de Ca	51
4.1.3. Variación del contenido de humedad	52
4.1.4. Efecto sobre los sólidos solubles totales	53
4.1.5. Cambio en los valores de pH	54
4.2. Efecto del pretratamiento de Ca en las cinéticas de secado	56
4.2.1. Pérdida de humedad	56
4.2.2. Rapidez de secado	57
4.2.3. Variación de la temperatura interna y en la superficie	58
4.2.4. Coeficiente de difusión efectiva de humedad	61
4.3. Efecto del pretratamiento de Ca sobre la textura	64
4.3.1. Efecto en los parámetros físicos de textura de papaya	64
4.3.2. Comportamiento reológico y parámetros texturales de PMFC	68
4.3.3. Variación gráfica durante la doble compresión	73
4.4. Modificación de la microestructura del tejido vegetal y el modelo PMFC	76
4.4.1. Microestructura del tejido de papaya	76
4.4.2. Microestructura del modelo PMFC	84
4.5. Composición elemental de la microestructura	89
4.5.1. Composición elemental en tejido de papaya	89
4.5.2. Composición elemental en el modelo PMFC	94
4.6. Mecanismo de interacción de Ca²⁺-tejido de papaya	99
4.7. Mecanismo de interacción de Ca²⁺-PMFC	102
4.8. Enunciados teóricos sobre la interacción Ca²⁺-tejido de papaya y PMFC	105
Conclusiones	107
Referencias	109
Anexos	128

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

Nombre	Página
Tabla 1. Diseño de experimentos para muestras de papaya Maradol y modelo PMFC.....	47
Tabla 2. Contenido de humedad de muestras de papaya y modelo PMFC con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el secado.....	53
Tabla 3. Parámetros físicos de textura del tejido de papaya pretratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secado convectivamente.....	65
Tabla 4. Parámetros físicos de textura de la muestra modelo pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secada convectivamente...	69
Tabla 5. Composición elemental a diferentes espesores (L) del tejido de papaya pretratado con calcio.	90
Tabla 6. Intensidad neta de los elementos a diferentes espesores (L) del tejido de papaya pretratado con calcio.	91
Tabla 7. Composición elemental a diferentes espesores (L) del modelo PMFC pretratado con calcio.....	94

FIGURAS

Nombre	Página
Figura 1. Estructura principal del parénquima esponjoso presente en la pulpa de frutas y hortalizas. Adaptado de Edwards (1999).	18
Figura 2. Condiciones osmóticas en una célula vegetal.....	21
Figura 3. Difusión de las moléculas a través de la membrana plasmática.....	22
Figura 4. Esquema de los efectos de la difusión de moléculas a través de una membrana celular.	23
Figura 5. Representación esquemática del modelo "egg-box" para la formación de zonas de unión en geles de pectina-calcio. Las cadenas de ácido poligalacturónico están representadas por líneas negras, iones calcio y grupos carboxilo por círculos. Tomado de Fraeye et al. (2010).	29
Figura 6. Esquema del transporte de agua a través de las células durante procesos de transformación como el secado. Adaptado de Li et al. (2018).....	35
Figura 7. Señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra y las regiones desde las que se pueden detectar las señales. Adaptado de Zhou et al. (2006).	37
Figura 8. Contenido de Ca en cubos de papaya durante 180 minutos de pretratamiento.	49
Figura 9. Contenido de Ca en cubos de modelo PMFC durante 180 minutos de pretratamiento.	50
Figura 10. Cinética de calcio en muestras de papaya pretratadas hasta alcanzar el equilibrio.	51
Figura 11. Cinética de calcio en modelo PMFC pretratados hasta alcanzar el equilibrio.	52
Figura 12. Sólidos solubles totales en tejido de papaya y el modelo vegetal durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	54
Figura 13. pH en tejido de papaya y el modelo vegetal durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$	54

Figura 14. Cinéticas de secado de papaya Maradol y una muestra artificial sometidas a 70 °C y 1.5 m/s. PF= papaya fresca, PCa= papaya pretratada con Ca(OH) ₂ y ACa= muestra artificial pretratada con Ca(OH) ₂ .	56
Figura 15. Rapidez de secado de papaya Maradol y la muestra artificial sometidas a 70 °C y 1.5 m/s. PF= papaya fresca, PSCa= papaya seca pretratada con Ca(OH) ₂ y ASCa= muestra artificial seca pretratada con Ca(OH) ₂ .	57
Figura 16. Temperatura interna y de la superficie del tejido de papaya no pretratado secado a 70 C y 1.5 m/s.	58
Figura 17. Temperatura interna y de la superficie del tejido de papaya pretratado y secado a 70 C y 1.5 m/s.	59
Figura 18. Relación del contenido de humedad y la temperatura interna y de la superficie. (a) Tejido de papaya no pretratado y (b) Tejido de papaya pretratado.	60
Figura 19. Temperatura interna y de la superficie del modelo vegetal pretratado y secado a 70 °C y 1.5 m/s.	60
Figura 20. Relación del contenido de humedad y la temperatura interna y de la superficie del modelo vegetal pretratado.	61
Figura 21. Ln de la relación de humedad en función del tiempo de secado a 70 °C y 1.5 m/s.	61
Figura 22. Difusividad efectiva en función del tiempo de secado a 70 °C y 1.5 m/s. F= papaya fresca, Ca-Pa= papaya seca pretratada con Ca(OH) ₂ y Ca-PMFC= modelo seco pretratado con Ca(OH) ₂ .	62
Figura 23. Curva de flujo del modelo PMFC semisólido a 25 °C.	68
Figura 24. Curva de viscosidad del modelo PMFC semisólido a 25 °C.	69
Figura 25. Parámetros físicos de textura del tejido vegetal (□) y la muestra modelo (▣) durante el pretratamiento con Ca(OH) ₂ y el secado convectivo. F= muestras frescas, Ca= muestras pretratadas con Ca(OH) ₂ y SCa= muestras secas pretratadas con Ca(OH) ₂ .	72
Figura 26. Curvas de doble compresión del tejido vegetal fresco, pretratado con Ca(OH) ₂ y secado por convección pretratado con Ca(OH) ₂ .	74
Figura 27. Curvas de doble compresión de muestras modelo pretratadas con Ca(OH) ₂ y secadas por convección pretratadas con Ca(OH) ₂ .	75
Figura 28. Microestructura celular de papaya Maradol sin pretratamientos (parénquima fresco).	78
Figura 29. Microestructura celular de papaya Maradol pretratada con solución de hidróxido de calcio.	79
Figura 30. Microestructura celular de la superficie de papaya Maradol secada a 70 °C y 1.5 m/s.	80
Figura 31. Microestructura interna de papaya Maradol secada a 70 °C y 1.5 m/s.	81
Figura 32. Microestructura celular de papaya Maradol pretratada con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.	83
Figura 33. Microestructura celular interna de papaya Maradol pretratada con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.	84
Figura 34. Microestructura del modelo P-MFC semisólido.	85
Figura 35. Microestructura del modelo P-MFC pretratado con solución de hidróxido de calcio.	86
Figura 36. Microestructura del modelo P-MFC secada a 70 °C y 1.5 m/s.	87
Figura 37. Microestructura del modelo P-MFC pretratado con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.	88
Figura 38. Microestructura interna del modelo P-MFC pretratado con calcio y secado a 70 °C y 1.5 m/s.	89
Figura 39. Espectro EDS del tejido interno (L=4 mm) de papaya sin pretratamiento de calcio.	92
Figura 40. Espectro EDS de la superficie del tejido de papaya pretratada con calcio.	92
Figura 41. Espectro EDS a un espesor L=1 mm del tejido de papaya pretratada con calcio.	93

Figura 42. Espectro EDS a un espesor L=2 mm del tejido de papaya pretratada con calcio.....	93
Figura 43. Espectro EDS en la interfaz L=3 mm entre Ca ²⁺ y el tejido de papaya.....	94
Figura 44. Espectro EDS del modelo PMFC semisólido no pretratado.....	95
Figura 45. Espectro EDS en la superficie del modelo PMFC pretratado con Ca.	95
Figura 46. Espectro EDS a un espesor L=1 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.....	96
Figura 47. Espectro EDS a un espesor L=2 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.....	96
Figura 48. Espectro EDS a un espesor L=3 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.....	97
Figura 49. Espectro EDS en la interfaz (L=4 mm) entre Ca ²⁺ y el modelo PMFC.....	97
Figura 50. Espectro EDS en la interfaz L=5 mm entre Ca ²⁺ y el modelo PMFC.....	98
Figura 51. Representación esquemática del mecanismo de interacción de los Ca ²⁺ con el tejido de papaya durante el pretratamiento con Ca(OH) ₂	99
Figura 52. Vías de transporte de iones calcio (Ca ²⁺) a través del tejido de papaya Maradol y la interacción con los componentes de la pared celular.	101
Figura 53. Representación esquemática del mecanismo de interacción de iones calcio (Ca ²⁺) con la muestra modelo.	103

RESUMEN

La microestructura de los tejidos vegetales puede ser modificada mediante un pretratamiento de calcio (Ca), esta modificación se relaciona con cambios en parámetros químicos, texturales y de secado. El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto de iones calcio (Ca^{2+}) sobre la microestructura de papaya Maradol y un modelo PMFC (Pectina-Microfibrillas de celulosa) pretratadas con una solución de hidróxido de calcio, para establecer la relación entre la modificación microestructural y la respuesta a parámetros químicos, texturales y de secado. El pretratamiento de Ca se aplicó a muestras de papaya y PMFC a una concentración de la solución de 1.5 g Ca/100 mL H_2O , temperatura de la solución de 25 °C y 3 h de inmersión, posteriormente las muestras se secaron convectivamente a una temperatura de 70 °C, 1.5 m/s de flujo de aire y $5 \pm 2\%$ HR. En muestras pretratadas se evaluó el efecto sobre: la cinética de Ca en donde el contenido de Ca se determinó mediante la técnica ICP-OES, las cinéticas de secado y la difusividad efectiva de agua (D_{ef}), los parámetros físicos de textura determinados mediante doble compresión usando un texturometro, la microestructura de las muestras analizada mediante SEM-HR y el análisis elemental mediante SEM-EDS. Las diferencias significativas entre los valores de textura se determinaron mediante la prueba de Tukey ($\alpha \leq 0.05$). El pretratamiento incrementó el contenido de calcio en muestras de papaya y PMFC hasta alcanzar el equilibrio indicando que el mecanismo de transporte de los Ca^{2+} es la difusión. El Ca provocó la formación de microestructuras cálcicas en las paredes celulares del tejido de papaya debido a la interacción de Ca^{2+} -pectina y celulosa. El modelo PMFC confirmó la interacción de Ca^{2+} mediante la formación de microestructuras cálcicas ramificadas similares a las observadas en el tejido de papaya pretratado. Durante la reestructuración de ambas muestras se formó un perfil de contenido de Ca, esto también podría indicar que la difusión es el principal mecanismo de transporte de Ca^{2+} . La pérdida de humedad

incrementó en ambas muestras y por consiguiente la eliminación de agua del tejido de papaya pretratado con una $D_{ef} = 1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ es mayor que en las muestras control con una $D_{ef} = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y para PMFC fue aún mayor con una $D_{ef} = 2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. El calcio evitó la deformación y el colapso de la microestructura comparada con muestras no pretratadas. El Ca incrementó significativamente ($\alpha \leq 0.05$) la dureza, la cohesividad, la adhesividad, la elasticidad, la masticabilidad y la gomosidad de ambas muestras y por el contrario el efecto térmico durante el secado disminuyó la adhesividad. La dureza y estabilidad de las microestructuras formadas en ambas muestras disminuyen la deformación y colapso de la geometría cúbica. El pretratamiento con hidróxido de calcio modifica la microestructura de papaya y PMFC, por lo tanto, los parámetros fisicoquímicos dependen directamente de esta modificación.

Palabras clave

calcio, microestructura, modelo pectina-celulosa, textura, procesamiento mínimo

ABSTRACT

The microstructure of plant tissues can be modified by calcium pretreatment, this modification is related to changes in chemical, textural and drying parameters. The objective of this work was to analyze the effect of calcium ions (Ca^{2+}) on the microstructure of Maradol papaya and PMFC model (Pectin-Cellulose Microfibrils) pretreated with a calcium hydroxide solution, to establish the relationship between microstructural modification and the response to chemical, textural and drying parameters. Calcium pretreatment was applied to papaya and PMFC samples at solution concentration of 1.5 g Ca/100 mL H_2O , solution temperature of 25 °C and 3 h of immersion, subsequently, the samples were convectively dried at temperature 70 °C, 1.5 m/s of air flow, and $5 \pm 2\%$ RH. In pretreated samples, the effect was evaluated on: Ca kinetics where the Ca content was determined using the ICP-OES technique, the drying kinetics, and the effective water diffusivity (D_{ef}), the physical texture parameters determined by double compression using a texturometer, the microstructure of the samples analyzed by SEM-HR, and the elementary analysis by SEM-EDS. The significant differences between the texture values were determined by the Tukey test ($\alpha \leq 0.05$). The pretreatment increased the calcium content in papaya and PMFC samples until reaching equilibrium, indicating that the transport mechanism of calcium ions is diffusion. The calcium caused the formation of calcium microstructures in the cell walls of papaya tissue due to the interaction of Ca^{2+} -pectin and cellulose. The PMFC model confirmed the Ca^{2+} interaction through the formation of branched calcium microstructures like those observed in the pretreated papaya tissue. During the restructuring of both samples, a calcium content profile was formed, this could also indicate that diffusion is the main mechanism of Ca^{2+} transport. The moisture loss increased in both samples and consequently the removal of water from the pretreated papaya tissue with a $D_{ef} = 1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ is greater than in the control samples with a $D_{ef} = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

and for PMFC it was even higher with a $D_{ef} = 2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Calcium prevented deformation and collapse of the microstructure compared to non-pretreated samples. Ca significantly increased ($\alpha \leq 0.05$) the hardness, cohesiveness, adhesiveness, springiness, chewiness, and gumminess of both samples and, on the contrary, the thermal effect during drying decreased the adhesiveness. The hardness and stability of the microstructures formed in both samples decrease the deformation and collapse. Pretreatment with calcium hydroxide modifies the microstructure of papaya and PMFC, therefore, the physicochemical parameters depend directly on this modification.

Keywords

calcium, microstructure, pectin-cellulose model, texture, food processing

CAPÍTULO 1.

PLANTEAMIENTO DE LA

INVESTIGACIÓN

1.1. Planteamiento y delimitación del problema

Durante un pretratamiento de calcio (Ca), la interacción entre los iones de calcio (Ca^{2+}) y el tejido vegetal se ha analizado a partir de la consideración de que uno de los principales componentes de la laminilla media y la pared celular son las pectinas. Por consiguiente, se da por hecho que las pectinas y los Ca^{2+} interactúan a través de un modelo llamado “egg box” observado en la formación de geles de alginato en presencia de Ca. Sin embargo, la microestructura de diversos tejidos vegetales no solo está constituida de pectina sino de una red entrelazada de polisacáridos como celulosa, hemicelulosa y en algunos casos, lignina.

Los Ca^{2+} disociados durante un pretratamiento interactúan con la microestructura celular organizada, pero debido a la complejidad y variación en la composición química de la microestructura, el análisis de esta interacción no es clara. Es decir, es necesario analizar de qué forma se modifica la microestructura celular durante la inmersión de tejidos vegetales en una solución de Ca y si esta modificación microestructural tiene efectos significativos sobre parámetros fisicoquímicos de los tejidos pretratados.

Considerando la microestructura celular de papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol) y de un modelo formulado con pectina-microfibrillas de celulosa (PMFC), la presente investigación muestra un análisis de la modificación de la microestructura de ambas muestras considerando la difusión como el principal mecanismo de transporte de Ca^{2+} durante un pretratamiento con solución de hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. También, plantea que este análisis microestructural del tejido de papaya y de sus componentes PMFC es necesario para establecer la relación entre la modificación microestructural y los cambios en parámetros fisicoquímicos, texturales planteados en la presente investigación, así como los efectos sobre las cinéticas de secado convectivo.

1.2. Justificación

El pretratamiento de calcio (Ca) agrega valor nutricional al tejido vegetal pretratado con relación a la ingesta humana diaria de Ca, y cuando se aplica en combinación con la deshidratación osmótica (DO) y el secado convectivo provoca cambios benéficos en la textura y las propiedades mecánicas del producto mínimamente procesado.

Los frutos de papaya Maradol han sido procesados mediante la DO o el secado convectivo y recientemente se han combinado con pretratamientos de Ca para obtener un producto de calidad nutricional y organoléptica aceptable. La combinación de estos tratamientos modifica positivamente parámetros texturales y mecánicos de muestras de papaya. Sin embargo, el efecto del pretratamiento de Ca sobre la microestructura celular del tejido de papaya y la respuesta que proporciona la microestructura pretratada a parámetros fisicoquímicos deben ser analizados sin considerar la combinación con otros pretratamientos.

El análisis del efecto del pretratamiento de Ca sobre muestras de papaya y un modelo de pectina-microfibrillas de celulosa (PMFC) permite describir la modificación microestructural y hasta qué punto se difunden los Ca^{2+} hacia el interior de las muestras planteadas, lo anterior aporta un avance en la investigación relacionada a que la modificación de la microestructura afecta los parámetros fisicoquímicos, texturales y de secado convectivo. Estos parámetros son importantes en productos mínimamente procesados debido a que la textura es un atributo evaluado para ofrecer la mejor calidad organoléptica posible y disminuir el tiempo de secado significa un ahorro energético considerable.

Además, el análisis de la modificación de la microestructura del tejido de papaya y la comparación con el modelo PMFC permite formular enunciados teóricos acerca de la interacción entre Ca^{2+} en medio básico y los principales componentes químicos de la microestructura celular.

1.3. Antecedentes

Las propiedades mecánicas de las paredes celulares vegetales cambian naturalmente durante la maduración y la senescencia, también por las operaciones de procesamiento de alimentos, usualmente suavizando el material vegetal (Waldron, Parker, & Smith, 2003). Las operaciones de transformación como a deshidratación osmótica (DO) y secado convectivo sin tratamientos previos afectan las características de textura de frutas y hortalizas. La textura puede mantenerse y mejorarse con la adición de compuestos fisiológicamente activos (CFA). Los "Bio-iones" (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y Cl^-) son ejemplos de CFA los cuales interactúan fuertemente entre ellos (Eisenberg, 2013) y con macromoléculas como carbohidratos y proteínas presentes en lo alimentos.

Los iones de calcio (Ca^{2+}) se caracterizan por mantener el funcionamiento, la estructura y la estabilidad de las células vegetales preservando la integridad de la pared celular (Cybulska, Zdunek, & Konstankiewicz, 2011). En este mismo sentido, el calcio (Ca) se ha usado como principal agente reafirmantes y modificador de textura, aplicado como pretratamiento previo al procesamiento de frutas y hortalizas. Las sales de Ca se usan como fuentes de Ca^{2+} , se han incorporado a frutas y hortalizas previo y durante el procesamiento mínimo (Barragán-Iglesias, Rodríguez-Ramírez, Sablani, & Méndez-Lagunas, 2019; Germer et al., 2014; Lima et al., 2016; Lovera, Ramallo, & Salvadori, 2014; Luna-Guzmán & Barrett, 2000; Udomkun, Mahayothee, Nagle, & Müller, 2014).

La interacción de los Ca^{2+} con los componentes de los tejidos vegetales se ha analizado mediante los cambios en las propiedades texturales, mecánicas, cinéticas de DO y secado convectivo. Dentro de la textura, se ha demostrado que las propiedades mecánicas de tejidos vegetales incrementan al ser tratadas con Ca^{2+} . La falla por tensión disminuye considerablemente

tanto en tejido de manzana como en tejidos vegetales artificiales prefabricados y pretratados con Ca^{2+} (Cybulska et al., 2011) en tejidos de papa y manzana las soluciones de CaCl_2 a temperatura ambiente incrementan la firmeza del tejido (Ahrne, Prothon, & Funebo, 2003) y también con diversas sales aplicadas a lichi (Phanumong, Sangsuwan, Kim, & Rattanapanone, 2016). Particularmente, en papaya secada por convección y pretratada con calcio-solución de sacarosa durante la DO, la dureza, la elasticidad, la gomosidad y la masticabilidad incrementan, por otro lado, tanto la adhesividad como la cohesividad muestran comportamientos diferentes (Barragán-Iglesias et al., 2019; Udomkun et al., 2014).

La combinación de diferentes pretratamientos que incluyen Ca, previo al secado convectivo ha tenido la finalidad de evaluar los cambios en las cinéticas de secado, principalmente la disminución del tiempo de secado convectivo o DO. Mauro et al. (2016) mencionan que la combinación sacarosa-lactato de calcio provoca una mayor pérdida de agua y eficiencia durante la DO de manzana debido a los cambios en la permeabilidad de la pared celular y las membranas, un comportamiento similar fue reportado en piña por (Silva, Fernandes, & Mauro, 2014). Ahrne et al. (2003) demostró que no hay diferencias en la pérdida de agua y tiempo de secado de papa y manzana pretratadas con CaCl_2 con respecto a muestras control y que un incremento en la difusividad efectiva (D_{eff}) fue observado pero debido al incremento de la temperatura de secado. Por otro lado, Barragán-Iglesias et al. (2019) reportó una disminución en el tiempo de secado de papaya pretratada con Ca(OH)_2 y DO combinados con respecto al control, pero no se describió con respecto a muestras secas en donde se haya aplicado solo pretratamientos con Ca(OH)_2 .

La aplicación de Ca a los tejidos vegetales provoca cambios estructurales en los mismos tejidos. Los cambios microestructurales son importantes en la comprensión de fenómenos alimentarios que ocurren durante los procesos de secado (Ramírez, Troncoso, Muñoz, & Aguilera,

2011). De hecho, la estructura de los alimentos a escala micro, meso o macro son importantes en la transferencia de masa durante el secado (Aguilera, 2005). La resistencia al transporte de agua que ofrecen las diferentes vías dependen de la estructura y composición del tejido (Halder, Datta, & Spanswick, 2011). Con los pretratamientos con Ca se ha determinado que una de las principales interacciones de los Ca^{2+} es con la lamela media, pared celular primaria y secundaria. Los Ca^{2+} mantienen la firmeza mediante la reticulación con pectinas de pared celular y lamella media (Grant, Morris, Rees, Smith, & Thom, 1973). Además, el ion calcio ayuda a mantener la estructura de la pared celular al aumentar los enlaces cruzados con la pared celular y la pectina de la laminilla media (Martín-Diana et al., 2007). De esta forma el Ca mantiene la integridad de la pared celular vegetal al interactuar con la pectina para formar pectato de calcio (Rico, Martín-Diana, Barat, & Barry-Ryan, 2007).

La pectina es un polisacárido de la pared celular dominada principalmente por homogalacturonan. El homogalacturonan está compuesto por residuos de ácido galacturónico (AGal) unidos por enlaces α - (1,4) de forma lineal (Dergal, 2013). Estos pueden esterificarse con metanol. El porcentaje de esterificación del tejido de pectina oscila entre 60% y 90%, dependiendo de la especie, tejido y madurez (Van Buren, 1991). El porcentaje de AGal que es metoxilado se define como el grado de metoxilación (GM). Según Thibault & Ralet (2003) el GM de la pectina es generalmente considerado como uno de los principales parámetros que determinan su funcionalidad. La pectina baja metoxilada disuelta (PBM) puede formar un gel en presencia de Ca^{2+} u otros iones metálicos divalentes (Fraeye, Duvetter, Doungra, Van Loey, & Hendrickx, 2010). En gel, se demostró un incremento en la dureza y velocidad de gelificación de geles formados en medio alcalino (pH=8.5) debido a una mayor cantidad de grupos carboxílicos disociados (Yang et al., 2018). En este caso, los enlaces iónicos se forman a través de puentes de

calcio entre grupos carboxilo disociado (Thibault & Ralet, 2003). La formación de zonas de unión en geles de alginato por medio del modelo “egg-box” fue descrita por Grant et al. (1973).

El modelo “egg-box” ha sido usado para explicar reacciones químicas durante la formación de geles. En el caso de la pectina, la asociación más favorable se describe mejor como una caja de huevos "desplazada", ya que una de las cadenas está ligeramente desplazada con respecto a la otra (Braccini & Pérez, 2001). Las cajas de huevos formadas entre dos cadenas vecinas se estabilizan mediante interacciones de Van der Waals y enlaces de hidrógeno además de interacciones electrostática (Braccini & Pérez, 2001; Thibault & Rinaudo, 1986). El incremento en la firmeza ha sido atribuido a la interacción de Ca^{2+} con las pectinas presentes en los productos mínimamente procesados. Sin embargo, “egg-box” es inadecuado para explicar los efectos texturales observados del calcio y de los iones metálicos multivalentes en el tejido de pepino salado (McFeeters & Fleming, 1989). Para estos autores la unión del calcio en sitios distintos de los grupos carboxilo de pectina provocan los efectos texturales y también, que el efecto de los Ca^{2+} en el mantenimiento de una lámina intermedia intacta podría no ser debido a su efecto iónico directo en las paredes celulares de las manzanas (Siddiqui & Bangerth, 1996).

Con relación a los mecanismos iónicos, existen otros tipos de interacciones llevadas a cabo en estructuras de proteínas. Según Sippel & Quioco (2015) las interacciones ion-dipolo en las macromoléculas biológicas se forman entre los iones atómicos o moleculares y los grupos dipolar de proteínas neutras mediante enlace de hidrógeno o coordinación. Los grupos dipolares incluyen grupos peptídico (N-H) y carbonílico (C=O) de cadena principal (Berg, Tymoczko, & Stryer, 2008). Los grupos NH dipolares de cadenas principales y cadenas laterales unen aniones y moléculas cargadas negativamente, mientras que los grupos CO de ambas fuentes unen cationes metálicos y moléculas cargadas positivamente (Sippel & Quioco, 2015). Los grupos dipolares

implicados en interacciones ion-dipolo suelen participar en interacciones secundarias que mantienen una geometría rígida y optimizada. La interacción Ca^{2+} -Proteína se ha demostrado con el aumento de la firmeza del coagulo a partir de leche de vaca (Tsioulpas, Lewis, & Grandison, 2007), en yogurt (Ünal & Akalin, 2013), geles de proteínas de leche (Green, 1980; Lucey, 2008) y comunmente en la elaboracion de diferentes tipos de quesos al agregar cloruro de calcio (CaCl_2) a la leche fresca para aumentar la firmeza y rendimiento de la cuajada.

Por lo tanto, los efectos de Ca^{2+} durante un pretratamiento sobre la matriz vegetal de productos mínimamente procesados pueden ser relacionados a la interacción con carbohidratos (especialmente pectinas) formando microestructuras. El análisis y descripción de estas microestructuras aporta información importante con respecto al uso de bio-iones para la obtención de alimentos funcionales. Además, en productos mínimamente procesados es importante determinar si las estructuras cálcicas influyen positivamente en los parámetros físicos de textura, la eliminación de agua y la disminución del tiempo de secado convectivo.

1.4. Hipótesis general

La microestructura del tejido de papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol) durante la inmersión en una solución de hidróxido de calcio puede ser modificada debido a la interacción entre los iones calcio (Ca^{2+}) y los componentes de la pared celular (pectina y celulosa). Esta interacción podría formar microestructuras cálcicas en una muestra modelo de Pectina-Microfibrillas de Celulosa (PMFC) comparables a las formadas en el tejido de papaya. Las microestructuras formadas en el tejido de papaya y el modelo PMFC podrían modificar la respuesta a fuerzas de doble compresión, parámetros físicos de textura y la eliminación de agua durante el secado convectivo.

1.5. Objetivos de la investigación

1.5.1. Objetivo general

Analizar el efecto de iones calcio (Ca^{2+}) sobre la microestructura del tejido de papaya Maradol y un modelo formulado con Pectina-Microfibrillas de celulosa (PMFC) pretratados con una solución de hidróxido de calcio, para establecer la relación entre la modificación microestructural y la respuesta a parámetros químicos, texturales y de eliminación de agua durante el secado convectivo.

1.5.2. Objetivos específicos

1. Aplicar un pretratamiento con una solución de hidróxido de calcio a muestras de papaya Maradol y un modelo formulado con Pectina-Microfibrillas de celulosa (PMFC) para evaluar el efecto sobre parámetros fisicoquímicas.
2. Describir la respuesta de las microestructuras de papaya y PMFC pretratadas con calcio y secadas convectivamente mediante las cinéticas de pérdida de humedad y difusividad efectiva del agua.
3. Describir la respuesta de las microestructuras de papaya y PMFC pretratadas con calcio a fuerzas de doble compresión mediante el comportamiento gráfico y los valores de parámetros físicos de textura.
4. Analizar la modificación de la microestructura del tejido de papaya y el modelo PMFC mediante Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (SEM-HR).
5. Analizar la composición elemental del tejido de papaya y el modelo PMFC a diferentes espesores mediante Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).
6. Proponer enunciados teóricos acerca de la interacción de los Ca^{2+} con el tejido de papaya y el modelo PMFC basados en la difusión de Ca^{2+} y la modificación microestructural.

CAPÍTULO 2.

MARCO REFERENCIAL

2.1. Estructura y composición de los tejidos vegetales

Los tejidos vegetales son sistemas multifásicos con una intrincada microestructura interna formada por células, espacios intercelulares, capilares y poros (Alzamora et al., 2005). El mesocarpio de frutas y hortalizas está constituido principalmente de parénquima esponjoso (Fig. 1). Las células parenquimáticas individuales, unidas por una membrana celular semipermeable (plasmalema), están separadas por una región morfológicamente distinta conocida como lamela media o las capas interlamela (Edwards, 1999). Las células del parénquima tienen una anchura de ≈ 50 a $500 \mu\text{m}$ y una forma poliédrica o esférica (Alzamora et al., 2005; Jackman & Stanley, 1995). Las células del parénquima contienen el citoplasma de la célula, que a su vez contiene el núcleo celular, las mitocondrias y otros organelos, así como la vacuola celular. La vacuola está rodeada por una membrana y está llena de una solución acuosa de azúcares, ácidos y sales llamada "savia celular".

Los procesos fisiológicos dentro de la célula parenquimatosa viva le permiten absorber agua, generando presión hidrostática llamada presión de turgencia. Esto hace que las vacuolas se agranden y presionen firmemente una contra otra, proporcionando turgencia, rigidez y nitidez a los tejidos de las plantas (Bourne, 1983). Cuando se pierde la presión de turgencia, la estructura se derrumba en mayor o menor grado, como se ilustra en una planta que se marchita por falta de agua (Edwards, 1999). Durante el proceso de secado convectivo de frutas y hortalizas también ocurre un fenómeno similar llamado colapso debido a la remoción del agua presente en las células.

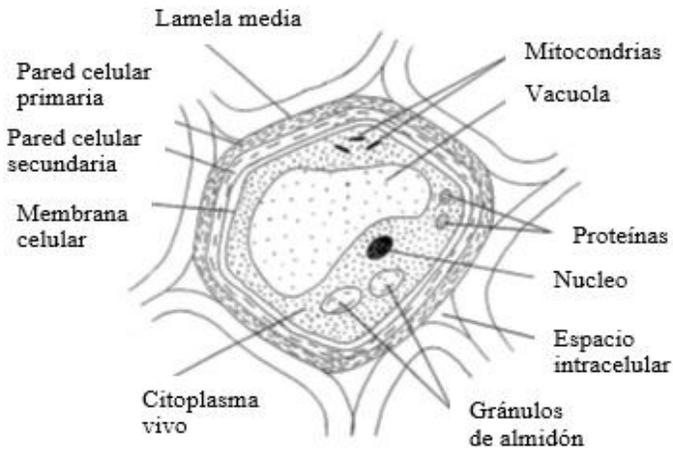


Figura 1. Estructura principal del parénquima esponjoso presente en la pulpa de frutas y hortalizas. Adaptado de [Edwards \(1999\)](#).

La lámina media se sitúa entre células parenquimáticas y la pared celular primaria es la capa exterior de cada célula, ambas contienen polisacáridos así como cantidades menores de glicoproteínas y compuestos fenólicos ([Jackman & Stanley, 1995](#)). Las paredes

celulares primarias están compuestas de microfibrillas de celulosa incrustadas en una matriz de sustancias pécticas y hemicelulosas ([Bourne, 1983](#)). La pared celular primaria promedio está compuesta de aproximadamente 25% de celulosa, 25% de hemicelulosas, 35% de pectina, 1-8% de proteínas estructurales, 1-5% de minerales unidos iónicamente y covalentemente y 2% de ésteres fenólicos (% de masa seca) ([Cybulska et al., 2011](#)). Las paredes celulares secundarias están compuestas de hemicelulosa y lignina, esta pared no está presente en la mayoría de frutas y verduras debido a que no presentan una característica “leñosa” (lignificación) ([Jackman & Stanley, 1995](#)). La lámina media entre las células adyacentes se compone principalmente de sustancias pécticas termolábiles y constituye la capa externa de la pared celular ([Banjongsinsiri, Shields, & Wicker, 2004](#)). También, los polisacáridos de la pared a menudo se clasifican en pectina, celulosa y hemicelulosas, estos polisacáridos están representados en casi todas las paredes celulares en proporciones variables ([Harholt, Suttangkakul, & Vibe Scheller, 2010](#)).

La pectina es un polisacárido de la pared celular dominada principalmente por homogalacturonan. El homogalacturonan está compuesto por residuos de ácido galacturónico (AGal) unidos por enlaces α - (1,4) de forma lineal ([Dergal, 2013](#)). Estos pueden esterificarse con

metanol. El porcentaje de esterificación del tejido de pectina oscila entre 60% y 90%, dependiendo de la especie, tejido y madurez (Van Buren, 1991). El porcentaje de AGal que es metoxilado se define como el grado de metoxilación (GM).

La capa de interlamella consiste principalmente en las sales de calcio de los polímeros de ácido galacturónico que han sido parcialmente esterificados y conocidos como material péctico. El grado de polimerización y esterificación de las cadenas de poligalacturónico y la cantidad de reticulación de las moléculas de pectina adyacentes por formación de puente salino tienen efectos profundos sobre las propiedades físicas de la lámina central así como sobre las propiedades texturales generales de las frutas y verduras (Banjonginsiri et al., 2004). La pectina influye en varias propiedades de la pared celular, como la porosidad, la carga superficial, el pH y el equilibrio iónico al formar redes y atrapar moléculas de soluto que permiten el transporte de iones (Harholt et al., 2010).

La estructura rígida de frutos inmaduros se debe a la presencia de protopectinas altamente esterificadas, muy insolubles en agua que se encuentran en el tejido inmaduro y que la acción de la enzima protopectinasa las vuelve solubles causando un ablandamiento del tejido vegetal (Dergal, 2013). El ablandamiento del fruto durante la maduración se debe a la actividad de la hidrólisis en los polisacáridos de la pared celular del fruto, lo que conduce a una modificación de la composición de la pared celular (Yao et al., 2014).

Por otra parte, la celulosa es el polisacárido encargado de la estructura y dar soporte a las paredes primarias de las células vegetales (Keegstra, 2010; Voiniciuc, Pauly, & Usadel, 2018).

2.2. Inmersión de tejidos vegetales en soluciones de calcio

Es común sumergir tejidos vegetales en solución de sal de calcio, solo o en combinación con tratamiento térmico (Luna-Guzmán, Cantwell, & Barrett, 1999). Un pretratamiento puede incrementar la velocidad de secado, mejorar la calidad del producto deshidratado al expulsar el aire intercelular de los tejidos, suavizar la textura, destruir las enzimas y microorganismos, o al disociar la cera en la piel del producto y formar finas grietas en la piel (Jayaraman & Gupta, 2006). La selección de la fuente de calcio apropiada depende de factores como: la biodisponibilidad y la solubilidad que son las más importantes, seguidas del cambio de sabor y la interacción con ingredientes alimenticios (Martín-Diana et al., 2007). El uso de diversas fuentes de calcio es efectivo para mantener y mejorar la firmeza de frutas y hortalizas mínimamente procesadas y al mismo tiempo influir positivamente en las características físicas de textura y sensoriales.

Durante la inmersión de tejidos vegetales en diferentes soluciones las células vegetales pueden experimentar diversos cambios en su estructura. Las células vegetales dependen de la "presión de turgencia". Bajo condiciones isotónicas, no hay movimiento neto de agua (**Fig. 2a**). Cuando la célula se encuentra en un entorno hipotónico, las vacuolas se llenan de agua, se desarrolla presión de turgencia y se ven cloroplastos junto a la pared celular (**Fig. 2b**), una condición hipotónica es el estado estable en las células vegetales. En un entorno hipertónico, las vacuolas pierden agua, el citoplasma se contrae (plasmólisis) y se ven a los cloroplastos en el centro de la célula (**Fig. 2c**).

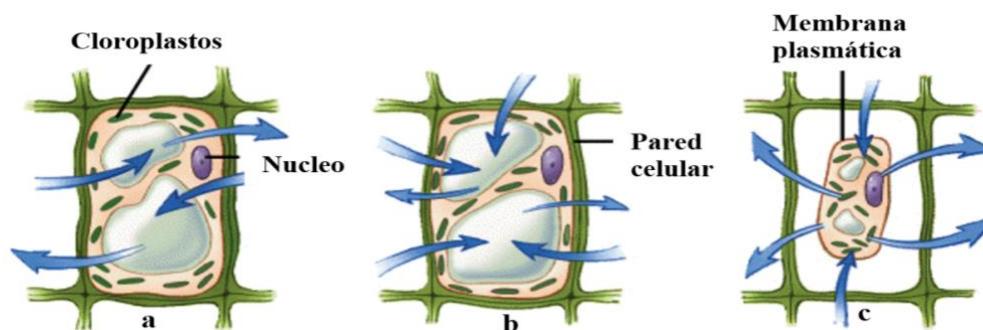


Figura 2. Condiciones osmóticas en una célula vegetal.

La solución de calcio se considera una solución electrolítica que incluye una disociación iónica, ya sean iones Ca^{2+} , Cl^- , OH^- , entre otros que van a depender de la fuente de calcio (Barragán-Iglesias et al., 2019). Esta solución presenta una condición hipotónica que no permite la pérdida de agua del tejido vegetal. A diferencia de la DO que consiste en la inmersión de un tejido vegetal en una solución hipertónica (alta concentración de azúcares) que provoca la salida de agua del tejido vegetal para restablecer el equilibrio en la solución. Durante el pretratamiento con Ca y la DO ocurren un flujo de sólidos hacia el interior del tejido vegetal, aunque en diferentes magnitudes y espacio intercelular. Esto se debe a la diferencia en la masa molecular y la interacción de los solutos con los componentes del tejido vegetal.

Las propiedades mecánicas de las paredes celulares de las plantas cambian de forma natural durante la maduración y la senescencia y son modificadas por las operaciones de procesamiento de los alimentos, generalmente ablandando el material vegetal (Waldron et al., 2003). Los cambios en las propiedades o características físicas generalmente se deben a cambios en la microestructura del producto (Sansiribhan, Devahastin, & Soponronnarit, 2010). Estos cambios están relacionados con la degradación de la pectina y, en menor grado, las hemicelulosas, mientras que la cantidad de celulosa en las paredes celulares es constante (Kunzek, Kabbert, & Gloyna, 1999; Voragen, Beldman, & Schols, 2001).

2.3. Transporte de iones calcio a través del tejido vegetal

Los organismos vivos están separados del medio ambiente por una lámina flexible llamada membrana celular o membrana plasmática. Esta membrana encierra a la célula de su entorno, la cual tiene una composición diferente en comparación con el entorno. Sin embargo, la célula puede realizar funciones vitales, tales como, tomar nutrientes y eliminar residuos. La membrana celular está compuesta principalmente de fosfolípidos y estos regulan lo que entra y sale de la célula (**Fig.**

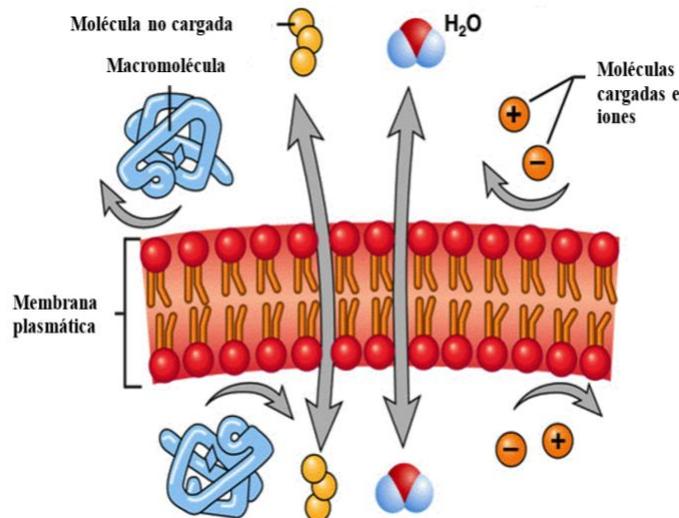


Figura 3. Difusión de las moléculas a través de la membrana plasmática.

3), esto se debe a la naturaleza de los componentes de la membrana.

La membrana plasmática es la encargada de regular el flujo de componentes hacia dentro y hacia afuera de la célula. El movimiento de compuestos entre los diferentes compartimentos de los sistemas vivos se conoce como transporte. El transporte a

través de la membrana puede ser por difusión, en donde la difusión se define como el movimiento neto de moléculas desde un lugar de mayor concentración, a un lugar de menor concentración (movimiento por medio de un gradiente de concentración):

1. **Difusión.** Transporte pasivo: no requiere energía. Este transporte es un movimiento de alta concentración a baja concentración.

2. **Difusión facilitada.** El transporte pasivo ayudado con las proteínas de la membrana, el cual no requiere energía. Es un movimiento de alta concentración a baja concentración, por ejemplo, transporte de nutrientes a través de una proteína de membrana.

3. Transporte activo. Transporte "activo" es el que requiere de energía. Es el movimiento desde una concentración baja a una concentración alta, por ejemplo, una bomba de sodio y potasio en la membrana celular.

El grado en que una membrana permite o restringe el movimiento de una sustancia se denomina permeabilidad de la membrana. Las características de la membrana y las propiedades químicas del soluto son los dos factores fundamentales que determinan la permeabilidad de membrana (**Fig. 4**). La difusión en la separación de membrana ocurre en todas las fases en los fluidos de cada lado de la membrana y en la membrana misma (McCabe, Smith, & Harriott, 2002). El flujo de partículas depende de la diferencia de concentración entre ambos lados del medio de separación y del tipo de interacciones que presente la molécula que va a atravesar la membrana con ese medio. Es decir, el transporte está controlado específicamente por las membranas plasmáticas.

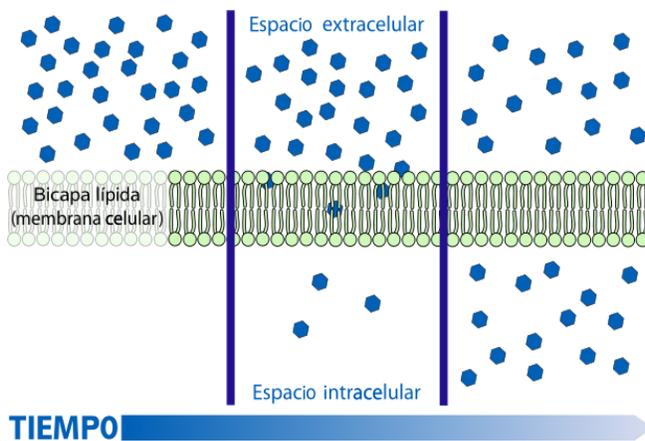


Figura 4. Esquema de los efectos de la difusión de moléculas a través de una membrana celular.

La difusión de iones a través de una membrana se da por medio de un gradiente de concentración. Las fuerzas que dirigen el transporte biológico, como los gradientes de concentración, los gradientes de potencial eléctrico y las presiones hidrostáticas se incluyen en el concepto global de potencial electroquímico. Cuando los aniones y

cationes se mueven a diferentes velocidades a través de la membrana, el potencial eléctrico que aparece se denomina potencial de difusión.

Es muy importante considerar el efecto de los potenciales eléctricos al estudiar la absorción de solutos: Los potenciales eléctricos pueden alterar profundamente el transporte iónico y provocar la absorción de iones contra gradiente de concentración. La mayoría de las membranas celulares vegetales aparecen cargadas eléctricamente. Los gradientes eléctricos están implicados en procesos de transporte iónico a través de la membrana y, a su vez, interaccionan con los flujos de agua que tienen lugar por ósmosis.

En las membranas se observan equilibrios dinámicos entre los potenciales eléctricos y los potenciales químicos. Cualquier ion a través de una proteína canal de membrana está dirigido por el gradiente electroquímico de este ion. Este gradiente representa la combinación de dos factores: el gradiente de voltaje y el gradiente de concentración del ion a través de la membrana. Cuando estas dos influencias se equilibran una con otra, el gradiente electroquímico del ion es cero y no se produce flujo neto del ion a través del canal. El gradiente de voltaje (potencial de membrana) en el que se alcanza este equilibrio, se denomina potencial de equilibrio del ion.

Para cada ion, la relación entre la diferencia de voltaje de los dos lados de la membrana y la distribución del ion en equilibrio se describe con la ecuación de Nernst (Ec. 5).

$$V = \frac{RT}{zF} * \ln \frac{C_0}{C_1} \quad (5)$$

En donde; V es el potencial de equilibrio (V), C₀ y C₁ son las concentraciones externa e interna del ion respectivamente (mol*L⁻¹), R es la constante de los gases (2 cal*⁻¹ mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura absoluta (K), F es la constante de Faraday (2.3 x 10⁴ cal V⁻¹ mol⁻¹) y z es la valencia o carga del ion.

Para generar un potencial de membrana se necesita un número insignificante de iones que se desplacen a través de la membrana. El potencial de membrana aparece debido a movimientos de carga que mantienen las concentraciones de los iones prácticamente inalteradas, y que se

produce por diferencias muy leves del número de iones negativos y positivos que hay a los dos lados de la membrana. Además, estos movimientos de carga son rápidos, del orden de milisegundos.

2.2.1. Efecto de un álcali sobre la composición de la pared celular

Una base o álcali es cualquier sustancia que presenta propiedades alcalinas. [Brönsted \(1923\)](#) menciona que una base se puede definir como receptora de protones (H^+) (ec. 1) y que de acuerdo con [Arrhenius \(1887\)](#) es cualquier sustancia que en disolución acuosa aporta iones hidroxilo (OH^-) al medio que son los que actúan como base al poder aceptar un protón (ec. 2).



El hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) se presenta como un polvo blanco, alcalino (pH 12.5-12.8), poco soluble en agua (solubilidad de 1.2 g litro⁻¹ de agua a 25°C e insoluble en alcohol). Es una base fuerte obtenida a partir de la combustión del carbonato de calcio hasta su formación en óxido de calcio (ec. 3), el cual al ser hidratado se transforma en hidróxido de calcio (ec. 4) ([Fava & Saunders, 1999](#)).



El hidróxido de calcio actúa por disociación iónica en iones calcio (Ca^{2+}) e iones hidroxilo (OH^-). La disociación iónica será en 54.11% de iones Ca^{2+} y 45.89% de iones OH^- considerando 74.08 g mol⁻¹. A los productos de esta reacción química se les ha atribuido su efecto biológico, el cual difiere en tejidos vitales de tejidos necróticos. En tejidos vitales se ha postulado que induce

la formación de tejidos duros, y en tejidos necróticos, que desinfecta por su gran capacidad antibacteriana (Fava & Saunders, 1999).

El hidróxido de calcio tiene la capacidad de poder disolver tejidos orgánicos debido a su efecto proteolítico. En los carbohidratos, las reacciones de los monosacáridos ante la presencia de álcalis y ácidos se dan normalmente a pHs extremos, debido a que son relativamente estables entre pHs de 3 y 7 (Valdés, 2006). Los álcalis inducen diversas transformaciones en los monosacáridos; en soluciones débiles (0.05N) provoca enolización y aun fragmentación del azúcar, a las que puede seguir reacciones secundarias. En el caso de la glucosa, ésta que se tautomeriza y produce un enol, que por un arreglo de Lobry de Bruyn-Van Eckenstein se convierte en una mezcla de D-fructosa (32%), D-manosa (3%) y D-glucosa (65%). En los disacáridos se transforman en aldosas o cetosas, Además de formarse enoles en todos los carbonos del monosacárido al incrementarse la concentración de álcali (0.5N), la reacción puede continuar fragmentando los compuestos formados en los átomos en donde se localiza la doble ligadura (Valdés, 2006).

Durante la formación de geles con pectinas de bajo grado de metoxilación (LMP), existen factores extrínsecos que tienen una relación muy cercana con la gelificación (Yang et al., 2018). Estos factores son: las concentraciones de pectina, pH, tipo y concentraciones de sólidos solubles, tipo y concentraciones de cationes divalentes, temperaturas (Chan, Choo, Young, & Loh, 2017; Kastner, Einhorn-Stoll, & Drusch, 2017). De estos factores extrínsecos, el pH y los cationes divalentes (principalmente iones de calcio) generalmente se toman en cuenta como los principales factores que afectan la gelificación de LMP (Capel, Nicolai, Durand, Boulenger, & Langendorff, 2006; Ngouémazong et al., 2012; Ventura, Jammal, & Bianco-Peled, 2013). Cuando el pH aumenta por encima de 7.5; el valor del grado de metoxilación es significativamente reducido, causado por la reacción de desesterificación (Yang et al., 2018). Las condiciones alcalinas

generalmente resultan en una reacción de β -eliminación; cuanto mayor sea el pH, mayor será la velocidad de reacción (M. S. Lima, Paiva, Andrade, & Paixão, 2010; Moreira et al., 2014).

2.3. Interacción ion-dipolo en tejidos vegetales

La concepción general parte de que la materia está compuesta por moléculas o iones formados por los átomos. La composición de los átomos está formada por partículas aún más pequeñas llamadas partículas subatómicas, estas son: neutrón, protón y electrón. Una molécula es un agregado de, por lo menos, dos átomos en una colocación definitiva que se mantienen unidos a través de fuerzas químicas (Chang & College, 2002), también llamados enlaces químicos. Un átomo o un grupo de átomos que tiene una carga neta positiva (catión) o negativa (anión) es un ion (Chang & College, 2002). Las macromoléculas se conocen como sustancias cuyas moléculas poseen una elevada masa molecular, y están constituidas por la repetición de algún tipo de subunidad estructural (Mathews & Van Holde, 1998). Las cuales pueden ser lineales o ramificadas.

Existen tres diferentes tipos de enlaces químicos (enlaces primarios): iónico, covalente y metálico. En esta clase de enlaces están involucrados necesariamente los electrones de valencia. A diferencia de los enlaces primarios, las fuerzas intermoleculares son fuerzas de atracción que mantienen unidas a las moléculas, sin que se transfieran o se compartan electrones de valencia (Callister, 2007). Las interacciones de iones-dipolos son fuerzas atractivas fundamentales, similares a enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals, que se forman entre iones o moléculas cargadas y grupos dipolares con cargas parciales (Sippel & Quioco, 2015) el cual puede ser una molécula. También se les conoce como enlaces físicos o secundarios; resultan de la interacción de los dipolos de las moléculas involucradas y poseen energías entre 0.5 y 10 kcal mol⁻¹

¹, las cuales son muy inferiores a las energías de un enlace covalente típico (50-200+ kcal mol⁻¹) (Maron & Prutton, 2002).

En alimentos, una de las principales macromoléculas son los polisacáridos. Las pectinas son un tipo de polisacárido de cadena lineal importante en la estructura de la pared celular de frutas y hortalizas. La interacción entre las pectinas presentes en la pared celular y ciertos iones liberados en solución acuosa interaccionan de forma intermolecular en disoluciones de electrolitos. En este caso, los enlaces iónicos se forman a través de puentes de calcio entre grupos carboxilo disociados (Thibault & Ralet, 2003).

2.3.1. Interacción entre el calcio y los componentes de la pared celular

La localización y distribución de los compuestos activos incorporados afectan algunas propiedades físicas y químicas, así como algunos atributos sensoriales y nutritivos de la fruta impregnada (Betoret, Martinyz-Monzo, Fito, & Fito, 2005). 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, Vidal, Betoret, Chiralt, & Fito, 2003).

El calcio es un mineral que ha recibido considerable atención en los últimos años debido a sus efectos deseables en el retraso de la senescencia y el control de los trastornos fisiológicos en frutas y hortalizas (Poovaiah, 1986). Además, el calcio usado como pretratamiento en el procesamiento de frutas y hortalizas fortalece el tejido vegetal, aumenta el contenido de calcio en la matriz vegetal y tiene la capacidad de formar geles con las pectinas. El ion calcio ayuda a mantener la estructura de la pared celular y determina la rigidez de la pared celular al aumentar los enlaces cruzados con grupos carboxilo cargados negativamente de pectina desesterificada en la

laminilla media (Martín-Diana et al., 2007; Thor, 2019). Las pectinas de baja metoxilación forman geles en medios cálcicos y poco ácidos a través de la formación de zonas de unión intermoleculares entre residuos de ácido galacturónico donde los iones de calcio son atrapados entre residuos galacturónicos (Grant et al., 1973). La formación de zonas de unión en geles de alginato por medio del modelo "egg-box" fue descrita por Grant et al. (1973). El modelo "egg-box" ha sido usado para explicar reacciones químicas durante la formación de geles (Figura 5). En el caso de la

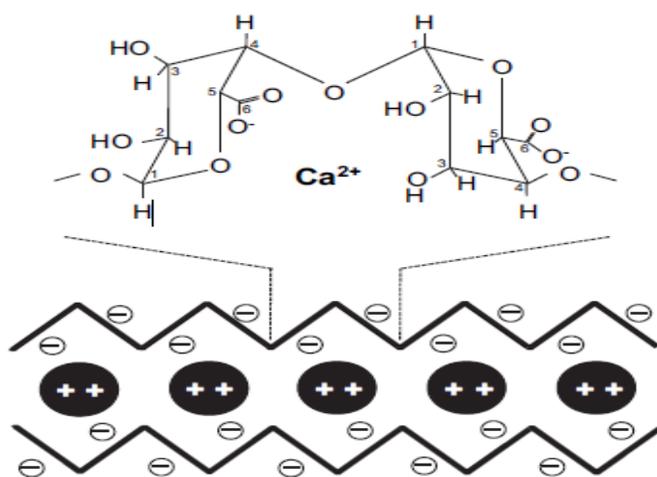


Figura 5. Representación esquemática del modelo "egg-box" para la formación de zonas de unión en geles de pectina-calcio. Las cadenas de ácido poligalacturónico están representadas por líneas negras, iones calcio y grupos carboxilo por círculos. Tomado de Fraeye et al. (2010).

pectina, la asociación más favorable se describe mejor como una caja de huevos "desplazada", ya que una de las cadenas está ligeramente desplazada con respecto a la otra (Braccini & Pérez, 2001). Las cajas de huevos formadas entre dos cadenas vecinas se estabilizan mediante interacciones electroestáticas, seguidas por puentes de hidrogeno y después por interacciones de van der

Waals (Braccini & Pérez, 2001; Chan et al., 2017; Thibault & Rinaudo, 1986).

Las pectinas altamente metoxiladas forman geles en medios altamente ácidos y en presencia de azúcar. En estas condiciones, se favorece el enlace de hidrógeno entre los grupos carboxilo no disociado y alcohol secundario y la interacción hidrófoba entre los grupos metoxilo o (Morris, Gidley, Murray, Powell, & Rees, 1980; Oakenfull & Scott, 1984). La formación de cajas de huevos cooperativas sólo es posible cuando están presentes tramos de unidades de GalA no metoxiladas posteriores de longitud mínima (Fraeye et al., 2010). Autores han utilizado

diferentes técnicas indirectas y proporcionaron estimaciones variadas, dentro del rango de 6 a 14 unidades GalA. Debido a que la mitad de los grupos COO- α está orientada hacia el exterior de la caja de huevos, la ocurrencia de un número limitado de residuos metoxilados no impide la formación de una zona de unión (Powell, Morris, Gidley, & Rees, 1982). Se ha demostrado una agregación adicional de dímeros (es decir, cadenas de pectina conectadas a través de cajas de huevos), pero esto se rige simplemente por simples interacciones electrostáticas. Este tipo de asociaciones son menos fuertes y menos específicas (Braccini & Pérez, 2001; Dobies, Kuśmia, & Jurga, 2005; Morris, Powell, Gidley, & Rees, 1982; Powell et al., 1982; Sikorski, Mo, Skjåk-Bræk, & Stokke, 2007).

2.4. Secado convectivo de tejidos vegetales

La transferencia de humedad en los tejidos vegetales durante operaciones unitarias tales como secado, rehidratación, extracción y absorción de sólidos y líquidos es un proceso complejo que depende de la difusión y a menudo limitado por la permeabilidad de la pared celular (Jackman & Stanley, 1995). La deformación de la estructura inherente al proceso de secado generalmente implica roturas irreversibles de las membranas plasmáticas, los enlaces entre células adyacentes y, en el caso particular del tejido vegetal, los enlaces entre el protoplasto y la pared celular (Barrera, Betoret, Betoret, & Fito, 2016). El tamaño de poro que limita sin restricciones la difusión a través de la pared celular primaria parece estar determinada por la matriz de pectina, y tiene un diámetro de ~ 4 nm, por lo que un incremento en el tamaño del poro >10 nm permite la salida de macromoléculas como las proteínas (Jackman & Stanley, 1995).

Sin embargo, la pared celular puede ser modificada mediante pretratamientos para aumentar la difusión por efecto térmico. El pretratamiento con calcio proporciona una cierta fuerza

a la pared celular, lo que le permite mantener su integridad durante el proceso de secado. Las propiedades mecánicas y estructurales de los alimentos vegetales frescos, tales como firmeza, dureza, tenacidad y rigidez están determinadas principalmente por la fuerza de la pared celular y la adhesión entre las células (Cen, Lu, Mendoza, & Beaudry, 2013). La célula también es la principal fuente de agua en los tejidos vegetales, en los cuales, la pérdida de agua durante el secado implica el transporte de agua a través de la membrana y la pared celulares.

El proceso de secado se describe por la difusión de humedad, esta se considera uno de los principales mecanismos de transporte de masa que describen este proceso. Considerando que la difusión interna es el mecanismo responsable de la pérdida de agua, tenemos que, para una geometría cubica puede considerarse la segunda Ley de Fick de difusión en estado no estacionario (**Ecuación 6**). Esta proporciona una conexión entre la difusividad efectiva de humedad (D_{eff}) y la relación de humedad (MR).

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_{\text{eff}} \nabla^2 M = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \right) \quad (6)$$

Basado en la segunda ley de Fick de la difusión, la solución (**Ecuación 7**) propuesta por Crank (1975) para una losa infinita puede ser considerada con los siguientes supuestos: 1) la distribución del agua en el material es homogénea, 2) la transferencia de masa es simétrica con respecto al centro, 3) el contenido de humedad de la superficie de la muestra alcanza el equilibrio instantáneamente con la condición del aire circundante, 4) una resistencia externa despreciable en comparación con la resistencia interna de la muestra, 5) la transferencia de masa es solo por difusión, y 6) el coeficiente de difusión es constante y el encogimiento es insignificante. Teniendo en cuenta que $n = 1$ para tiempos de secado prolongados, se puede determinar la MR (**Ecuación 8**).

$$\frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[-(2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_{\text{eff}} t}{4L^2} \right] \quad (7)$$

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} = \left[\frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \right]^3 \quad (8)$$

Considerando que el cambio de MR con respecto al tiempo solo puede resolverse numéricamente, es necesaria una correlación lineal entre el logaritmo natural de MR y el tiempo (**Ecuación 9**). De la ecuación 9, es posible obtener una gráfica $\ln MR = f(t)$ que proporciona una línea recta con una pendiente que se utiliza para determinar la D_{eff} .

$$\ln MR = \ln\left(\frac{8^3}{\pi^6}\right) - \left(\frac{3\pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (9)$$

2.5. Textura de tejidos vegetales

La textura de frutas y verduras cambia naturalmente durante la maduración en árbol o aun después de la cosecha. Esto significa que las frutas y verduras frescas son tejidos vivos con acción respiratoria y sus actividades metabólicas de células individuales no cesan después de la cosecha (Li, Zhu, & Sun, 2018). La integridad estructural de la pared celular y la laminilla media, así como a la presión de turgencia generada dentro de las células por ósmosis son las que determinan la textura de los alimentos vegetales (Jackman & Stanley, 1995). La textura es la manifestación externa de estas estructuras y surge de la disposición de varias especies químicas por fuerzas físicas en micro y macroestructuras (Jackman & Stanley, 1995).

Jackman & Stanley (1995) mencionan que la textura se deriva de una jerarquía estructural. Esto significa que las propiedades físico mecánicas exhibidas en cada nivel sucesivo dependen de las propiedades de los elementos en el nivel anterior, sus concentraciones relativas, la fuerza física involucrada en su interacción y la manera en que estos elementos están dispuestos espacialmente. El espacio intercelular de aire (1-25%) puede tener un impacto considerable en la textura, dependiendo del tipo, disposición espacial y formas relativas de las células constituyente (A. A. Khan & Vincent, 1993; Ranganathan, Subramanian, & Shanmugam, 2016).

La textura de las frutas y verduras depende de la presión de la turgencia y de la composición de las paredes individuales de las células vegetales y de la laminilla media, que "pega" células individuales (Barrett, Beaulieu, & Shewfelt, 2010). Por lo que, la integridad de la estructura celular, así como la adhesión original de las células adyacentes, son requisitos previos para mantener la funcionalidad y la propiedad de textura de los tejidos alimentarios celulares (Li et al., 2018).

La textura de las frutas y verduras se ve afectada durante la eliminación de agua de las células, el secado es una de las operaciones que afecta mayormente la estructura celular y por consiguiente la textura. Las afectaciones al tejido vegetal se dan por la migración de agua del interior de las células provocando una pérdida de la presión de turgencia, posteriormente un colapso de la estructura y una modificación en las propiedades mecánicas de los tejidos vegetales. Según Santagapita et al. (2013) el agua en los tejidos vegetales se puede dividir en tres categorías de acuerdo a sus coeficientes de autodifusión del agua (D_w); el agua de la vacuola con el mayor D_w , seguido del citoplasma y el agua extracelular, y luego agua de la pared celular. El agua de la vacuola (50-90%) está restringida por el tonoplasto y está sujeta a migrar al citoplasma o a la pared celular una vez que se daña el tonoplasto o disminuye el contenido de agua del medio ambiente (Musse, Cambert, & Mariette, 2010).

El agua del citoplasma se encuentra en el espacio entre el tonoplasto y la membrana celular, débilmente limitada a las proteínas del citoesqueleto y la enzima u otros componentes en el citoplasma. El cambio del agua del citoplasma puede afectar la función y la conformación del citoesqueleto y la membrana celular, reduciendo la rigidez celular y la pérdida de ciertas funciones celulares, lo que produce contracción celular y cambios en las propiedades mecánicas de los alimentos (Ragoonanan, Hubel, & Aksan, 2010).

Por otro lado, el agua extracelular existe en las brechas entre las células y es más vulnerable durante operaciones de secado, mientras que el agua de la pared celular tiene una fuerte unión física a los polisacáridos de la pared celular y juega un papel importante en preservar la naturaleza intacta de la pared celular (Li et al., 2018). La mayor parte del color y los sabores de frutas y verduras están relacionados con los compuestos almacenados en la vacuola, incluidos azúcares, polisacáridos, ácidos orgánicos, enzimas, sales inorgánicas y pigmentos flavonoides solubles en agua (C. Zhang, Hicks, & Raikhel, 2015).

La membrana celular es el componente estructural común que desempeña un papel importante en el mantenimiento de la integridad y la presión osmótica de las células, haciendo una gran contribución a la retención de agua intracelular (Li et al., 2018). Los cambios de permeabilidad o ruptura de la membrana celular provocan el derrame de los contenidos celulares, la pérdida de agua intercelular y los contenidos nutricionales y la formación de compuestos desagradables sabor y aroma, así como la pérdida de viabilidad celular y presión osmótica (Díaz-Maroto, Sánchez-Palomo, Castro, González-Viñas, & Pérez-Coello, 2004; Gonzalez, Anthon, & Barrett, 2010).

El cambio de la presión osmótica también afecta la estructura celular, incluido el plegamiento de las paredes celulares, la división de la lámina media, la ampliación de los espacios intercelulares y la contracción del tejido (Nieto, Salvatori, Castro, & Alzamora, 2004). Además, la conformación de polímeros en la pared celular también tiene un efecto significativo en la capacidad de retención de agua de la planta fresca (Paudel, Boom, van Haaren, Siccama, & van der Sman, 2016).

La modificación de la estructura de la pared celular está estrechamente relacionada a los cambios en las características de textura y a la pérdida de agua de las células durante una operación de deshidratación o secado convectivo. La pared celular es el principal soporte de las células, si la pared celular es modificada durante un pretratamiento como el de calcio, la membrana será endeble y por consiguiente la vacuola puede perder agua y demás contenido nutricional más fácil y

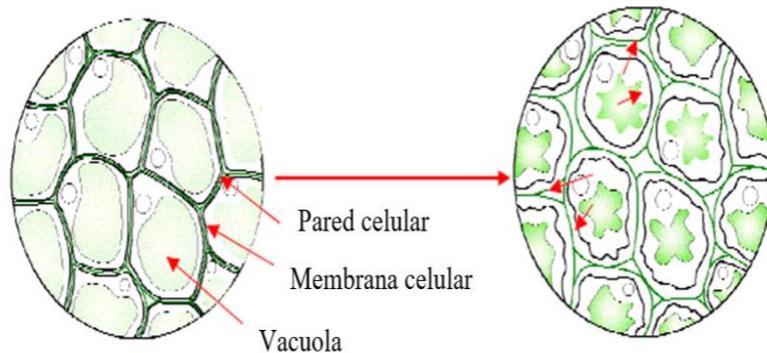


Figura 6. Esquema del transporte de agua a través de las células durante procesos de transformación como el secado. Adaptado de [Li et al. \(2018\)](#).

rápidamente. La **Figura 6** muestra como el transporte de agua en los tejidos vegetales durante los procesos de transformación como el secado se da a través de la membrana celular y el sistema de endomembranas en las células.

2.6. Microestructura de tejidos vegetales

La identificación física de las interacciones del calcio con la pared celular es complicada de realizar debido a que no es posible obtener una proporción de esta interacción durante la formación de estructuras cálcicas en la pared celular de frutas y hortalizas. De hecho, los métodos para el aislamiento del material de la pared celular de los tejidos vegetales no permiten la adquisición de fragmentos de pared celular de dimensiones suficientes para los ensayos mecánicos estándar ([Cybulska et al., 2011](#)) o para determinar mediante una prueba de compresión las características físicas de textura de la pared celular inmersa con iones de calcio (Ca^{2+}). Alternativamente, para examinar y simular el efecto de varios factores sobre la mecánica de las paredes celulares de las plantas, se pueden usar técnicas como la microscopía electrónica y centrar

el análisis dentro de un rango de escalas micrométricas (μm) y nanométricas (nm). Las técnicas de microscopía pueden ser microscopía óptica o de luz, electrón y atómica. Estas técnicas varían en el método de producción de imágenes, resolución y tipo de señal detectada y proporcionan un tipo particular de información estructural que es única en la técnica utilizada (Kaláb, Allan-Wojtas, & Miller, 1995).

2.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy - SEM) es una técnica utilizada para examinar superficies de muestras. Esta técnica permite describir diferentes aspectos de la morfología de la microestructura, mediante imágenes de aspecto tridimensional (3D). Las imágenes proporcionadas tienen una gran profundidad de enfoque. Si la muestra es seca se aplica un SEM convencional o por debajo de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ es un CryoSEM (Kaláb et al., 1995). La aplicación de SEM convencional presenta la estructura sólida de la muestra seca, es decir en ausencia de agua. Principalmente, la muestra es escaneada por un haz de electrones enfocado, la formación de imágenes en el SEM depende de la adquisición de señales producidas por el haz de electrones y las interacciones de la muestra (Zhou, Apkarian, Wang, & Joy, 2006).

Las interacciones con la muestra pueden ser elásticas o inelásticas. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones y átomos de la muestra, y da como resultado que el electrón del haz primario transfiera energía sustancial a ese átomo (Tafti, Kirkpatrick, Alavi, Owen, & Yu, 2015; Zhou et al., 2006). La cantidad de energía perdida depende de si los electrones de la muestra se excitan individual o colectivamente y de la energía de enlace del electrón al átomo. Como resultado, la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos de la muestra conduce a la

generación de electrones secundarios (SE), **Figura 7**, que se definen convencionalmente como poseedores de energías de menos de 50 eV y se pueden usar para obtener imágenes de alta resolución (Vernon-Parry, 2000; Zhou et al., 2006).

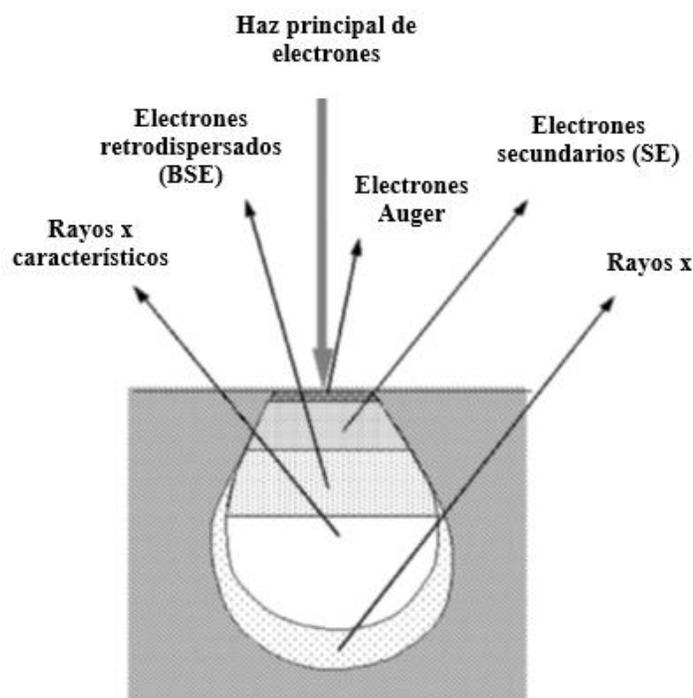


Figura 7. Señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra y las regiones desde las que se pueden detectar las señales. Adaptado de Zhou et al. (2006).

2.6.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La identificación y cuantificación de los elementos contenidos en una muestra es fundamental para realizar un mapeo de la composición química de la misma. La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, EDX o XEDS) es una técnica de microanálisis elemental ampliamente aplicado capaz de identificar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica excepto H, He y Li que están presentes como constituyentes principales (Newbury & Ritchie, 2013). La técnica EDS consiste en la generación de rayos X característicos mediante la dispersión inelástica de electrones energéticos de un haz incidente enfocado a un diámetro de micrómetros a

nanómetros, con la energía del haz normalmente seleccionada en el rango de 5 keV a 30 keV (Goldstein et al., 2003).

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y

MÉTODOS

3.1. Preparación del material vegetal

El material vegetal considerado fue papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol) de acuerdo a las siguientes características fisicoquímicas: etapa de madurez establecida previamente como RST4; en donde el mesocarpio es firme (6 a 11 N), los TSS han sido desarrollados (10.3 a 11.2 °Brix), $X_{bh} = 90\%$ y 10% sólidos totales aproximadamente (Barragán-Iglesias, Méndez-Lagunas, & Rodríguez-Ramírez, 2018). El mesocarpio de la papaya se seccionó en geometrías cúbicas (1.5 cm/lado), esta geometría permite el análisis de las características físicas de textura mediante pruebas de doble compresión.

3.2. Preparación del modelo vegetal

En el tejido de papaya, la pectina y la celulosa son polisacáridos contenidos en las paredes celulares que conforman el parénquima esponjoso de la fruta fresca (Westerlund, Åman, Andersson, Andersson, & Rahman, 1991). Por lo tanto, el modelo vegetal fue formulado con pectina y microfibrillas de celulosa. La formulación establecida fue 35% de pectina de manzana (CAS Number: 9000-69-5, Sigma Aldrich, México) y 30% de microfibrillas de celulosa en suspensión (Weidmann Fiber Technology, Rapperswil SG, Suiza). Los porcentajes para el modelo pectina-microfibrillas de celulosa (PMFC) se consideraron en base al peso seco del tejido de papaya, el cual representa aproximadamente 10 g sólido seco/100 g sólido húmedo de fruta fresca. Los componentes se mezclaron homogéneamente formando una muestra semisólida, la cual se depositó dentro de un contenedor cúbico (1.5 cm/lado) elaborado de papel filtro (11 μm poro) para obtener una geometría similar a las obtenidas a partir de la muestra del tejido de papaya Maradol. El papel filtro se utilizó como paredes de retención de la muestra semisólida y la porosidad del papel filtro permite la difusión de los iones de calcio hacia la muestra modelo.

3.2.1. Prueba reológica del modelo PMFC

El modelo PMFC formulado con 35% pectina y 30% de microfibrillas de celulosa adquirió una apariencia semisólida durante la homogenización de ambos componentes. La apariencia semisólida y $X_{bh} = 93.3 \pm 0.03$ de PMFC, limita la determinación de parámetros físicos de textura mediante una doble compresión usando un texturometro (**sección 3.6**) por lo que se realizó una caracterización reológica de la muestra mediante una curva de flujo de cizallamiento rotacional.

Las curvas de flujo se obtuvieron con un reómetro de esfuerzo controlado Physica MCR301 (Anton Paar, Austria). Se utilizó una placa-placa de geometría de medición (50 mm de diámetro con un espacio de 1 mm). Las superficies se cubrieron con papel de lija de carburo de silicio (180) con un diámetro medio de partícula de 82 μm para reducir el efecto de deslizamiento de la pared. Todas las medidas se realizaron por duplicado a 23 ° C y cada una de las muestras se dejó reposar durante 60 s una vez colocada en el equipo para permitir la relajación de PMFC.

Los siguientes intervalos de las curvas de flujo se obtuvieron de la siguiente forma: (1) una rampa ascendente de velocidad de corte se aplicó logarítmicamente de 0.01 a 100 s^{-1} y la respuesta al esfuerzo de corte se registró en 25 puntos de medición; (2) se aplicó un intervalo de velocidad de corte constante a 100 s^{-1} durante 30 s, registrando 2 puntos de medición y; (3) una rampa descendente de la curva de velocidad de corte se obtuvo logarítmicamente de 150 a 0.01 s^{-1} en 25 puntos.

3.3. Pretratamiento con solución de hidróxido de calcio

Las inmersiones de los cubos de papaya y PMFC se realizaron en una solución de hidróxido de calcio (GRAS, ACS reagent $\geq 95\%$ de pureza, CAS Number: 1305-62-0, Sigma Aldrich, México) y agua destilada en condiciones constantes de temperatura (25 °C) y concentración de la

solución (1.5 g/100 mL H₂O), durante un tiempo establecido (3 h) y sin agitación de acuerdo a [Barragán-Iglesias et al. \(2019\)](#). La relación muestra/solución de masa fue de 1:10. Al final de cada inmersión, las muestras se lavaron tres veces consecutivas con agua destilada, cada vez con un volumen aproximado equivalente a dos veces el ocupado por las muestras. Las muestras de papaya y PMFC se secaron con papel absorbente para retirar el exceso de agua de la superficie, sin presionar los cubos. Posteriormente, a las muestras PMFC se les retiró el papel filtro para obtener la geometría cubica pretratada con Ca.

3.4. Determinaciones fisicoquímicas en papaya y PMFC

3.4.1. Determinación del contenido de calcio y cinética de calcio

El contenido de calcio se determinó en muestras frescas (control) y en muestras pretratadas con solución de Ca(OH)₂ a diferentes intervalos de tiempo durante 3 h de pretratamiento y hasta alcanzar el equilibrio en muestras de papaya y PMFC. Para la determinación de Ca se utilizó la técnica de espectrometría óptica (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) considerando modificaciones en el método de [Mir-Marqués, Domingo, Cervera, & de la Guardia \(2015\)](#). Un cubo de cada muestra (papaya 4.05 ± 0.06 g y PMFC = 5.10 ± 0.04 g) se calcinaron en una mufla a 550 °C durante 72 horas o hasta obtener cenizas completamente blancas. Las cenizas se disolvieron en 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) y el pH de la solución ácida se mantuvo entre 1-2.

Todos los reactivos químicos usados para ICP-OES fueron de grado analítico, agua desionizada para las diluciones, ácido nítrico redistilado (99.99% puro) al 2% utilizado como blanco y un estándar de calcio (1000 mg/L) preparado al 2% en ácido nítrico. Un intervalo de soluciones de calibración que contenían de 0.2 ppm a 5,000 ppm de Ca se prepararon por triplicado

a partir del estándar de calcio. Cuando el coeficiente de correlación fue superior a 0.9500 se procedió a la determinación de calcio en las muestras de papaya y el modelo PMFC.

Un espectrómetro Perkin Elmer® Optima 7000 DV (Waltham, MA, USA) de emisión óptico de plasma acoplado axialmente por inducción con nebulización neumática se usó para llevar a cabo las determinaciones. Se utilizó como el gas de la purga Argón (Ar) de alta-pureza (99.99%). Las condiciones operativas de ICP-OES fueron las siguientes: flujo de Ar (nebulizador) 0.8 L/min, potencia de operación 1300 W, flujo de Ar (enfriamiento) 0.5 L/min, flujo de Ar (plasma) 15 L/min, tipo de nebulizador neumático concéntrico, flujo de la muestra 1 mL/min. Los resultados se expresaron en mg Ca/ga + gss.

3.4.2. Contenido de humedad

El contenido de humedad (x_{wb}) fue determinado gravimétricamente en muestras de papaya y el modelo vegetal de acuerdo al método 20.013 (AOAC, 1990).

3.4.3. Contenido de sólidos solubles totales

Los sólidos solubles totales (TSS) se midieron en muestras de papaya y el modelo vegetal de acuerdo al método 932.12 (AOAC, 1990) usando un refractómetro manual (ICSA-OPTIC, REF113ATC).

3.4.4. pH

El pH fue medido en una muestra de 50 mL de la solución homogeneizada usando un potenciómetro digital (HI 2211-01, HANNA INSTRUMENTS®).

3.5. Secado convectivo

Las muestras de papaya y modelo PMFC con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se deshidrataron en un secador de bandejas (Pat. MX 304462 B, 2001) con una temperatura del aire de $70\text{ }^\circ\text{C}$, un flujo de aire de 1.5 m/s y una humedad relativa de $3 \pm 0.5\%$. Un sistema de E/S modular distribuido, FieldPoint (National Instrument) que incluye controladores para conectarse al software LabVIEW, se utiliza para controlar la temperatura del secador y para registrar las temperaturas, la humedad y el flujo de aire. La temperatura y la humedad relativa (RH) del aire se miden con un transmisor Vaisala® (serie HMT335, $-40 - 80\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2\text{ }^\circ\text{C}$, $0 - 90\% \pm 1\% \text{ RH}$). Las bandejas se pesan sobre un balance Ohaus Navigator® (6400 g de capacidad, 0.5 g de legibilidad). El flujo de aire se mide con un transmisor Dwyer (PFS 130, $0 - 20\text{ m/s} \pm 0.2\text{ m/s}$). Las cinéticas de secado fueron evaluadas para la temperatura y velocidad del aire considerada.

El contenido de humedad durante el tiempo de secado (**Ecuación 10**) y la rapidez de secado (**Ecuación 11**) se determinaron para las muestras con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$X = \frac{m_\theta - m_f}{m_f} \quad (10)$$

$$\text{DR} = \frac{dX}{dt} = \frac{X_{\theta+d\theta} - X_\theta}{dt} \quad (11)$$

Donde, X es el contenido de humedad (g a/g ss), m_θ es la masa de la muestra en el tiempo θ (g a + g ss), y m_f es la masa de la muestra al final del secado (g ss). DR es la rapidez de secado (g a/g ss*min), $X_{(\theta + d\theta)}$ es el contenido de humedad (g a/g ss) en el momento $\theta + d\theta$, X_θ es el contenido de humedad (g a/g ss) en el momento θ , y t es el tiempo de secado (min).

La difusividad efectiva de la humedad en las muestras del tejido de papaya y el modelo vegetal se determinaron mediante la siguiente ecuación.

$$\ln \text{MR} = \ln \left(\frac{8^3}{\pi^6} \right) - \left(\frac{3\pi^2 D_{\text{eff}} t}{4L^2} \right) \quad (3)$$

Donde, D_{eff} es la difusividad efectiva de humedad ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), L es el espesor del cubo (m) y t es el tiempo de secado.

3.6. Parámetros físicos de textura

Las muestras control de papaya y el modelo PMFC, pretratadas y secadas convectivamente se sometieron a un análisis de los parámetros físicos de textura. Los parámetros físicos como: dureza, cohesividad, adhesión, elasticidad, gomosidad y masticabilidad fueron calculados mediante graficas de doble compresión (Civille & Szczesniak, 1973; Szczesniak, 2002). Los parámetros se determinaron con un analizador de textura TA1 (Lloyd Instruments AMETEK™). Este equipo fue equipado con una celda de carga de 500 N y una sonda cilíndrica de 40 mm de diámetro. La sonda comprimió la muestra recorriendo una distancia del 70% de su altura y la velocidad de compresión fijada antes, durante y después de la prueba fue de 1 mm/s.

3.7. Análisis de la microestructura mediante SEM-HR

La microestructura de muestras de papaya y el modelo PMFC se analizaron mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (SEM-HR). Muestras (5 x 5 x 5 mm/lado) se cortaron de la superficie y del interior de los cubos frescos, pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y cubos secos con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Las muestras se depositaron en microtubos de 2 mL que contenían glutaraldehído al 2.5% en solución buffer de fosfato 0.1 mol/L (pH 7.2) seguido de incubación durante 24 horas a temperatura ambiente. Las muestras se enjuagaron tres veces con el mismo buffer durante 20 minutos cada lavado y posteriormente se posfijaron con tetróxido de osmio al 1% v/v en solución buffer de fosfato 0.1 mol/L (pH 7.2) durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se deshidrataron en series ascendentes de

etanol (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100%) durante 20 minutos cada una. Para completar la deshidratación, se sumergieron dos veces en etanol absoluto durante 20 minutos cada uno. Después, las muestras se secaron hasta el punto crítico sumergiendo las muestras en dióxido de carbono líquido en un secador de punto crítico Sandry-780 (Rockville, Maryland, EE. UU.) a 1200 psi y 31 °C. Las muestras secas se colocaron en porta muestras, fijadas con una solución de plata y se recubrieron con oro a 5 mA y 1.5 kV usando un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica (Ion Sputter JFC-1100, Tokio, Japón) durante 5 min. Las observaciones se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-7100F (Tokio, Japón) a 5 kV.

3.7.1. Análisis elemental mediante SEM-EDS

El análisis de los elementos contenidos en el tejido de papaya Maradol y PMFC se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía basada en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS). A partir de las muestras recubiertas con oro a 5 mA y 1.5 kV (**sección 3.7**) se identificaron las muestras control y las pretratadas con calcio, el análisis elemental EDS se midió en regiones puntuales de las micrografías (L=0, 1, 2 y 3 mm de espesor) en papaya (L=0, 1, 2, 3, 4 y 5 mm de espesor) en PMFC, considerando toda el área SEM seleccionada de las mismas figuras.

3.8. Diseño experimental

La **Tabla 1** muestra los tratamientos aplicados a muestras de papaya Maradol y el modelo PMFC. El efecto de cada tratamiento sobre las variables respuesta fue comparado en muestras de papaya con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y relacionado a las muestras del modelo PMFC. Las

variables respuesta en cada tratamiento se determinaron por triplicado con una repetición para cada tratamiento aplicado.

Tabla 1. Diseño de experimentos para muestras de papaya Maradol y modelo PMFC.

Muestras cubicas	Inmersión en solución de Ca(OH)₂	Secado convectivo
Papaya Maradol	N/A	70 °C, 1.5 m/s y RH=3±0.05%
Papaya Maradol	1.5 g Ca(OH) ₂ /100 mL H ₂ O a 25 °C por 3 h	70 °C, 1.5 m/s y RH=3±0.05%
Papaya Maradol	Hasta alcanzar el equilibrio	N/A
Modelo PMFC	1.5 g Ca(OH) ₂ /100 mL H ₂ O a 25 °C por 3 h	70 °C, 1.5 m/s y RH=3±0.05%
Modelo PMFC	Hasta alcanzar el equilibrio	N/A

N/A= El tratamiento no se aplicó a la muestra.

3.9. Análisis de datos

Los datos obtenidos de los análisis fisicoquímicos se reportaron como valores medios \pm desviación estándar. Los datos se analizaron estadísticamente mediante una comparación múltiple entre muestras de papaya con y sin pretratamientos de Ca(OH)₂ y el modelo PMFC pretratado con Ca(OH)₂. Las diferencias entre los valores medios de los parámetros físicos de textura se evaluaron con la prueba de Tukey ($p \leq 0.05$) usando el software NCSS 9 (NCSS Statistical Software, Kaysville, Utha, USA).

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y

DISCUSIONES

4.1. Propiedades fisicoquímicas de papaya y modelo PMFC

4.1.1. Efecto del pretratamiento en el contenido de Ca

La **Figura 8** muestra la variación del contenido de calcio (Ca) en cubos de papaya pretratados durante 180 minutos. El contenido de Ca de las muestras control fue de 40.31 ± 4.65 mg Ca/ga + gss y al final del pretratamiento fue de 368.36 ± 20.80 mg Ca/ga + gss. Esto significa

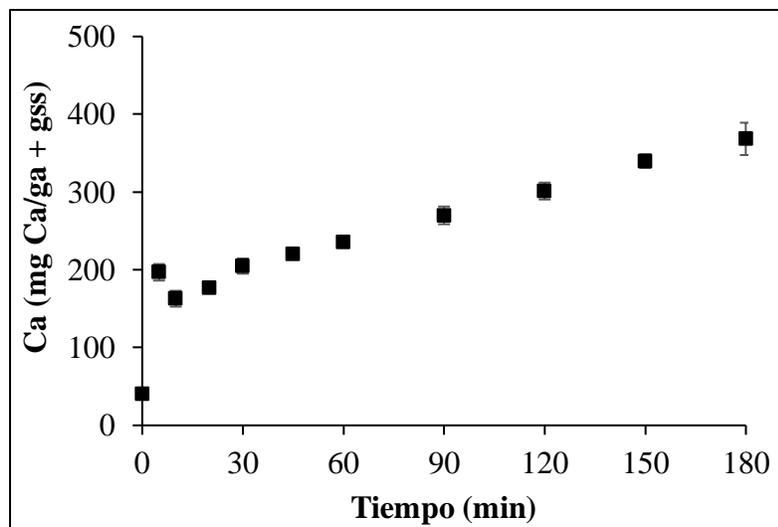


Figura 8. Contenido de Ca en cubos de papaya durante 180 minutos de pretratamiento.

que el pretratamiento con la solución de hidróxido de calcio incrementa aproximadamente 9 veces el contenido de calcio inicial en muestras de papaya. Durante los primeros 5 minutos se observó un incremento atípico en el contenido de Ca, el cual disminuyó a los 10 min. Esta variación se debió al

desprendimiento de tejido vegetal dentro de la solución de Ca por efecto del corte en la estructura celular al momento de obtener las geometrías cúbicas.

El efecto del pretratamiento en el contenido de Ca de la muestra PMFC pretratada se observa en la **Figura 9**. El contenido de Ca incrementó en el modelo PMFC pretratado hasta 481.82 ± 21.72 mg Ca/ga + g ss con respecto a muestras control con 68.68 ± 9.65 mg Ca/ga + gss. Es decir, las muestras PMFC incrementaron aproximadamente 7 veces el contenido de Ca. El contenido de calcio final en muestras de papaya y PMFC mostró una mayor ganancia de calcio en papaya con respecto al contenido inicial de las muestras, lo que podría atribuirse a la diferencia que existe entre las microestructuras de las muestras.

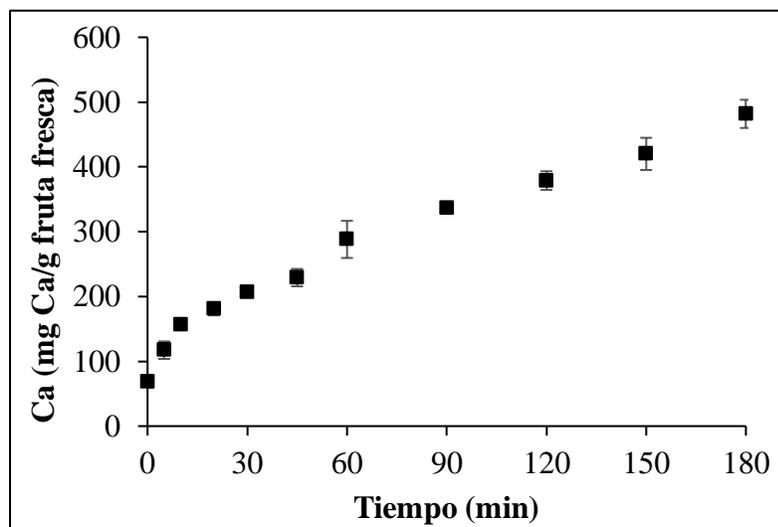


Figura 9. Contenido de Ca en cubos de modelo PMFC durante 180 minutos de pretratamiento.

El pretratamiento con solución de hidróxido de calcio puede ser usado para incrementar el contenido de Ca en muestras de papaya durante el procesamiento mínimo y en el modelo PMFC como un índice de la interacción entre Ca^{2+} y los componentes de la pared celular de tejidos vegetales.

El incremento del contenido de Ca en las muestras de papaya obtenido a temperatura ambiente y presión atmosférica fue similar al obtenido en muestras de manzana con lactato de calcio y al vacío reportadas por [Assis et al. \(2019\)](#), por lo que la aplicación del hidróxido podría representar una ventaja en cuanto al ahorro energético en la generación de vacío.

4.1.2. Efecto del pretratamiento en la cinética de Ca

La **Figura 10** muestra la cinética de Ca en muestras de papaya pretratadas con solución de hidróxido de calcio. El pretratamiento de Ca

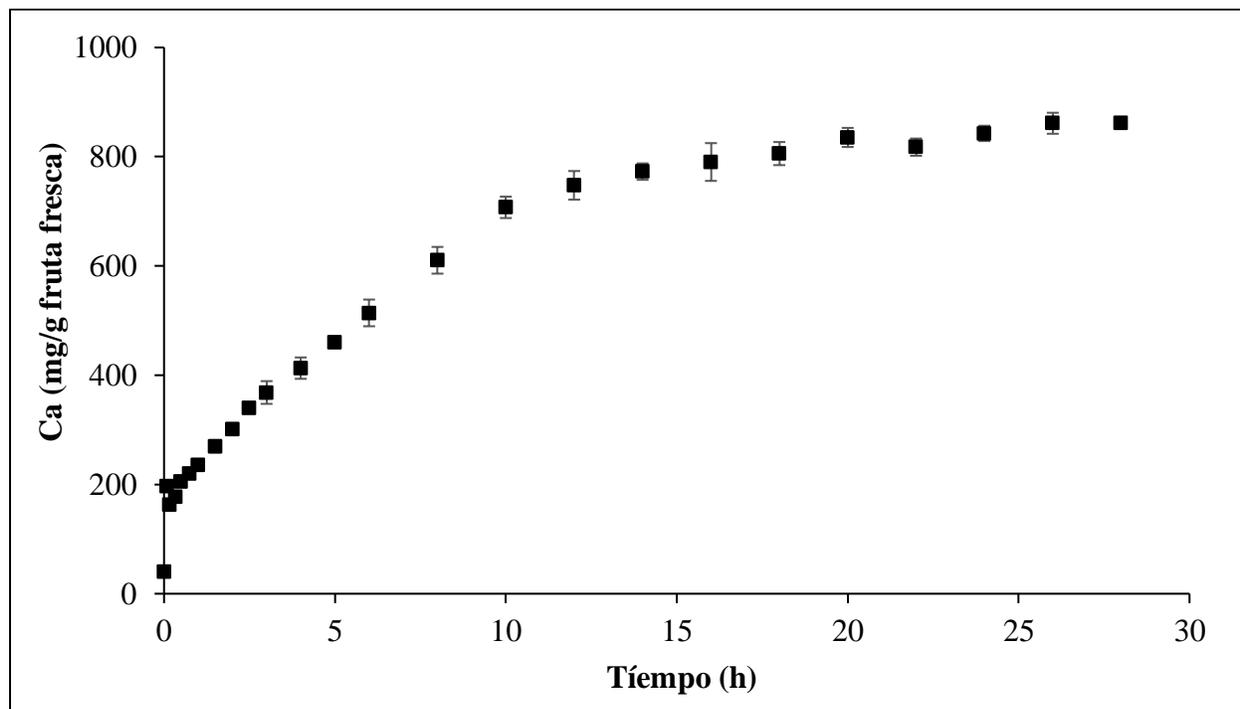


Figura 10. Cinética de calcio en muestras de papaya pretratadas hasta alcanzar el equilibrio.

La **Figura 11** muestra la cinética de Ca en muestras de papaya pretratadas con solución de hidróxido de calcio

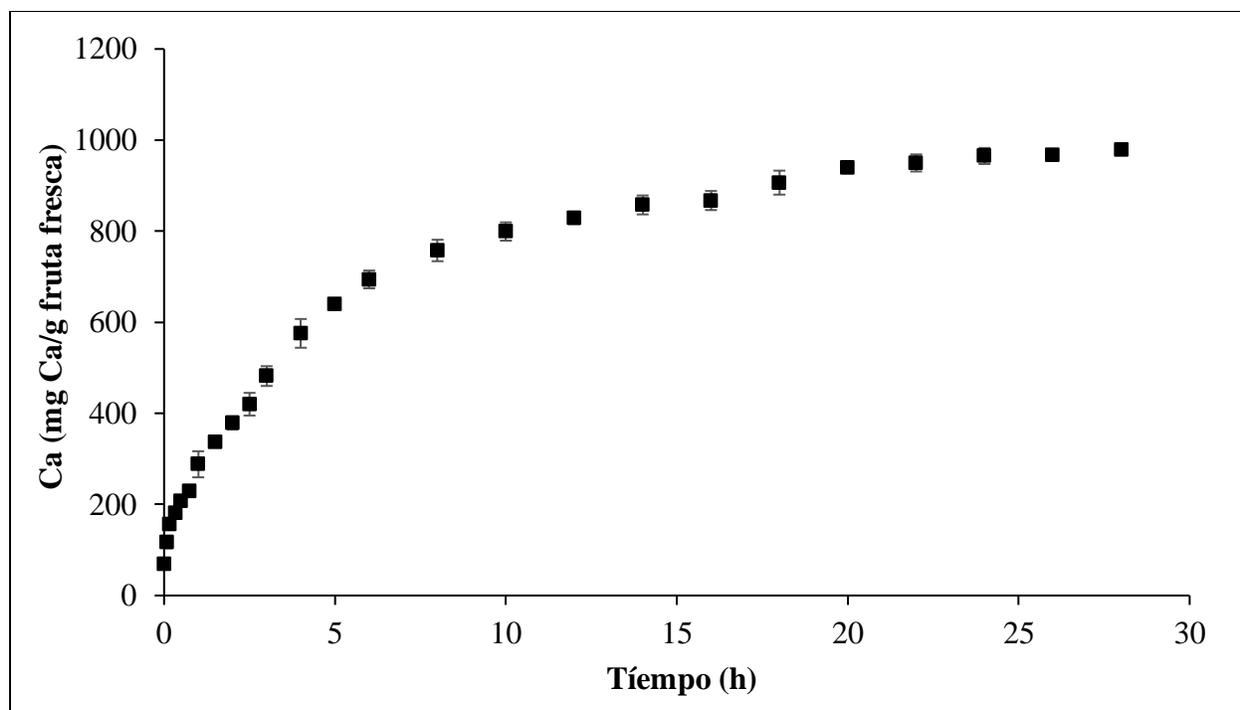


Figura 11. Cinética de calcio en modelo PMFC pretratados hasta alcanzar el equilibrio.

4.1.3. Variación del contenido de humedad

La **Tabla 2** muestra el contenido de humedad en muestras de papaya y modelo PMFC. El contenido de humedad fue mayor en las zonas reestructuradas de las muestras (microestructuras cálcicas) durante el pretratamiento de Ca comparado con las muestras sin pretratamiento y la zona interior donde no se llevó a cabo la reestructuración. En general, la inmersión en la solución de calcio incrementó el contenido de agua del tejido de papaya y del modelo PMFC. De acuerdo con [O'Sullivan & O'Mahony \(2016\)](#) los hidrocoloides como la pectina en ambientes acuosos se hinchan debido a la absorción de agua, aumentando su volumen hidrodinámico.

Tabla 2. Contenido de humedad de muestras de papaya y modelo PMFC con y sin pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el secado.

Contenido de humedad, X_{bh} (%)					
Muestras	No pretratada (exterior)	No pretratada (interior)	Pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$		Secada por convección
			Estructura cálcica (exterior)	Estructura cálcica + interior	
Papaya	89.2 ± 0.85	89.2 ± 0.36	N/A	N/A	14.2 ± 1.23
Papaya	89.2 ± 0.85	89.2 ± 0.36	92.0 ± 0.29	91.1 ± 0.04	15.2 ± 1.51
Modelo PMFC	93.3 ± 0.03	93.2 ± 0.02	94.1 ± 0.03	93.6 ± 0.05	15.1 ± 1.18

N/A= El tratamiento no se aplicó a la muestra.

Con respecto al efecto del calcio, este puede regular el flujo de agua a través de la modificación de la actividad de las acuaporinas y las propiedades de la pared celular que afectan la permeabilidad de la pared celular al agua (Gilliham et al., 2011). La infusión de tejidos de mango en Ca-PME no altera la estructura celular pero si aumenta el área relativa (estudio de relaxometría de NMR) de las vacuolas debido a la absorción de agua durante la infusión (Kirtil et al., 2014).

4.1.4. Efecto sobre los sólidos solubles totales

La **Figura 12** muestra el contenido de sólidos solubles totales (TSS) en el tejido de papaya y el modelo vegetal (PMFC). En ambas muestras la degradación de TSS se debió al efecto alcalino del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En el tejido de papaya, la disminución fue del 40% y en el modelo vegetal fue del 80%, aproximadamente. Esto indica que la mayor degradación en el modelo fue por la disponibilidad de la pectina que no está entrelazada en una estructura organizada como lo es la pared celular del tejido de papaya.

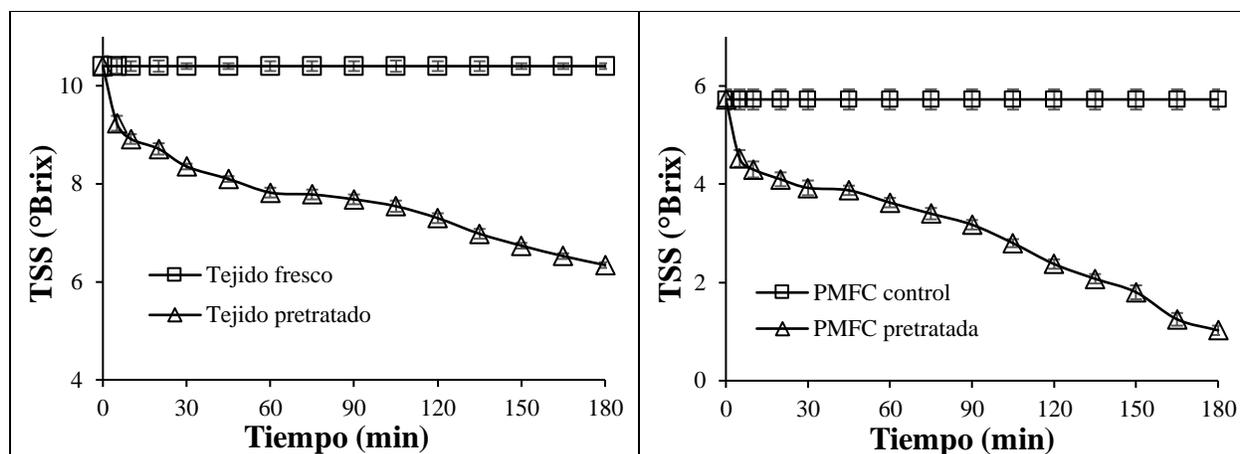


Figura 12. Solidos solubles totales en tejido de papaya y el modelo vegetal durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.1.5. Cambio en los valores de pH

La Figura 13 muestra los valores de pH en el tejido de papaya y el modelo vegetal (PMFC). El incremento en unidades del pH fue mayor en el modelo (2.24 ± 0.03 a 9.55 ± 0.09) comparado con el tejido vegetal (5.52 ± 0.15 a 10.95 ± 0.01).

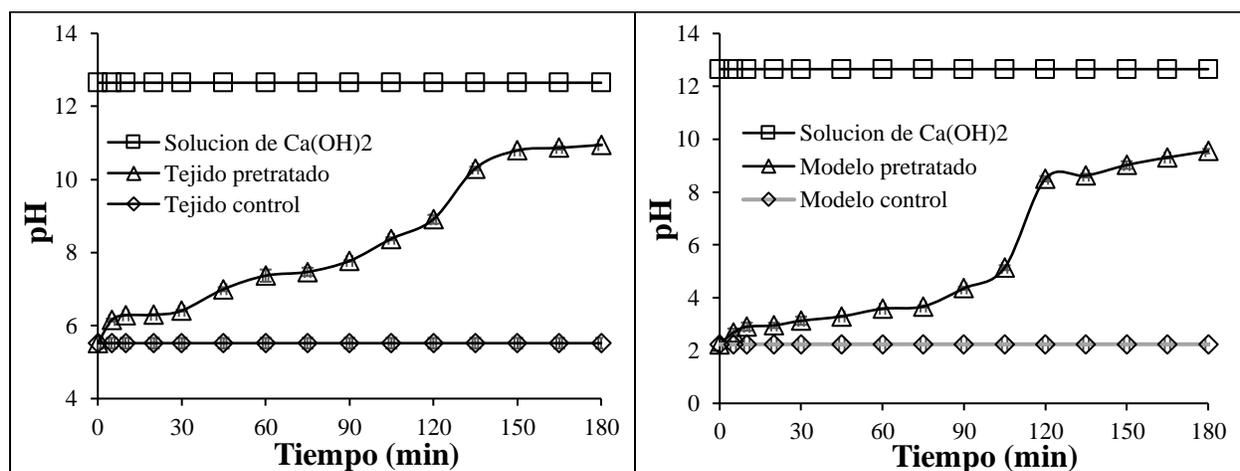


Figura 13. pH en tejido de papaya y el modelo vegetal durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Las interacciones no solo están controladas por la concentración de iones de calcio, sino que también están fuertemente influenciadas por el pH. El incremento del pH provoca una

reactividad extrema con las biomoléculas debido a que los iones hidroxilo $[\text{OH}^-]$ son radicales libres altamente reactivos. Esta reactividad es indiscriminada, por lo que este radical libre rara vez se difunde fuera de los sitios de generación (Dausage, Dhirawani, Marya, Dhirawani, & Kumar, 2017). Nap & Szleifer (2018) mencionan que, con el aumento del pH, el monómero ácido se desprotona, lo que resulta en repulsiones electrostáticas entre las cargas similares en la capa de interacción de los polímeros. Al protonar el monómero, el equilibrio ácido-base se desplaza al estado sin carga: de esta manera, la cantidad total de carga y las repulsiones electrostáticas están disminuyendo al mismo tiempo que los Ca^{2+} interactúan y forman puentes de Ca (Nap & Szleifer, 2018). Por otra parte, Einhorn-Stoll, Kastner, Urbisch, Kroh, & Drusch (2019) mencionan que si una pectina es tratada a pH alto, ocurre una desmetoxilación alcalina, lo que conduce a diferencias considerables en la composición de pectina y las propiedades del material. Es decir, un pH superior a 6 promueve la desmetoxilación (saponificación) y la β -eliminación (Einhorn-Stoll et al., 2019) mientras que los cationes apoyan la degradación mediante la β -eliminación pero no tienen ningún efecto sobre la hidrólisis de la estructura de polisacáridos (especialmente pectina). De manera similar, Yang et al. (2018) mencionan que un incremento en el pH (hasta 8.5), los enlaces cruzados entre Ca^{2+} -pectina en la formación de geles incrementan debido a reacciones de β -eliminación.

4.2. Efecto del pretratamiento de Ca en las cinéticas de secado

4.2.1. Pérdida de humedad

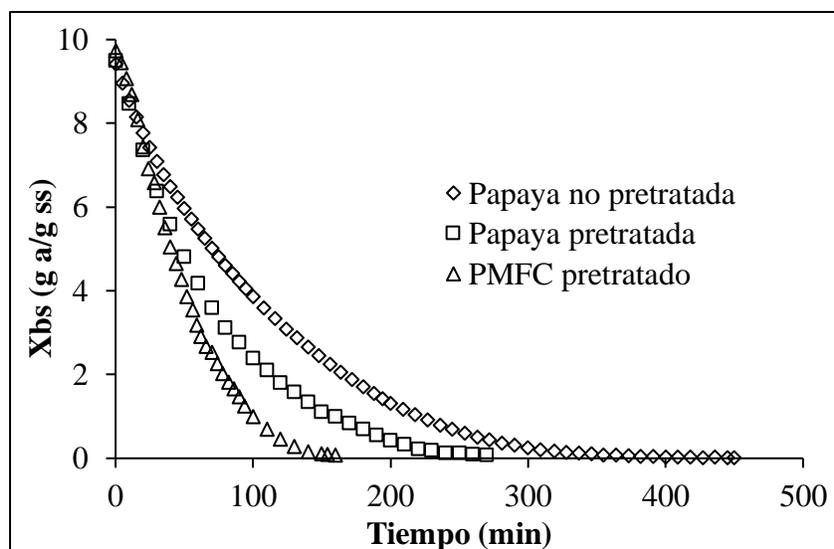


Figura 14. Cinéticas de secado de papaya Maradol y una muestra artificial sometidas a 70 °C y 1.5 m/s. PF= papaya fresca, PCa= papaya pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ACa= muestra artificial pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El secado de cubos de papaya y el modelo vegetal (PMFC) pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se analizó a través de la pérdida de humedad en función del tiempo. La **Figura 14** muestra las cinéticas de pérdida de humedad a temperatura y aire de secado de 70 °C y 1.5 m/s,

respectivamente. Las cinéticas indican que el tiempo de secado de los cubos papaya no pretratados fue de 450 minutos, donde se redujo el contenido de humedad de $89.8 \pm 1.04\%$ hasta $14.2 \pm 1.23\%$ (**Anexo 3**). En los cubos de papaya pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se disminuyó el contenido de humedad de $89.8 \pm 1.04\%$ a $15.2 \pm 1.51\%$ en un tiempo de secado de 270 minutos (**Anexo 4**), lo que indica que la interacción Ca^{2+} -pectina favoreció la rápida eliminación de agua del tejido vegetal. Esta disminución del tiempo de secado en el tejido pretratado representa un 40 % menos que los no pretratados. En este mismo sentido, PMFC pretratado también disminuyó su contenido de humedad de $90.7 \pm 0.06\%$ a $15.1 \pm 1.18\%$ durante un tiempo de secado de 160 minutos. Este menor tiempo de secado de PMFC pretratado representa un 65% menos comparado con el tiempo de secado de tejido sin pretratamiento y un 40% menos comparado con el tiempo de secado del tejido pretratado. La disminución del tiempo de secado de la papaya pretratada se debió a la

interacción Ca^{2+} -pectinas que modifican la estructura de la pared celular permitiendo la difusión del agua hacia el exterior de las células. La disminución del contenido de humedad en PMFC pretratado en menor tiempo se debió posiblemente a la formación de estructuras cálcicas sin compartimientos, diferentes a la organización de la estructura del tejido de papaya. Esto es, las estructuras cálcicas formadas en PMFC carecen de pared celular y membrana plasmática como opositores a la pérdida de humedad, a lo que posiblemente la hace una estructura más porosa que el tejido de papaya y por consiguiente la eliminación de agua fue más rápida.

4.2.2. Rapidez de secado

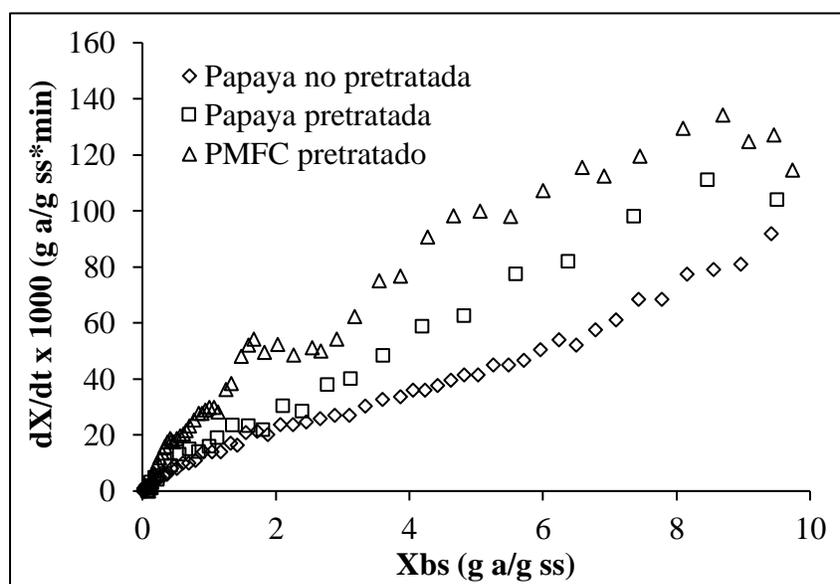


Figura 15. Rapidez de secado de papaya Maradol y la muestra artificial sometidas a 70 °C y 1.5 m/s. PF= papaya fresca, PSCa= papaya seca pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y ASCa= muestra artificial seca pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La **Figura 15** muestra la rapidez de secado a una temperatura y aire de secado de 70 °C y 1.5 m/s, respectivamente. La rapidez de secado fue determinada básicamente por la estructura de las muestras. El tejido de papaya y el modelo vegetal no mostraron un periodo constante de secado al inicio

del proceso, pero si un periodo mínimo de calentamiento (antes de alcanzar 8 g a/g ss) excepto el tejido no pretratado en donde la eliminación de agua fue más rápida. Durante la pérdida de humedad de 8 a 0 g a/g ss, los valores más altos de rapidez de secado se obtuvieron para muestras

PMFC seguido del tejido pretratado y por último para el tejido no pretratado (de acuerdo con su pendiente). Las variaciones en la dX/dt de PMFC se atribuyeron a que la estructura de calcio se seca rápidamente y el flujo de agua del interior semisólido (no estructurado) hidrata con la misma rapidez esta región causando periodos constantes mínimos.

4.2.3. Variación de la temperatura interna y en la superficie

La **Figura 16** muestra la temperatura interna y externa durante el secado del tejido de papaya no pretratado. El calentamiento de la superficie fue mayor ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) que el interior ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante los primeros 50 min de secado, debido al contacto directo con el medio convectivo y la

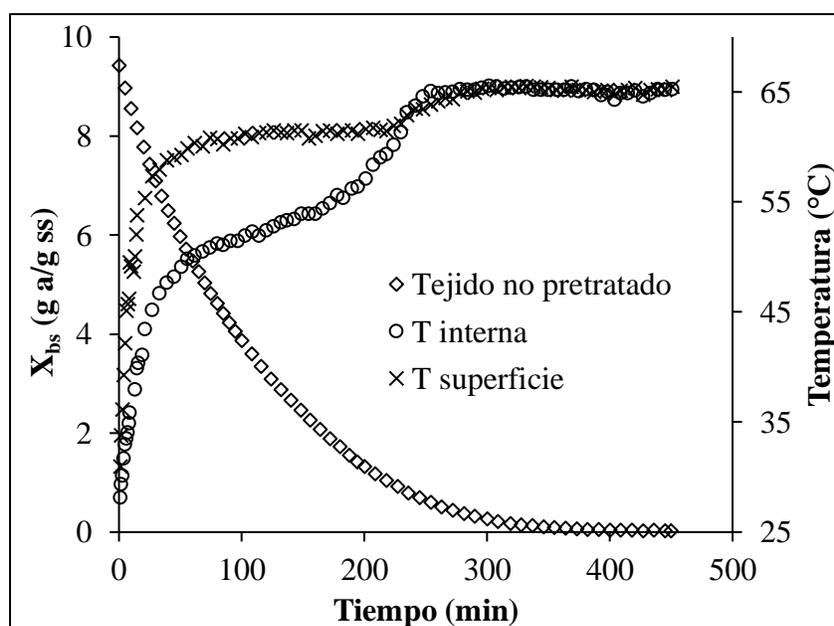


Figura 16. Temperatura interna y de la superficie del tejido de papaya no pretratado secado a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1.5 m/s .

eliminación del agua de la superficie libre. Después de los 50 min la temperatura permaneció constante debido a la migración de agua del interior por el calentamiento progresivo hasta los 230 min. Después de este tiempo la cantidad de humedad en el tejido comienza a disminuir

$X < X_{cr}$ y tanto la superficie como el interior alcanzan la temperatura máxima de secado.

La **Figura 17** muestra la temperatura interna y externa durante el secado de papaya pretratada. Las muestras pretratadas perdieron humedad rápidamente de la superficie libre incrementando su temperatura inicial. El gradiente de humedad formado con el interior provocó la

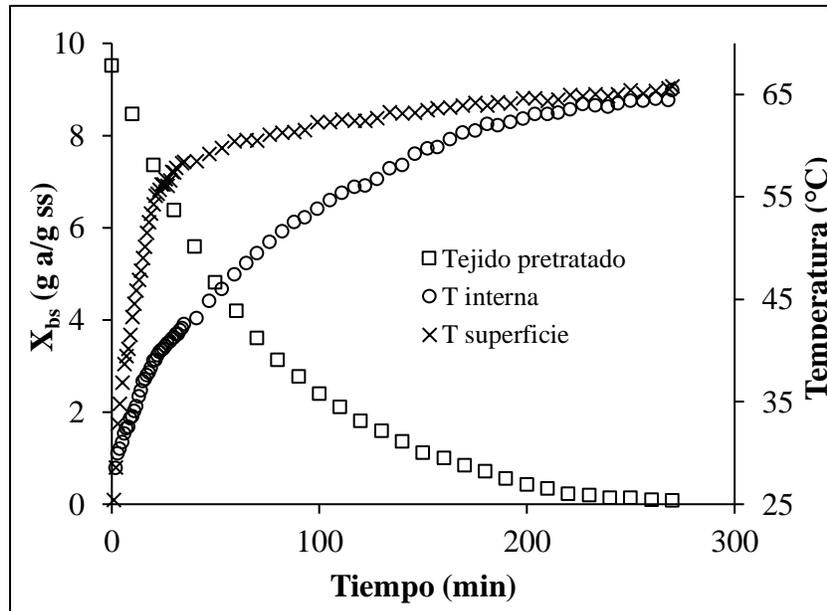


Figura 17. Temperatura interna y de la superficie del tejido de papaya pretratado y seco a 70 C y 1.5 m/s.

migración de agua hacia la superficie de forma gradual, evitando la saturación de agua y el enfriamiento de la superficie. Para $X < X_{cr}$ la superficie del sólido no se encuentra saturada y la rapidez de secado disminuye con la disminución del contenido de

humedad y el incremento en la temperatura.

La relación entre la temperatura del tejido de papaya y el contenido de humedad se muestran en la **Figura 18**. El calentamiento del interior de del tejido de papaya incremento de manera similar, ocasionando una saturación de humedad en la superficie. Esta saturación provocó una temperatura casi constante en la superficie, desde 7 a 1 g a /g ss). En el tejido pretratado la temperatura interna incrementó de forma lineal, el gradiente de temperatura alcanzado fue mayor comparado con las muestras no pretratadas.

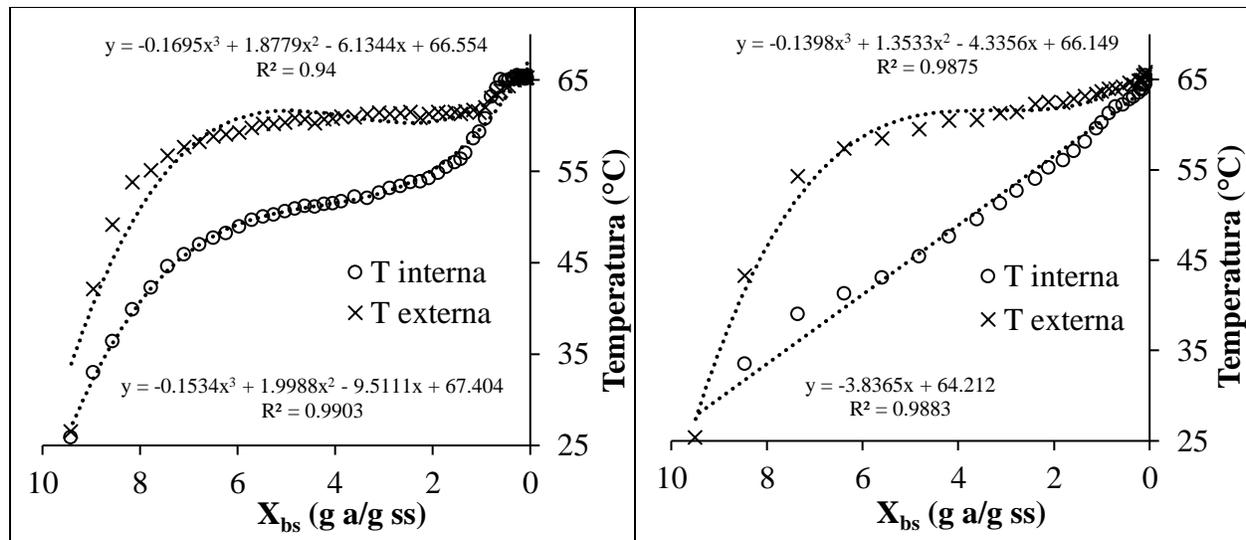


Figura 18. Relación del contenido de humedad y la temperatura interna y de la superficie. (a) Tejido de papaya no pretratado y (b) Tejido de papaya pretratado.

La **Figura 19** muestra la temperatura interna y externa durante el secado del modelo (PMFC) pretratado. El incremento de la temperatura en la superficie sucedió en los primeros 20

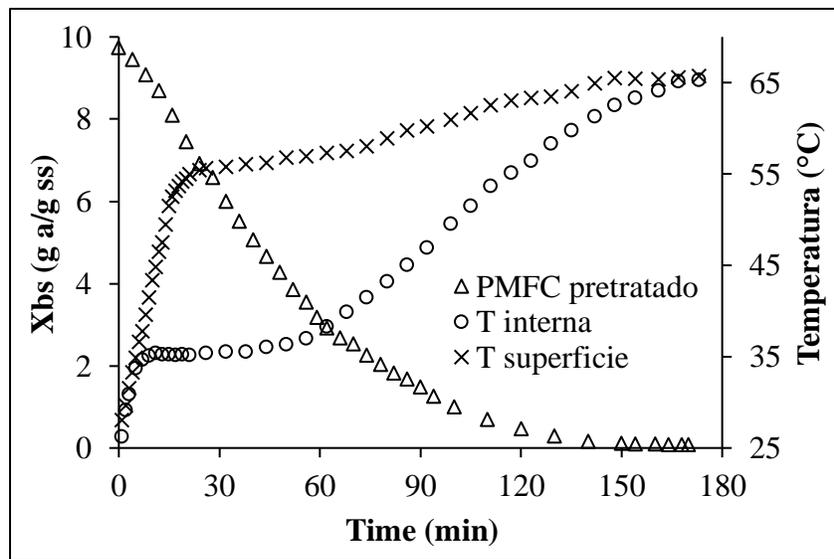


Figura 19. Temperatura interna y de la superficie del modelo vegetal pretratado y secado a 70 °C y 1.5 m/s.

min del secado alcanzando un valor de 55 °C, esto significa que la eliminación del agua de la superficie libre se eliminó rápidamente. Posteriormente, la migración del agua del centro (parte semisólida) saturó la superficie provocando un enfriamiento y un incremento menor en la

temperatura, de 55 a 60 °C.

La **Figura 20** muestra la relación entre la temperatura del modelo vegetal (PMFC) y el contenido de humedad. En las muestras PMFC, el mayor gradiente de temperatura fue observado de 8 a 4 g a/g ss. En este rango de humedad, el valor casi constante de la temperatura interna indica

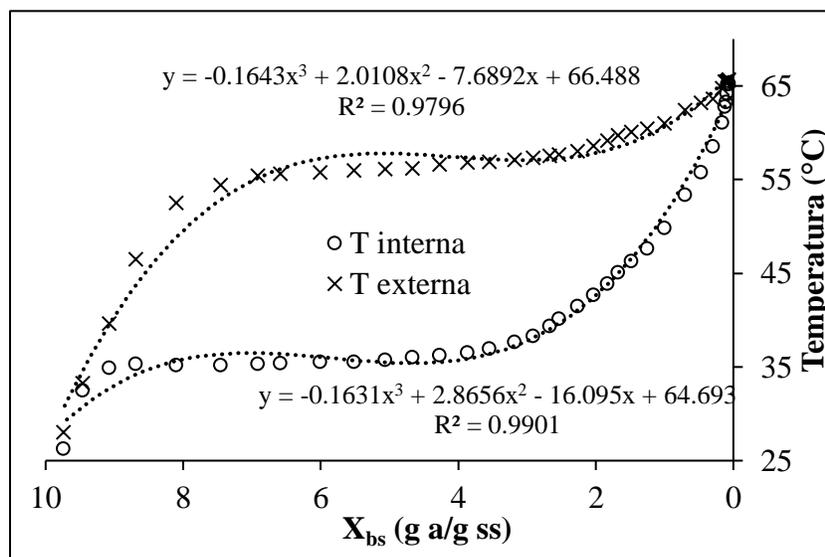


Figura 20. Relación del contenido de humedad y la temperatura interna y de la superficie del modelo vegetal pretratado.

que la muestra semisólida no estructurada evita el calentamiento interno, pero debido a que el agua superficie es eliminada rápidamente, la difusión del interior también es rápida provocando una mayor pérdida de humedad en menor tiempo.

4.2.4. Coeficiente de difusión efectiva de humedad

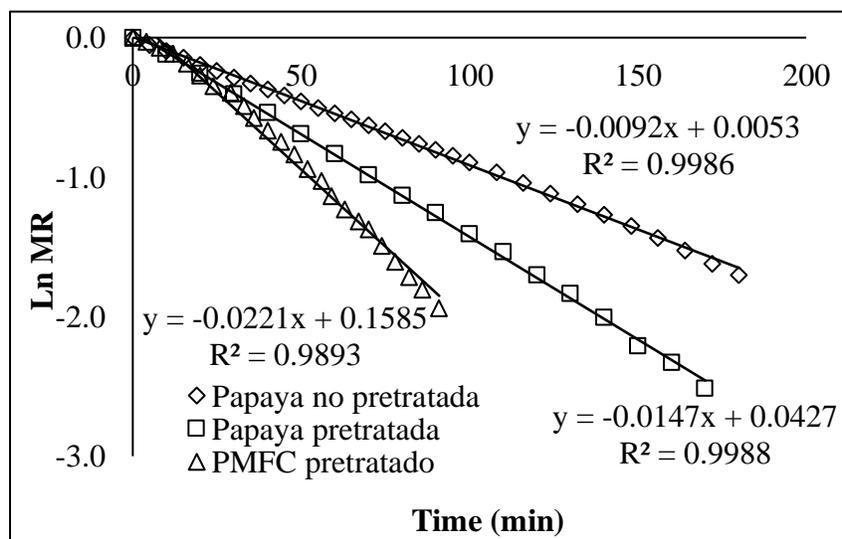


Figura 21. Ln de la relación de humedad en función del tiempo de secado a 70 °C y 1.5 m/s.

La relación entre el logaritmo natural del contenido de humedad en función del tiempo de secado se muestra en la **Figura 21**. El tejido de papaya y el modelo vegetal tuvieron una tendencia lineal superior a un $R^2=0.9890$ en todos los casos.

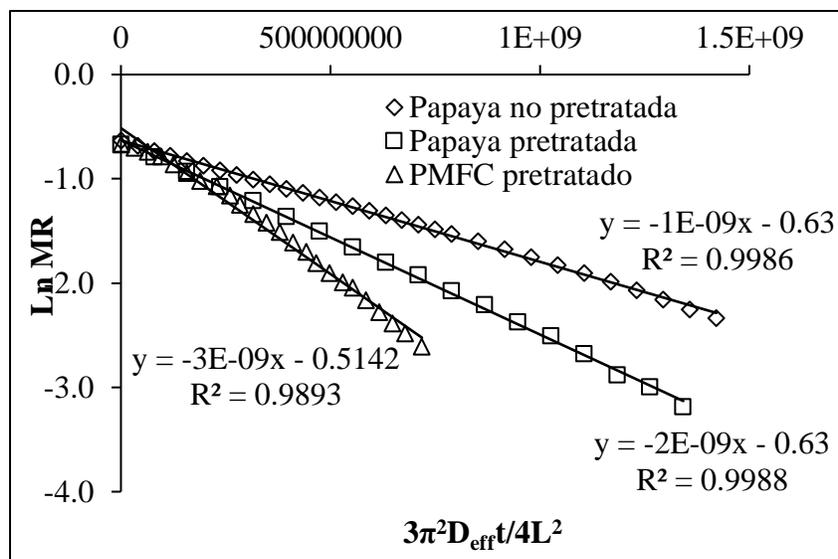


Figura 22. Difusividad efectiva en función del tiempo de secado a 70 °C y 1.5 m/s. F= papaya fresca, Ca-Pa= papaya seca pretratada con $Ca(OH)_2$ y Ca-PMFC= modelo seco pretratado con $Ca(OH)_2$.

La relación de humedad con respecto al tiempo permitió identificar que la pérdida de humedad es constante en menor tiempo para PMFC. La difusividad efectiva se determinó a partir de la pendiente de las curvas de la **Figura 22**. La difusividad de la humedad en

tejido de papaya fue diferente, un $D_{ef} = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ fue determinado para tejido no pretratado y un $D_{ef} = 1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ fue determinado para tejido pretratado, lo que indicó que el pretratamiento tuvo un efecto sobre la difusividad de la humedad del centro del tejido hacia la superficie. Para la pérdida de humedad en el tejido vegetal se consideró que la difusión de humedad es el fenómeno predominante más importante en la estructura cambiada por los Ca^{2+} por el cual se lleva a cabo la eliminación de agua en el tejido pretratado. Lo anterior puede sustentarse en que, para muestras de este tejido de papaya, secado a las mismas condiciones, la restructuración por Ca^{2+} incrementa los espacios extracelulares permitiendo una mayor difusión del agua hacia la superficie. Los Ca^{2+} cambiaron la estructura interna, este cambio permite analizar si además de la difusión de humedad, otro fenómeno posiblemente un cambio en la porosidad o la distribución del tamaño de poro incrementaron en muestras pretratadas con $Ca(OH)_2$, por lo que un análisis de las propiedades estructurales es requerido.

Los valores más altos de difusividad efectiva se obtuvieron para el PMFC pretratado, $D_{ef} = 2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, esto indicó que la porción sólida formada por la interacción de los Ca^{2+} con la pectina no impidió la difusión de la humedad hacia la superficie del material. Por lo tanto, las muestras se secaron en menor tiempo y la rapidez de secado fue mayor comparado con el tejido vegetal, la porción sólida podría no ser uniforme ni compacta, haciéndola una estructura porosa más fácil de secar.

El endurecimiento de la cascara modifica la conducción de calor y la migración de humedad (Sandoval-Torres, Tovilla-Morales, & Hernández-Bautista, 2017). La ralentización del proceso de secado son causados principalmente por la baja conductividad térmica y el endurecimiento de la carcasa de los materiales (Guiné, 2018). Inicialmente, el pretratamiento solo con Ca (Barragán-Iglesias et al., 2019) o en solución con sacarosa (Tappi et al., 2017) mejora la deshidratación del tejido durante la DO debido a la reestructuración de la microestructura causada por los Ca^{2+} . También, la combinación en serie de pretratamientos con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seguido de DO disminuye el tiempo de secado hasta un 37% y la rapidez de secado se incrementa en cubos de papaya (Barragán-Iglesias et al., 2019). El pretratamiento de escaldado con cloruro de calcio a cubos de papaya también reduce el tiempo de secado a 15 h comparado con 20 h de secado de muestras no pretratadas (Pandey, Verma, & Chahar, 2008). Cuando se aplicó el pretratamiento solo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en este trabajo, el tiempo de secado también disminuyó hasta un 40%. Por el contrario, el recubrimiento con pectina en rodajas de papaya no muestra diferencias en la cinética de secado con respecto al control (Canizares & Mauro, 2015). En este sentido, el recubrimiento con pectina y posteriormente con calcio (pectina-calcio) en rebanadas de papaya no disminuye el tiempo de secado a 70 °C con respecto al control (García, Caetano, de Souza Silva, & Mauro, 2014). Esto significa que los recubrimientos en papaya (pectina, pectina-calcio) actúan como una

barrera a la salida de agua durante el secado. Por otro lado, [Ahrne et al. \(2003\)](#) mencionan que el pretratamiento de escaldado con CaCl_2 previo al secado convectivo de manzanas y papas no muestra diferencias en las cinéticas de secado con respecto al control debido a que la gelatinización del almidón durante el escaldado, reduce la movilidad del agua. El secado por convección requiere de una temperatura superficial relativamente alta para acelerar la evaporación del agua libre de la superficie ([Xu et al., 2018](#)). El “case hardening” puede ser eliminado debido a la diferencia o gradiente de temperatura al igual que una mejor calidad ([Song, Li, & Raghavan, 2017](#)).

Los valores de D_{ef} en tejido de papaya y el modelo vegetal pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fueron más altos que los reportados para rebanadas de papaya y secados a la misma temperatura ([Canizares & Mauro, 2015](#)). La diferencia entre los valores de D_{ef} se debió al hecho de que la difusión de la humedad es el fenómeno predominante más importante en la estructura modificada por los Ca^{2+} a través del cual se llevó a cabo la eliminación del agua. [El-Aouar, Azoubel, & Murr \(2003\)](#) mencionan que la aplicación del pretratamiento osmótico produce cambios fisicoquímicos en cubos de papaya manifestando diferencias en la rapidez de secado en comparación con muestras frescas y la D_{ef} del agua calculada por el modelo difusional es del orden de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en muestras pretratadas. El pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mostró valores de la D_{ef} del agua mayores, aunque si del mismo orden de magnitud antes mencionado.

4.3. Efecto del pretratamiento de Ca sobre la textura

4.3.1. Efecto en los parámetros físicos de textura de papaya

El efecto del pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre la textura de papaya Maradol se observó mediante el cambio en los valores y el comportamiento gráfico de los parámetros físicos de textura. Estos cambios a nivel macroscópico demostraron que una fuente de calcio (Ca) con un valor de

pH alcalino puede provocar cambios en la textura de frutas y hortalizas, especialmente en papaya Maradol. La **Tabla 3** muestra los valores de los parámetros físicos de textura en muestras frescas, pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secas de papaya.

Tabla 3. Parámetros físicos de textura del tejido de papaya pretratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secado convectivamente.

Muestras	Dureza (N)	Cohesividad (adim.)	Adhesividad (N.mm)	Elasticidad (adim.)	Gomosidad (N)	Masticabilidad (N)
Tejido no pretratado	9.60 ± 1.08 ^a	0.02 ± 0.01 ^a	0.62 ± 0.10 ^b	0.31 ± 0.03 ^a	0.20 ± 0.02 ^a	0.06 ± 0.01 ^a
Tejido pretratado	26.8 ± 3.43 ^b	0.04 ± 0.01 ^b	1.00 ± 0.21 ^c	0.31 ± 0.02 ^a	0.92 ± 0.17 ^b	0.28 ± 0.04 ^b
Tejido seco pretratado	22.1 ± 2.99 ^b	0.34 ± 0.04 ^c	- 0.01 ± 0.03 ^a	0.77 ± 0.11 ^b	6.69 ± 0.73 ^c	5.25 ± 0.68 ^c

Letras diferentes indican diferencia significativa ($\alpha=0.05$).

Los cubos pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y los secados por convección tuvieron diferencias significativas ($\alpha=0.05$) entre los valores medios con respecto a los cubos frescos (control). La dureza aumentó en cubos pretratados y en cubos secos, lo que significa que, para ambas muestras, la fuerza aplicada para lograr una deformación será mayor, por lo tanto, requieren más energía durante la primera mordida en los cubos. El aumento de la dureza en muestras pretratadas y secas representa el doble del valor de papaya fresca, por lo que, la desintegración es viable para los consumidores. Por otro lado, tanto las muestras control como las pretratadas mantienen la frescura, pero en las muestras secas disminuyó considerablemente.

La cohesión aumento significativamente ($\alpha=0.05$) en muestras pretratadas y secas con respecto al control. En cubos pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secados por convección aumentó la fuerza de cohesión entre las paredes celulares adyacentes dentro del mismo parénquima de papaya debido a la adición de iones de calcio (Ca^{2+}). Los cubos pretratados y secos se deformaron más que el control antes de romperse, lo que significa que la resistencia de la estructura dentro de los cubos fue mayor. En los cubos secos las fuerzas de cohesión fueron las más elevadas, esto significa que

cuando aplicamos una fuerza a estos cubos, solo permiten pequeños desplazamientos de las paredes celulares (o moléculas) entre sí, cuando cesa la fuerza exterior, las fuerzas de cohesión vuelven a colocar las paredes celulares en su posición inicial.

Los cubos pretratados con Ca(OH)_2 y secados por convección mostraron diferencias significativas ($\alpha=0.05$) en los valores de adhesividad con respecto al control. La mayor área negativa después de la primera compresión se obtuvo en muestras secas, esto indica que la eliminación de agua provocó una superficie completamente seca y la fuerza de adhesión disminuyó al final de la primera compresión debido a la pérdida de pegajosidad de los cubos. Esto significa que se requiere menor trabajo para superar las fuerzas de atracción entre los cubos de papaya y las superficies con las que entran en contacto, como la lengua, los dientes y el paladar. Los cubos pretratados con Ca(OH)_2 requieren un mayor trabajo que el control y los secos, por lo que estos cubos con una superficie cálcica, con alta dureza y mayor adhesividad podrían necesitar mayor trabajo para digerirlos debido a la sequedad que caracteriza a la superficie.

Los valores más altos de elasticidad se obtuvieron en cubos secados por convección, mostrando diferencias significativas ($\alpha=0.05$) con respecto al control y pretratados con Ca(OH)_2 . La velocidad a la que los cubos secos vuelven a su condición no deformada fue mayor que los cubos control y los pretratados con Ca(OH)_2 . En el caso del control, la elasticidad se ve afectada por el alto contenido de humedad, lo que provoca un desmoronamiento del tejido y en los cubos pretratados con Ca(OH)_2 la elasticidad está limitada por la capa interna de parénquima a donde los Ca^{2+} aún no han llegado. Los alimentos mínimamente procesados con valores cercanos al valor promedio de la elasticidad pueden considerarse más fáciles de manejar, almacenar o envasar, sin afectar su condición no deformada.

La gomosidad fue diferente significativamente ($\alpha=0.05$) en muestras pretratadas con Ca(OH)_2 y secas con respecto al control. Los valores más altos de gomosidad se obtuvieron en cubos secos debido al aumento de la dureza y la fuerza de cohesión de las paredes celulares. Esto significa que la energía para desintegrar los cubos secos de papaya a un estado listo para tragar será mayor. Por otro lado, valores altos de gomosidad son aceptables, ya que se considera un atributo importante en productos de confitería. En muestras frescas (control) el valor de gomosidad fue el más bajo, este valor fue obtenido por la baja dureza del parénquima fresco y el alto contenido de humedad, además de que para frutas frescas la gomosidad es un atributo de valores bajos.

La masticabilidad de muestras pretratadas con Ca(OH)_2 y secadas por convección mostraron diferencias significativas ($\alpha=0.05$) con respecto al control. En ambas muestras, la masticabilidad aumentó en comparación con el control. La masticabilidad aumentó debido al incremento de la dureza, la cohesión y la elasticidad de los cubos pretratados con Ca(OH)_2 y los secados por convección. El valor más alto se obtuvo en cubos secados por convección debido a la formación de enlaces cruzados de los Ca^{2+} y los grupos carboxilos durante el pretratamiento con Ca(OH)_2 y la disminución en el contenido de humedad durante el secado. Esto significa que la energía requerida para masticar los cubos secos con los dientes a un estado listo para tragar será mayor. En los cubos pretratados con Ca(OH)_2 un mínimo incremento en la masticabilidad se debió solo a la formación de enlaces cruzados y aumento en la fuerza de cohesión.

El Ca aplicado al tejido de papaya incrementó los valores de textura, a diferencia de la deshidratación osmótica asistida por ultrasonido aplicado a ciruela osmodeshidratada en glucosa, ya que aumenta la suavidad y disminuye la dureza de acuerdo con lo reportado por [Rahaman et al. \(2019\)](#). También, un aumento en la crujibilidad de rodajas de manzana por inmersión en CaCl_2 (1-5%) fue observado por [Sham, Scaman, & Durance \(2001\)](#). [Jain, Chawla, Choudhary, & Jain \(2019\)](#)

mencionan que el calcio mantiene la estructura del tejido vegetal y los componentes de la pared celular evitando el ablandamiento o pérdida de la firmeza del material.

4.3.2. Comportamiento reológico y parámetros texturales de PMFC

El comportamiento reológico de PMFC semisólido se muestra en la **Figura 23**. El modelo PMFC presentó un comportamiento de flujo no newtoniano, con la curva de flujo ascendente que mostro valores de esfuerzo cortante más altos que la curva de flujo descendente. Esto indica que la viscosidad depende del tiempo (**Figura 24**), en este tipo de fluidos se forman coloides cuyas fuerzas repulsivas tienden a formar estructuras de tipo gel. Este tipo de fluidos tienen gran interacción entre las partículas suspendidas en su interior, formando una capa llamada “solvatación”. Están formados por dos fases, con una fase dispersa formada por sólidos y burbujas distribuidos en una fase continua. En estos fluidos, las fuerzas de Van der Waals y los puentes de hidrógeno, producen una atracción mutua entre partículas. También aparecen fuerzas de repulsión debidas a potenciales de la misma polaridad.

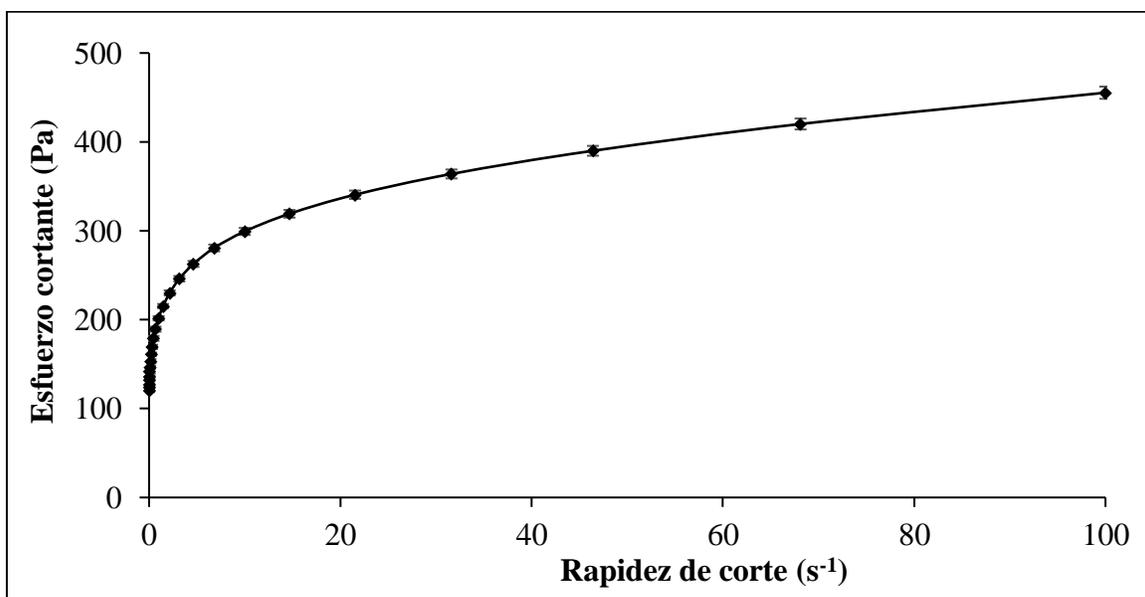


Figura 23. Curva de flujo del modelo PMFC semisólido a 25 °C.

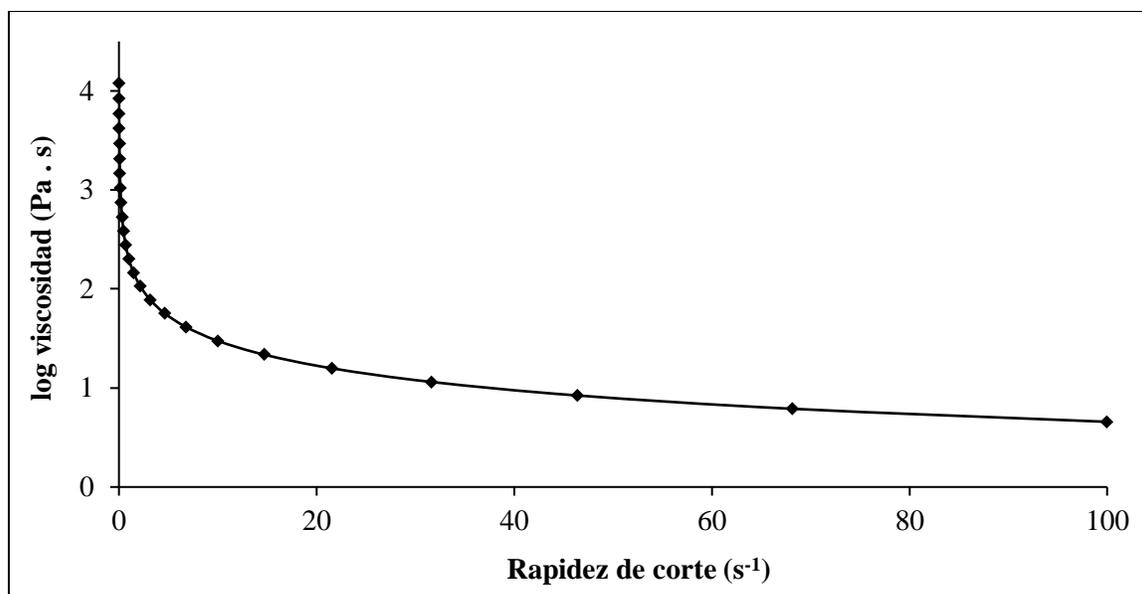


Figura 24. Curva de viscosidad del modelo PMFC semisólido a 25 °C.

El pretratamiento de calcio por 3 h cambió la apariencia semisólida de la muestra PMFC, adquiriendo una estructura sólida en la superficie por efecto de los Ca^{2+} , por lo que las muestras cúbicas se sometieron a la determinación de parámetros físicos de textura de manera similar a las muestras de papaya. El modelo PMFC mostró valores en los parámetros físicos de textura cuando fue pretratado con calcio y también cuando se secaron convectivamente, los resultados se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Parámetros físicos de textura de la muestra modelo pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secada convectivamente.

Muestras artificiales	Dureza (N)	Cohesividad (adim.)	Adhesividad (N.mm)	Elasticidad (adim.)	Gomosidad (N)	Masticabilidad (N)
PMFC semisólido	sv	sv	sv	sv	sv	sv
PMFC pretratado	8.36 ± 0.90^a	0.27 ± 0.03^b	-0.02 ± 0.04^a	0.53 ± 0.05^a	1.80 ± 0.15^a	1.01 ± 0.10^a
PMFC seco pretratado	122 ± 19.1^b	0.19 ± 0.02^a	1.03 ± 0.41^b	0.78 ± 0.06^b	22.4 ± 2.17^b	17.5 ± 1.51^b

sv= sin valor debido a su característica semisólida (caracterizada por prueba reológica).

Letras diferentes indican diferencia significativa ($\alpha=0.05$).

El modelo vegetal pretratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secadas por convección mostraron diferencias significativas ($\alpha=0.05$) entre sus valores medios de todos los parámetros físicos de textura. Inicialmente, la muestra formulada de pectina y microfibrillas de celulosa no mostró valores físicos de textura debido a su estado semisólido que impide una doble compresión. La importancia de utilizar PMFC fue para mostrar que los parámetros físicos de textura pueden ser determinados después de la aplicación del pretratamiento con calcio y el secado convectivo.

El pretratamiento con manifestó un valor en la dureza de PMFC a diferencia de la muestra semisólida (sin valor), este valor de dureza fue adquirido debido a la interacción Ca^{2+} -pectina presente en la muestra. Como era de esperarse, el secado convectivo incrementó dicho valor de dureza debido a la eliminación de agua y a la apariencia madrosa adquirida por PMFC. A diferencia de la PMFC semisólida, la pretratada requiere de una mayor fuerza para ser deformada y la secada por convección requerirá de al menos 122 N para provocar una deformación.

La fuerza de cohesión fue mayor en PMFC pretratadas comparadas con las secadas por convección. El valor mayor de cohesión está relacionado a un incremento en el volumen (20 % aprox.) de los cubos conforme los Ca^{2+} se difundían de la superficie hacía el centro y PMFC adquiriría un aspecto sólido. Esto significa que la atracción entre moléculas para mantener unidas las partículas en PMFC fue mayor manifestando un cambio físico y al mismo tiempo un incremento del volumen lo que incrementó la fuerza de atracción entre partículas adyacentes. Durante el secado se observó una disminución considerable del volumen (70% aprox.) lo que provocó una pérdida de la fuerza de cohesión de PMFC secadas.

La mayor área negativa después de la primera compresión se obtuvo en PMFC pretratadas, esto indica que la formación de estructuras cálcicas junto al incremento de volumen y cambio físico no influyeron sobre la adhesividad de PMFC. Estas muestras carecen de un aspecto de

pegajosidad con respecto a la sonda durante la prueba. Los cubos secados por convección requieren un mayor trabajo para poder ser separados de las superficies con las que entran en contacto. La eliminación de agua permitió un efecto mayor de adhesión atribuible principalmente a la pectina presente en la estructura.

La elasticidad fue afectada por el alto contenido de humedad, lo que provocó un desmoronamiento de PMFC. En estas muestras, la elasticidad está limitada por la cavidad circular interna formada de muestra semisólida a donde los Ca^{2+} aún no han interactuado (para el tiempo establecido) con los componentes del modelo y por lo tanto no existen aún estructuras cálcicas. Por el contrario, en muestras secas la elasticidad fue mayor, esto indica que la velocidad a la que las PMFC secas vuelven a su condición no deformada será mayor.

Los valores más altos de gomosidad y masticabilidad se obtuvieron en cubos secos debido al aumento considerable de la dureza, la fuerza de cohesión y la elasticidad de PMFC. Las estructuras cálcicas formadas y la ausencia de agua después del secado sugieren que la energía para desintegrar las PMFC secas será mayor. La remarcable diferencia tanto en la gomosidad como en la masticabilidad con respecto a muestras pretratadas podría indicar que los parámetros de las PMFC secas no son propias de valores de TPA en frutas y vegetales mínimamente procesadas, ya que después del secado se pudo observar que las PMFC adquirieron un aspecto maderoso/plastificante. Este aspecto es atribuido a la celulosa y la estructura los Ca^{2+} -pectina formada previamente en las muestras.

Los parámetros físicos de textura de cubos de papaya Maradol y el modelo vegetal se pueden cambiar con la aplicación de pretratamientos. El grado del cambio de estos parámetros dependerá de la naturaleza física y química de las muestras, los tratamientos aplicados, así como de las condiciones utilizadas durante los pretratamientos. En este mismo sentido, las características

de textura pueden no presentar una tendencia específica, en especial si se trata de muestras diferentes aun cuando se aplique el mismo tratamiento. La **Figura 23** muestra una comparación entre los cambios de los parámetros físicos de textura de los cubos de papaya Maradol y PMFC durante los tratamientos aplicados.

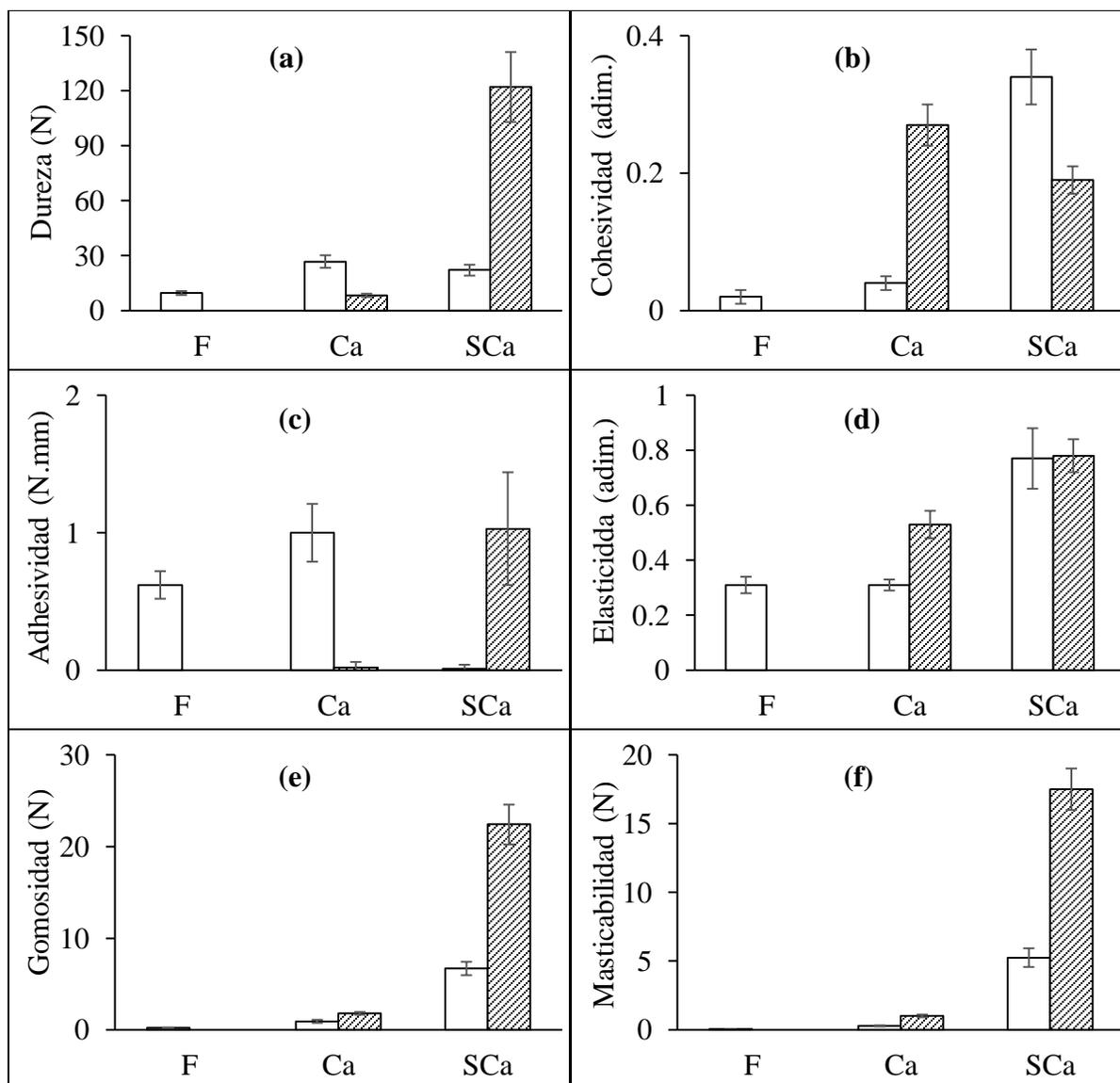


Figura 25. Parámetros físicos de textura del tejido vegetal (□) y la muestra modelo (▨) durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el secado convectivo. F= muestras frescas, Ca= muestras pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SCa= muestras secas pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La organización de la estructura celular en tejidos parenquimáticos vegetales y la presión de turgencia que se ejerce dentro de las células son determinantes cuando se comparan con muestras modelos con componentes similares a los de la pared celular. La formación de estructuras cálcicas provocó una tendencia ascendente en la dureza de ambas muestras (**Fig. 23a**). La cohesividad incremento en muestras de papaya, pero disminuyó en PMFC que la fuerza de cohesión depende de la organización estructural y el contenido de humedad del material (**Fig. 23b**). La adhesividad incrementó en el tejido de papaya por influencia de la reestructuración, sin embargo, en muestras artificiales no se observó una tendencia clara (**Fig. 23c**). La elasticidad incrementó en muestras modelo y en tejido de papaya solo aumentó cuando se eliminó el agua de las células (**Fig. 23d**). La formación de estructuras cálcicas también provocó una tendencia ascendente en la gomosidad y la masticabilidad de ambas muestras (**Fig. 23e y 23f**) debido al incremento en la dureza, la cohesión y la elasticidad.

4.3.3. Variación grafica durante la doble compresión

La **Figura 24** muestra el comportamiento grafico del tejido de papaya no pretratada. La representación gráfica de los parámetros de textura mostró que la respuesta a la compresión de los cubos fue diferente el tejido fresco, pretratado y secos pretratados debido a los efectos del pretratamiento y secado del tejido de la fruta. En el tejido frescos se demostró que la resistencia máxima a la compresión se presentó durante los primeros milímetros de desplazamiento de la sonda durante la prueba, es decir, mostraron resistencia a la deformación hasta los primeros 3 mm del desplazamiento vertical de la sonda, después de esta distancia, los cubos presentaron un desmoronamiento del tejido debido al elevado contenido de agua, registrando variaciones en los

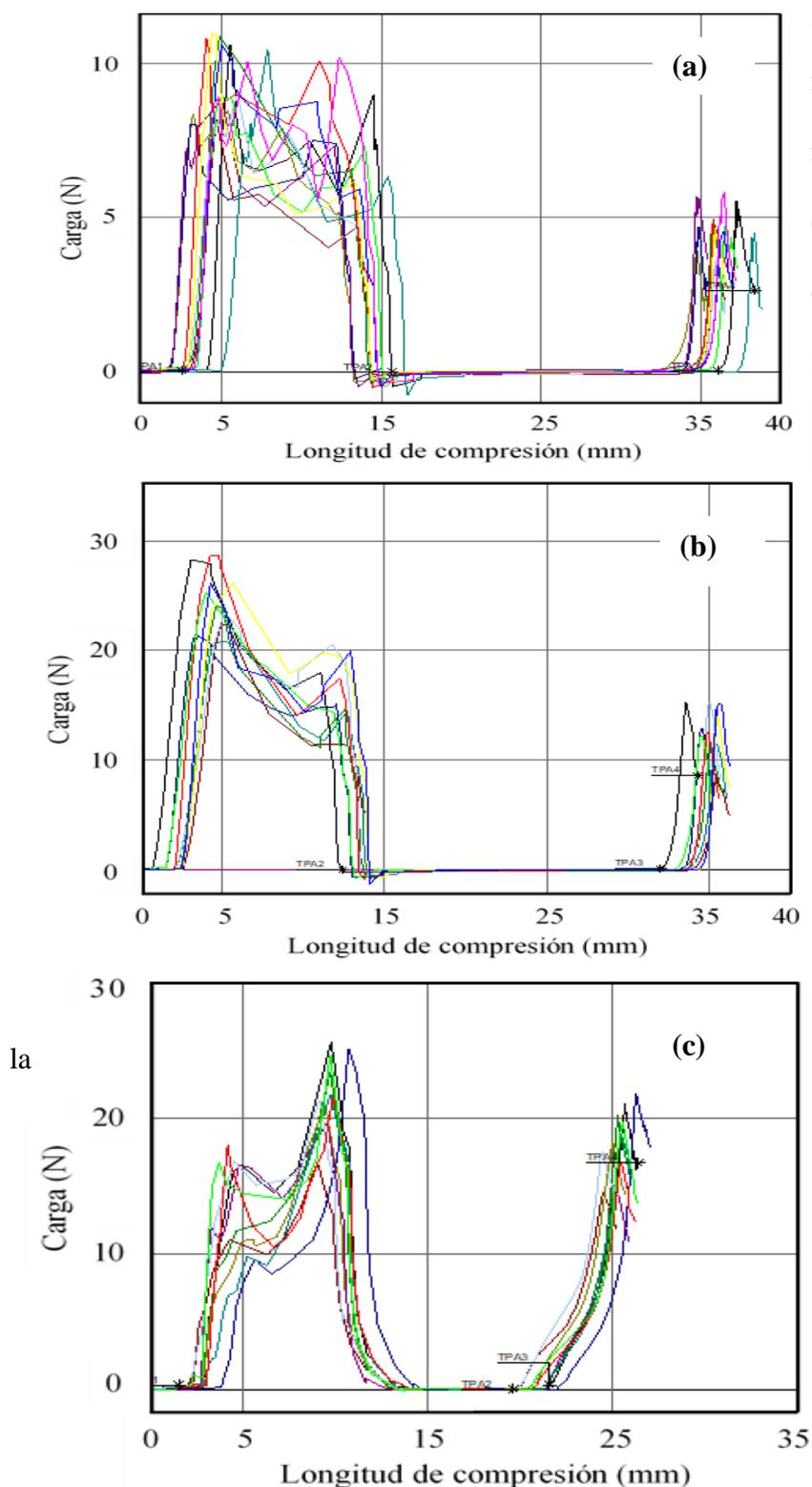


Figura 26. Curvas de doble compresión del tejido vegetal fresco, pretratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secado por convección pretratado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

gráficos (Fig. 24a). En las muestras pretratadas, la intensidad de desmoronamiento disminuyó y debido a la estructura cálcica formada a 2.55 mm de espesor, las muestras ofrecieron mayor resistencia a romperse hasta los primeros 5 mm del desplazamiento vertical de la sonda, comparados con los frescos (Fig. 24b). Sin embargo, el tejido de papaya fresco y pretratado mostraron la misma resistencia durante segunda compresión. El comportamiento gráfico de muestras secas pretratadas fue completamente diferente, estas muestras mostraron un primer valor de resistencia dentro de los primeros mm de compresión, este valor hace

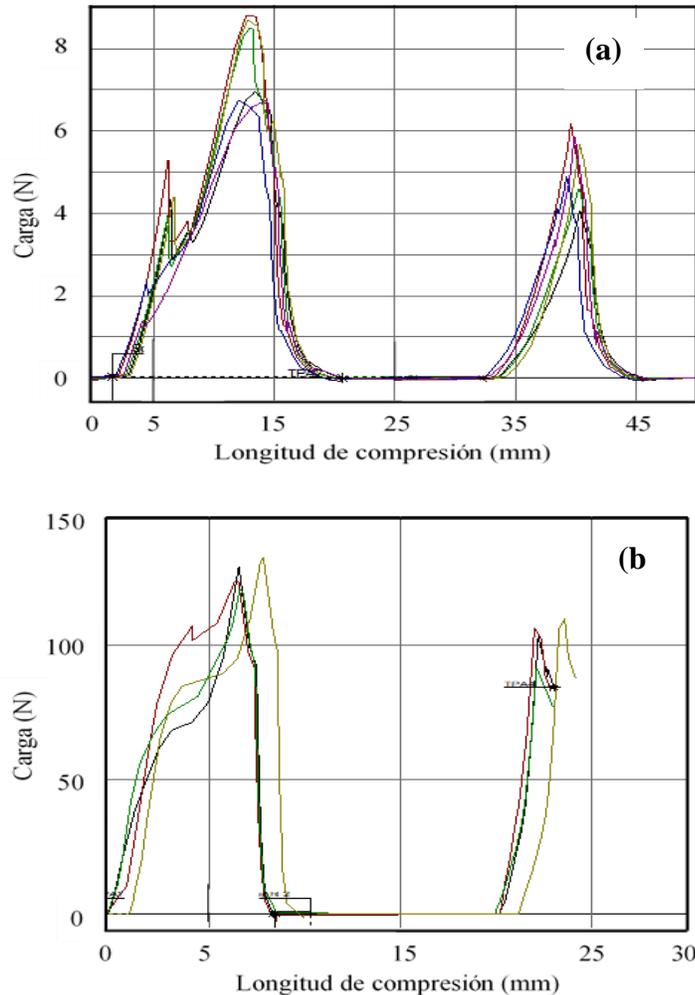


Figura 27. Curvas de doble compresión de muestras modelo pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secadas por convección pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

formadas (3 mm de espesor) son las primeras en romperse, una vez superada la resistencia a la fractura, las muestras mostraron la mayor resistencia a la compresión cerca de los 15 mm lo que confirmó el incremento en el volumen y una mayor área de estructuras cálcicas formadas (**Fig. 25a**). En PMFC secos pretratados, la resistencia a la compresión se observó a los 7 mm de longitud de las muestras y el valor obtenido fue aprox. 15 veces mayor que en las solo pretratadas y la capacidad de recuperación presento hasta un 80% del valor inicial. Esta tendencia grafica en muestras secas no es una descripción común en frutas mínimamente procesadas.

referencia a la fracturabilidad de la estructura cálcica (**Fig. 24c**). Después de este punto de fractura se observó la máxima resistencia a los 10 mm durante la primera compresión. En este mismo sentido, se observó una mayor capacidad de recuperación y una resistencia a la segunda compresión casi similar a la observada en la primera compresión.

La **Figura 25** muestra el comportamiento grafico de PMFC pretratado y secos pretratados con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. PMFC pretratados mostraron un pico de fracturabilidad después de los primeros segundos de compresión indicando que las estructuras cálcicas

La textura es una característica a nivel del órgano del tejido vegetal, que depende de varias características de los tejidos y células, y fundamentalmente de las estructuras e interacciones de las moléculas y los iones (Ranganathan et al., 2016). La regulación del pH (hasta 8.5) incrementa la dureza de geles debido a una mayor extensión de la disociación de los grupos carboxílicos, lo que permite la formación de más puentes de calcio (Yang et al., 2018). Las muestras de papaya y modelo vegetal también mostraron un incremento considerable de la dureza con respecto a muestras control debido al efecto alcalino del $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En este trabajo, las variaciones de carga durante la curva de la primera compresión en papaya pretratada con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -secas disminuyeron, pero son menos uniformes en comparación a las reportadas por Barragán-Iglesias et al. (2019) quienes mencionan que dichas variaciones disminuyen considerablemente con tratamientos combinados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -osmosis-secado debido a que la estructura es más compacta y uniforme por la influencia de los sólidos ganados durante la deshidratación osmótica. Las membranas compuestas de pectina-celulosa bacteriana muestran mayor valor del módulo elástico que el módulo viscoso, lo que indica que las interacciones pectina-celulosa influyen en las propiedades de la pared celular de la planta (Lin, Lopez-Sanchez, Selway, & Gidley, 2018).

4.4. Modificación de la microestructura del tejido vegetal y el modelo PMFC

4.4.1. Microestructura del tejido de papaya

Las imágenes de la microestructura de papaya Maradol obtenidas por SEM-HR se muestran en la **Figura 26**. La microestructura del tejido de papaya fresco (sin pretratamiento) es consistente por estructuras celulares isodiamétricas y poliédricas, espacios intercelulares o poros que en conjunto conforman el parénquima esponjoso del mesocarpio del fruto (**Fig. 26a-c**). En esta estructura parenquimática se observaron poros (**Fig. 26a-1**), paredes celulares sin daño físico

o mecánico (**Fig. 26b-1**) y laminilla media entre las paredes celulares (**Fig. 26c-1**). En general, la estructura celular permanece intacta debido a la presión de turgencia ejercida en las células por el alto contenido de humedad (aproximadamente 90%) del tejido de papaya en estado fresco. Además, de los componentes (pectinas) no modificados de la pared celular que mantienen las células unidas entre sí ([Pereira et al., 2009](#)).

La **Figura 27** muestra imágenes de la microestructura de papaya pretratada con solución de hidróxido de calcio. El pretratamiento cambió la microestructura parenquimática del tejido de papaya, es decir, no se observó una estructura celular definida debido a que las paredes celulares se fraccionaron en microestructuras ramificadas (**Fig. 27a, b**). El pretratamiento de calcio no modificó la geometría o el tamaño de las muestras cúbicas del tejido de papaya. Esto indica que las ramificaciones formadas debido a la reestructuración dan soporte a la microestructura (**Fig. 27a1-3**), incrementando la firmeza del tejido como se demostró en la sección 4.6.1.

Las ramificaciones formadas en las paredes celulares se identificaron en este estudio como microestructuras cálcicas que se formaron por la interacción de Ca^{2+} y grupos carboxilos no metilados de las cadenas de pectina y celulosa. Esta modificación es favorecida por el efecto alcalino de la solución sobre los principales hidrocoloides presentes en las paredes celulares. De acuerdo con [Sham et al. \(2001\)](#), un pretratamiento con Ca proporciona una microestructura más gruesa y da como resultado una red más irregular, esto provoca la rotura de la pared celular que resulta en grandes estructuras abiertas en los tejidos pretratados con Ca. Estos cambios pueden ocurrir debido al incremento de Ca^{2+} en la pared celular durante un pretratamiento ([Zhang et al., 2020](#)). Por otro lado, diversos autores reportan que después de un pretratamiento con CaCl_2 o lactato de calcio, los tejidos vegetales no presentan cambios significativos en su pared celular ([Quiles et al., 2004](#); [Rico, et al., 2007](#); [Zhang et al., 2020](#)).

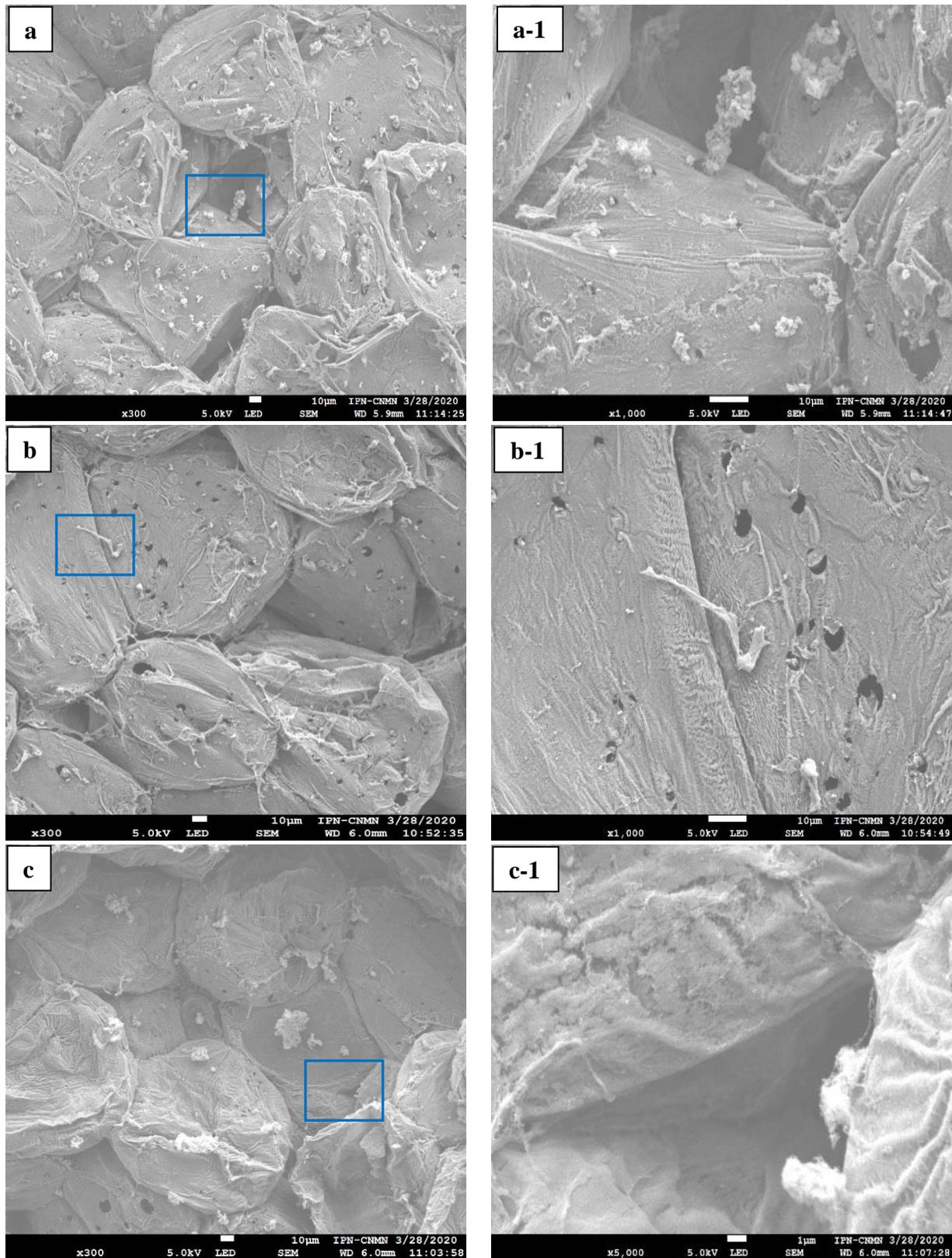


Figura 28. Microestructura celular de papaya Maradol sin pretratamientos (parénquima fresco).

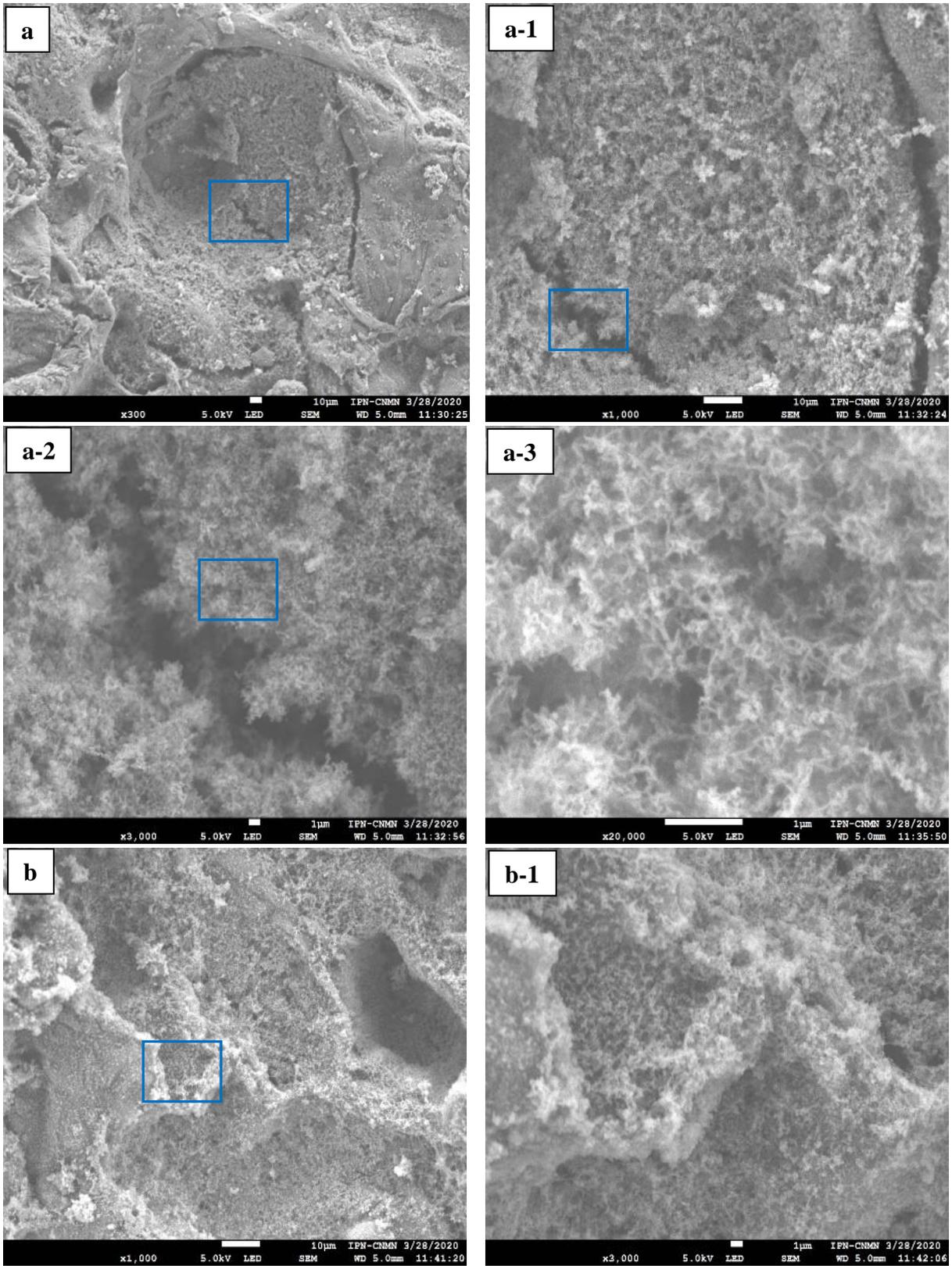


Figura 29. Microestructura celular de papaya Maradol pretratada con solución de hidróxido de calcio.

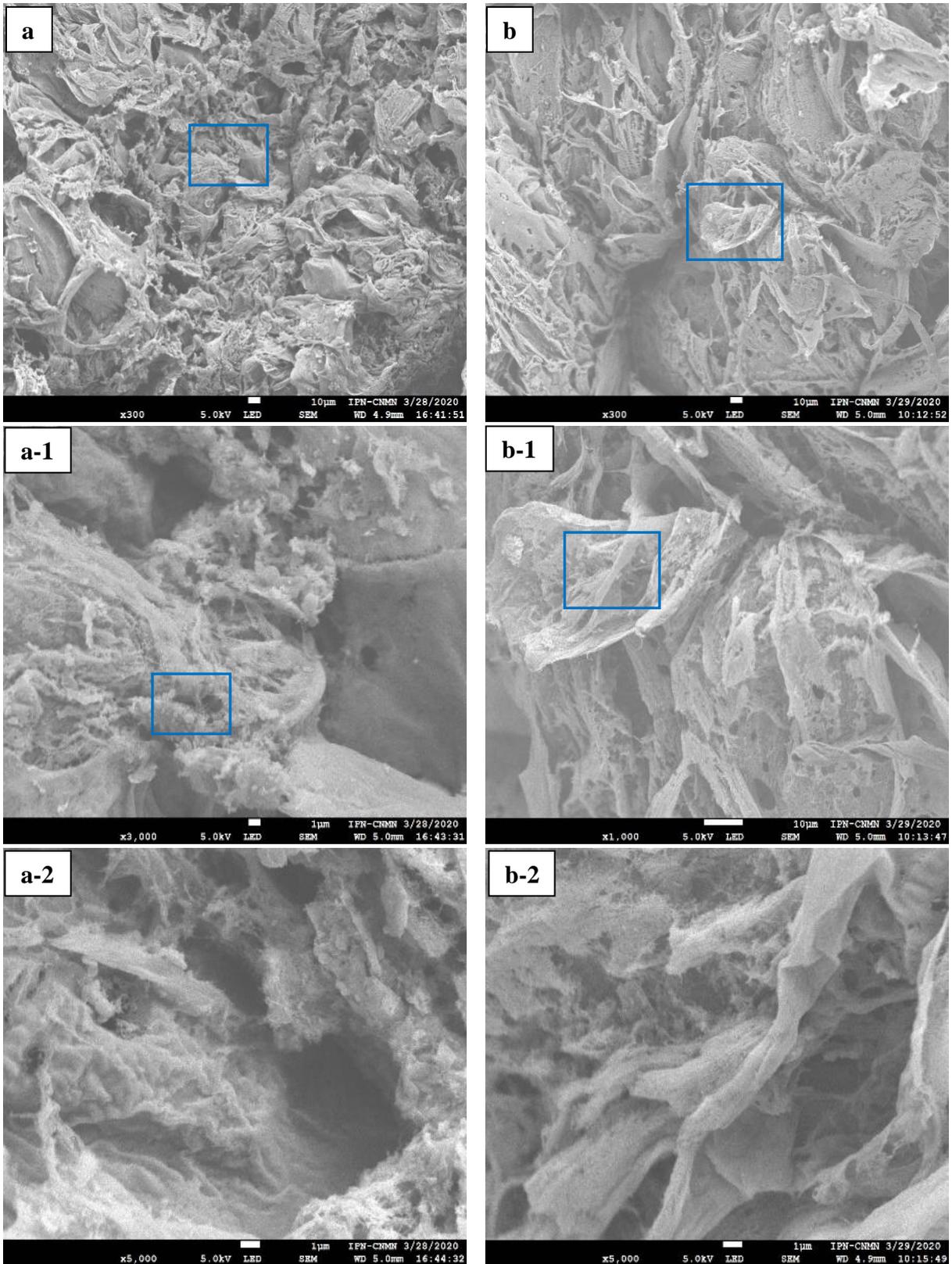


Figura 30. Microestructura celular de la superficie de papaya Maradol secada a 70 °C y 1.5 m/s.

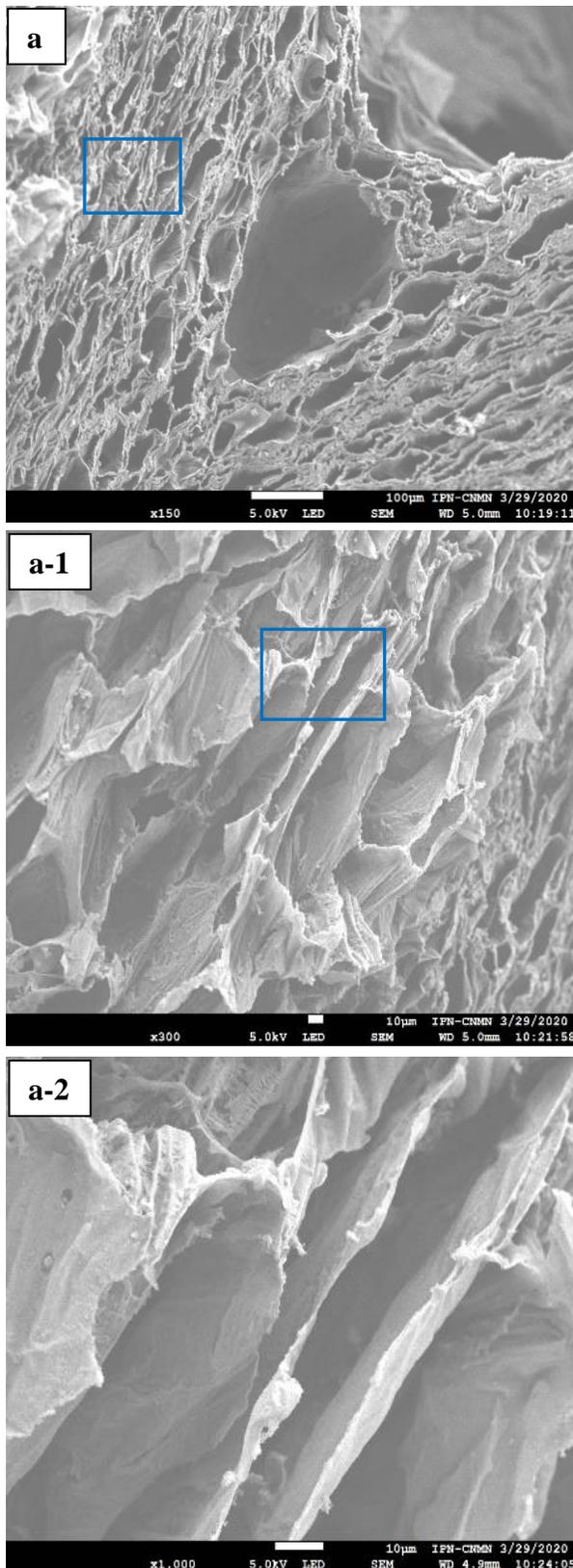


Figura 31. Microestructura interna de papaya Maradol secada a 70 °C y 1.5 m/s.

La **Figura 28** muestra la microestructura del tejido de papaya secado por convección a 70 °C y 1.5 m/s. El tejido seco mostró una reducción de tamaño, cambio de forma y encogimiento (**Fig. 28a, b**). También, se observó una degradación de la microestructura sin estructura celular definida (**Fig. 28a-1, 2**) y sin poros debido al efecto de las tensiones por el gradiente de concentración y la eliminación de agua hacia la superficie por efecto térmico (**Fig. 28b-1, 2**). [Yi, Lyu, Bi, Zhou, & Zhou \(2017\)](#) identificaron una microestructura densa del tejido de papaya secado por convección, sin poros a diferencia del tejido fresco.

La microestructura interna del tejido seco se muestra en la **Figura 29**. La separación del tejido superficial del tejido interno provocó la formación de bolsas de aire de hasta 5 mm de diámetro (**Fig. 29a**). Estas micrografías muestran estructuras celulares rotas, con una modificación significativa del arreglo estructural poliédrico e isodiamétrico a diferencia del tejido vegetal fresco (**Fig. 29a-1, 2**).

La **Figura 30** muestra la microestructura del tejido de papaya pretratada con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s. Las microestructuras de calcio formadas durante el pretratamiento permanecieron durante el secado convectivo, estas estructuras dan soporte a la estructura vegetal y reducen la deformación y el encogimiento, además, evitan el colapso durante la eliminación de agua de las células (**Fig. 30a, b**). Con una mayor resolución (x1000 y x5000 aumentos) se observó que estas microestructuras no tienen una apariencia compacta y mantienen espacios o canales entre las mismas microestructuras (**Fig. 30a-1, 2 y b-1,2**). Esta organización estructural se consideró como la responsable del aumento en la rapidez de secado y disminución del tiempo de secado mostrado en la sección 4.5.

Los tejidos vegetales que son pretratados con calcio presentan mayor dureza en el tejido externo y un tejido interno suave después de la deshidratación osmótica o la aplicación de algún método de secado (Barragán-Iglesias et al., 2019). También, la microestructura muestra una mejor retención de la integridad, evitando el colapso del tejido de papaya impregnadas con calcio (Lovera, Ramallo, & Salvadori, 2018).

La microestructura interna de papaya pretratada con calcio y secada por convección se muestra en la **Figura 31**. La firmeza que proporcionaron las microestructuras cálcicas en el exterior del tejido provocó la contracción del tejido interno provocando una ruptura de la microestructura celular (**Fig. 31a**). El colapso de la estructura interna demuestra que el tejido vegetal sin pretratamiento de calcio es afectado negativamente por las tensiones del gradiente de concentración en comparación con las microestructuras formadas por el calcio (**Fig. 31a-1**). Khan, Wellard, Nagy, Joardder, & Karim (2017) mencionan que el agua intracelular se transporta principalmente a través de la ruptura de la membrana celular durante el secado y que esto provoca el colapso a diferentes etapas del secado.

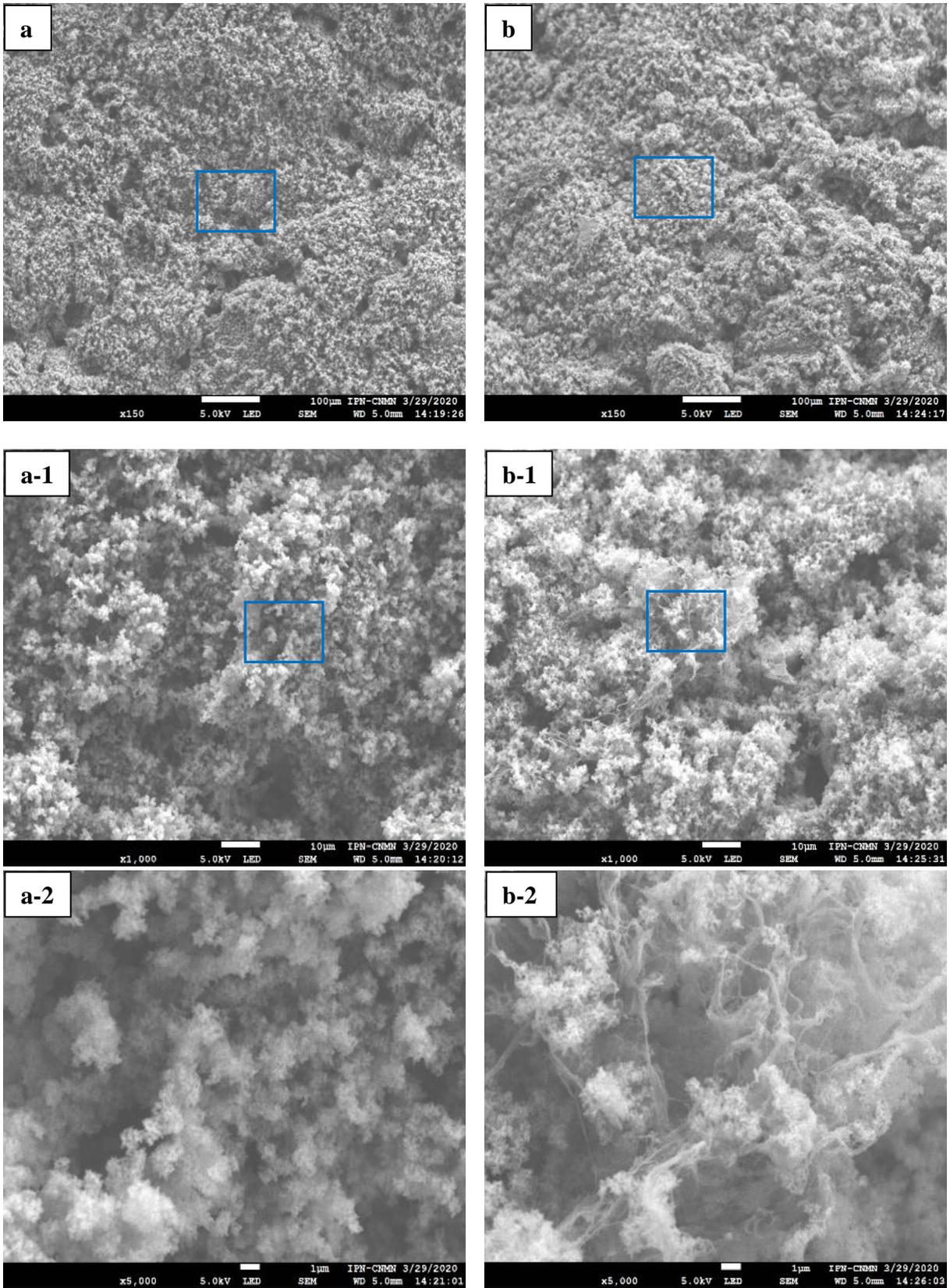


Figura 32. Microestructura celular de papaya Maradol pretratada con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.

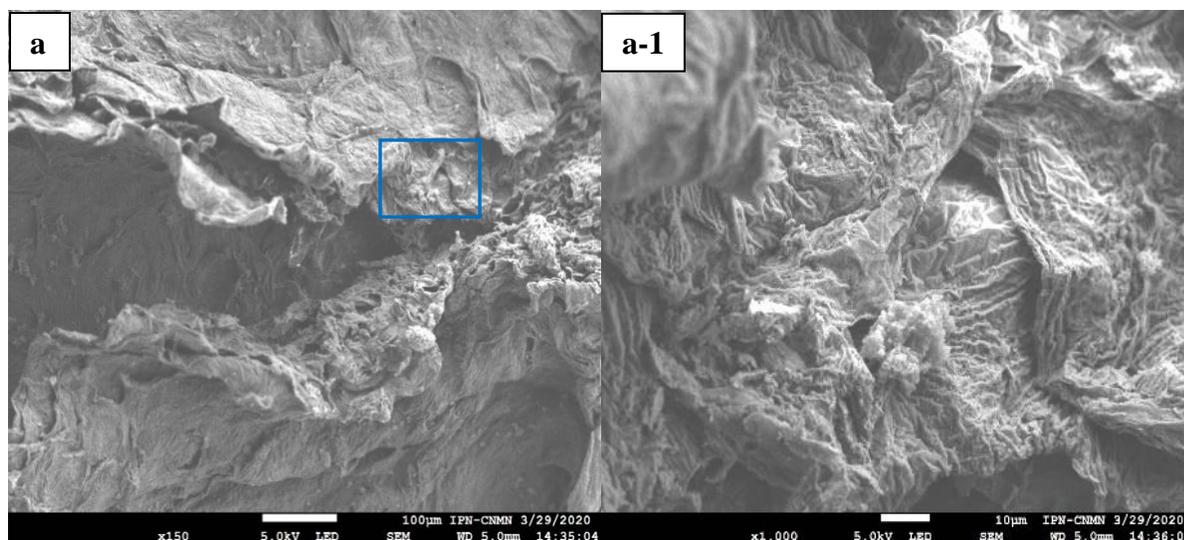


Figura 33. Microestructura celular interna de papaya Maradol pretratada con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.

4.4.2. Microestructura del modelo PMFC

La microestructura del modelo PMFC semisólido no pretratado se observa en la **Figura 32**. El modelo pectina y microfibrillas de celulosa representaron los principales polisacáridos presentes en la pared celular del tejido de papaya. Esta mezcla de polisacáridos se identificó como estructuras amorfas y fibrilares en las cuales interactúan cadenas de pectina con celulosa (**Fig. 32a**). En el presente modelo PMFC no se observó un arreglo estructural semejante a parénquima esponjoso ya que para este estudio PMFC represento una sección de la pared celular.

[Nakagaito & Yano \(2005\)](#) observó que MFC aparece como una estructura interconectada en forma de red de diminutas fibrillas y haces de microfibrillas, similares a las mostradas en la **Figuras 32a-1,2**. Cuando estas microfibrillas interactúan con pectina [Broxterman & Schols \(2018\)](#) indican que la pectina no está atrapada físicamente en las microfibrillas de celulosa, sino que está unida covalentemente.

La **Figura 33** muestra el modelo PMFC pretratado con solución de hidróxido de calcio. El pretratamiento de calcio modificó la estructura fibrilar de PMFC en una estructura de apariencia

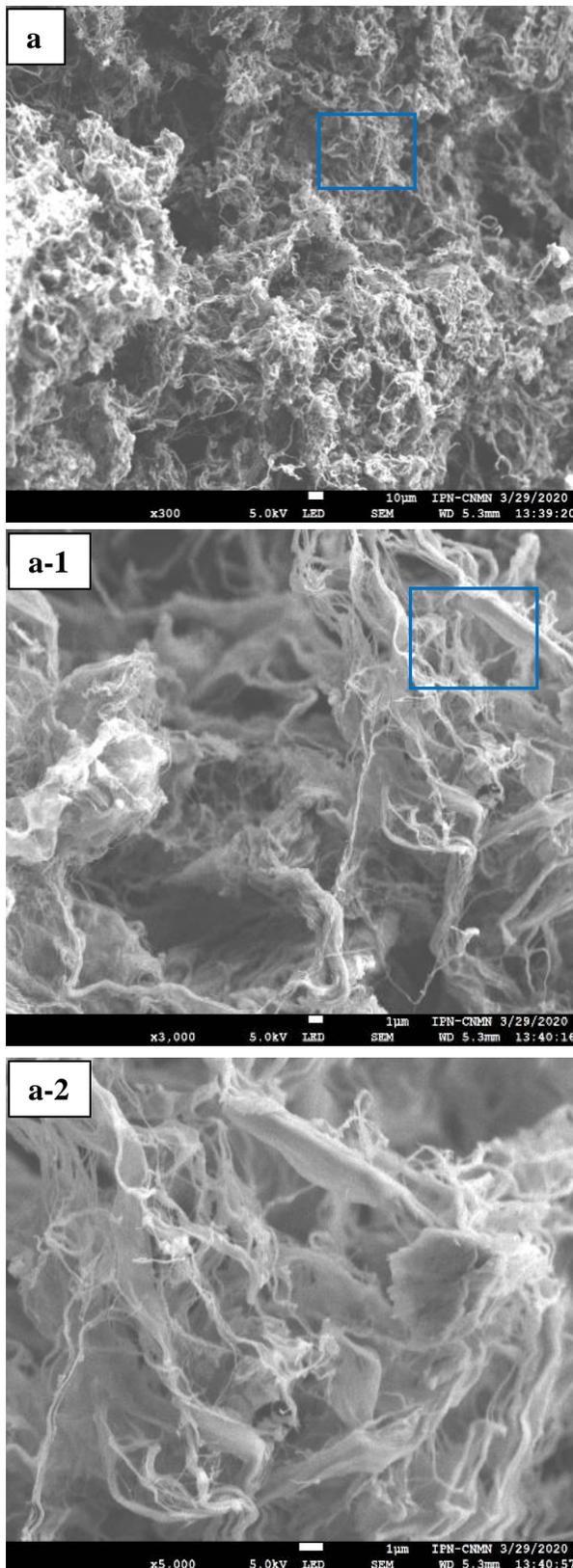


Figura 34. Microestructura del modelo P-MFC semisólido.

compacta con arreglos fibrilares inferiores a 10 μm (**Figura 33a, b**), además de formar una estructura sólida en el exterior ($L=5\text{ mm}$) y semisólida en su interior. A mayor resolución ($\times 3000$ - $\times 10,000$) se observaron microestructuras cálcicas inferiores a 1 μm formadas por interacción de Ca^{2+} y grupos carboxilos (R-COO^-) no esterificados libres de las cadenas de pectina y celulosa (**Figura 33a-1, 2 y b-1, 2**). Además, el pH de la solución ($\text{pH}=12.5$) permitió una mayor formación de microestructuras cálcicas debido al efecto alcalino sobre los principales polisacáridos.

[Broxterman & Schols \(2018\)](#)

demonstraron que un tratamiento alcalino permite la separación de la pectina que interactúa fuertemente con la celulosa. Y, en este mismo sentido las reacciones de β -eliminación por efecto alcalino permiten una mayor disociación de R-COO^- para la formación de estructuras cálcicas ([Yang et al., 2018](#)).

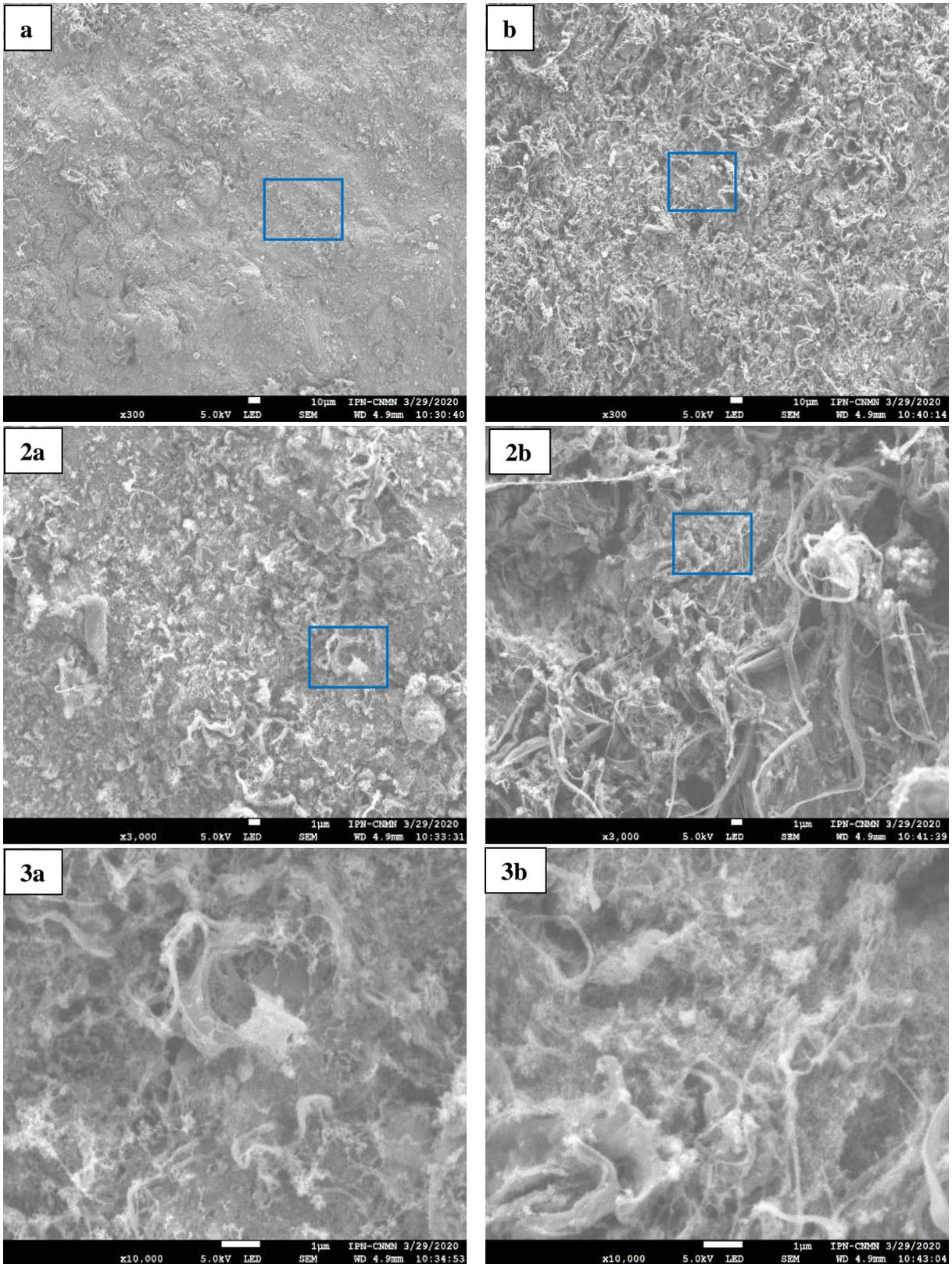


Figura 35. Microestructura del modelo P-MFC pretratado con solución de hidróxido de calcio.

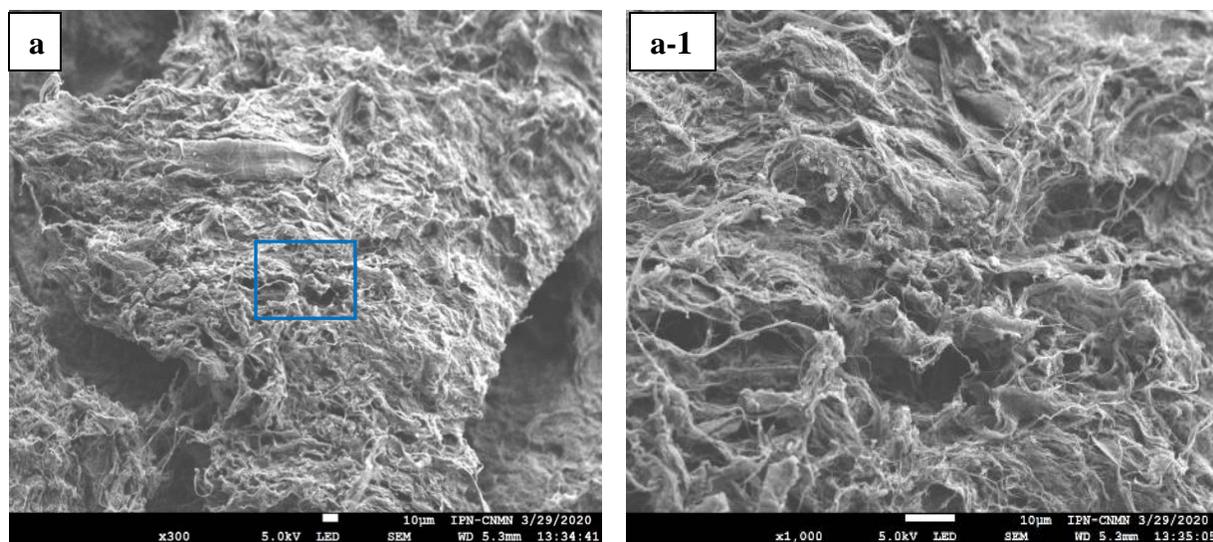


Figura 36. Microestructura del modelo P-MFC secada a 70 °C y 1.5 m/s.

La **Figura 34a** muestra la microestructura de PMFC secada sin pretratamiento de calcio. La eliminación de agua (del 93% al 12%) por efecto térmico durante el secado provocó una aglomeración de la red de fibrillas, la formación de poros y por consecuencia una deformación de la muestra PMFC (**Fig. 34a-1**).

La microestructura del modelo PMFC pretratado con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s se muestra en la **Figura 35**. La superficie de PMFC tuvo una apariencia más compacta que las muestras pretratadas no secadas, pero se mantuvieron los microcanales por donde se eliminó el agua durante el secado. Las microestructuras cálcicas observadas en forma de micro-ramificaciones dieron soporte a PMFC evitando la deformación e incrementando la dureza significativamente (sección 4.6). Estas microestructuras demostraron la fuerte interacción entre Ca^{2+} y los polisacáridos como pectina y celulosa de las paredes celulares de tejidos vegetales. [Agoda-Tandjawa, Durand, Gaillard, Garnier, & Doublier \(2012\)](#) demostraron que la adición de calcio contribuye a la formación de un gel compuesto de celulosa/pectina (baja metoxilación) más fuerte.

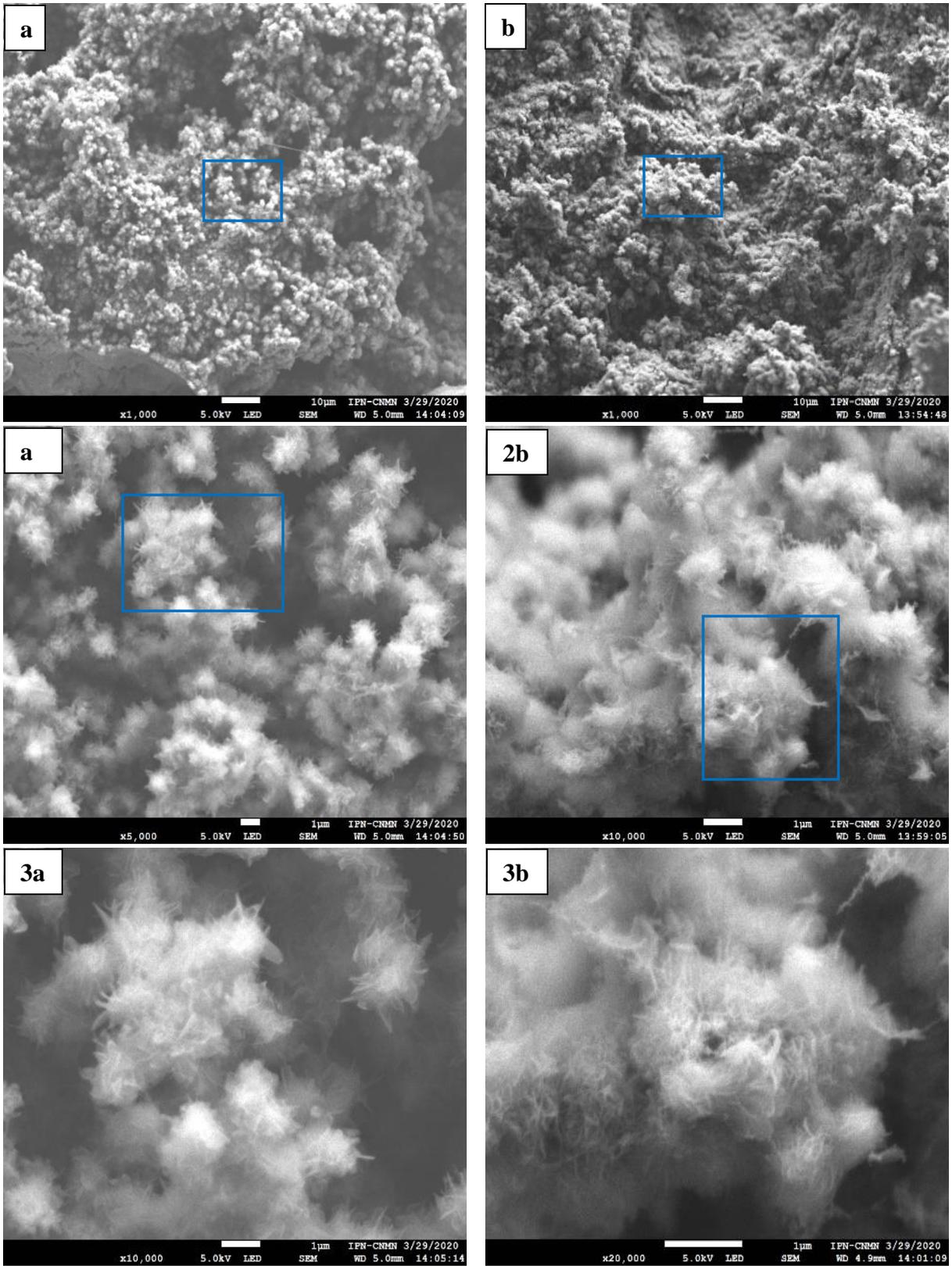


Figura 37. Microestructura del modelo P-MFC pretratado con calcio y secada a 70 °C y 1.5 m/s.

La **Figura 36** muestra la microestructura interna del modelo PMFC pretratado con calcio y secado a 70 °C y 1.5 m/s. La microestructura semisólida no modificada por interacción de Ca^{2+} mantuvo una microestructura similar a muestras secadas sin pretratamiento de calcio. El estrés provocado por los gradientes de concentración provocó la aglomeración de las microfibrillas hacia las microestructuras que se formaron con el calcio. Esto provoca una diferencia en cuanto a la apariencia de la superficie ya que es compacta y uniforme en comparación con el interior de las muestras cúbicas.

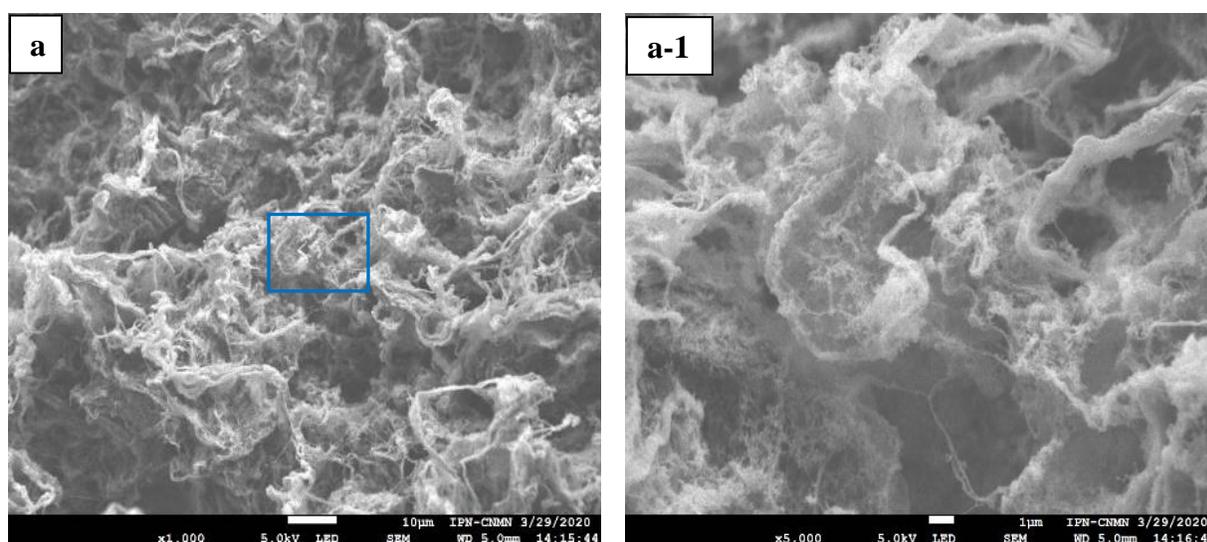


Figura 38. Microestructura interna del modelo P-MFC pretratado con calcio y secado a 70 °C y 1.5 m/s.

4.5. Composición elemental de la microestructura

4.5.1. Composición elemental en tejido de papaya

Los elementos químicos cuantificados en la superficie y a diferentes espesores (L) del tejido de papaya pretratado con solución de hidróxido de calcio se muestran en la **Tabla 5**. La cuantificación de los principales elementos contenidos en tejidos de papaya demostró que la concentración de calcio es similar en la superficie y hasta el límite de reestructuración de la

microestructura. Después de este límite, la concentración de calcio disminuye mostrando valores del tejido sin pretratamiento de calcio.

Tabla 5. Composición elemental a diferentes espesores (L) del tejido de papaya pretratado con calcio.

Elemento químico	Composición (Wt. %)				
	Control	Superficie (L=0)	Interior (L=1 mm)	Interior (L=2 mm)	Interacción (L=3 mm)
Oxígeno, O	45.06	38.37	43.05	34.58	34.30
Calcio, Ca	1.92	20.50	18.53	22.25	13.02
Carbono, C	27.89	15.65	15.95	14.30	17.83
Fosforo, P	7.69	13.18	14.00	15.18	12.88
Potasio, K	17.44	11.78	8.46	13.69	21.97
Sodio, Na	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00
Total	100	100	100	100	100

La intensidad neta de los elementos químicos identificados en la superficie y a diferente espesor (L) del tejido de papaya pretratado con solución de hidróxido de calcio se muestran en la **Tabla 6** y se describe en los espectros EDS de las **Figuras 37-41**. La intensidad mostrada para el calcio fue similar desde la superficie del tejido hasta la zona de interacción de los iones Ca^{2+} . La zona de interacción, es decir, el límite hasta donde los iones calcio se difunden después de 3 h de pretratamiento se identificó debido a la modificación de la microestructura observada mediante microscopia (**Figura 41**). Tanto la identificación como la cuantificación mostraron un incremento en los valores de fosforo, esto indica que la modificación de la microestructura de las paredes celulares permitió el desensamble de la membrana plasmática y por consiguiente la liberación de fósforo contenido en los fosfolípidos que conforman la capa bilipídica de la membrana plasmática. Por esta razón, la variación en los valores del fosforo es similar a las variaciones del calcio en el tejido.

[Betoret et al. \(2005\)](#) analizaron regiones del tejido de piña pretratado y encontraron que tanto la concentración de calcio y hierro incrementan comparado con muestras control,

especialmente en los espacios intercelulares de la microestructura. Por otro lado, [Fernández et al. \(2019\)](#) mencionan que el calcio forma un perfil de concentración entre la superficie y el interior del tejido pretratado, sin embargo, este perfil puede estar ligado a un efecto no sinérgico del calcio cuando se utiliza en mezclas binarias o ternarias en soluciones osmóticas de azúcar. Esto es debido a que el azúcar solo se impregna en la superficie de muestras vegetales durante la deshidratación osmótica ([Muñiz-Becerá et al., 2020](#)).

Tabla 6. Intensidad neta de los elementos a diferentes espesores (L) del tejido de papaya pretratado con calcio.

Elemento químico	Intensidad neta (u.a.)				
	Control	Superficie (L=0)	Interior (L=1 mm)	Interior (L=2 mm)	Interacción (L=3 mm)
Oxígeno, O	10715.31	9443.30	12878.15	8408.07	6199.27
Calcio, Ca	1660.03	22966.93	23396.15	25994.92	10699.41
Carbono, C	5715.39	3112.59	3433.19	2813.24	2805.70
Fosforo, P	9504.35	20540.35	24288.66	25140.40	15592.77
Potasio, K	17540.85	15272.15	12137.20	18664.40	21605.09
Sodio, Na	0.00	394.84	0.00	0.00	0.00

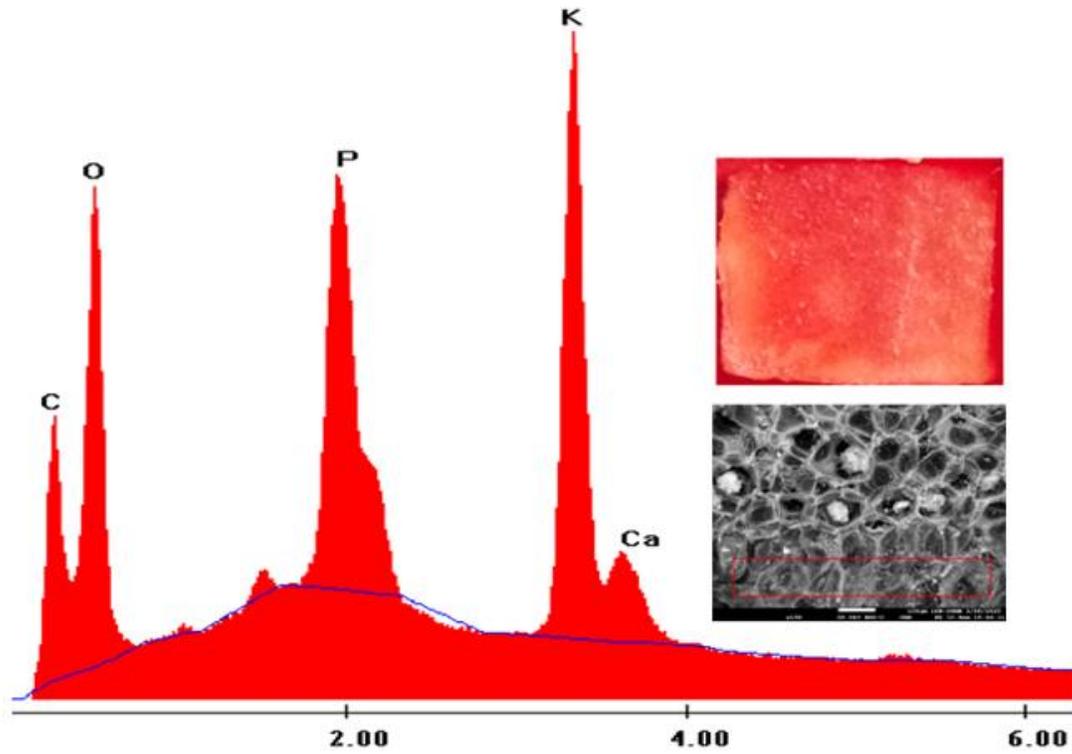


Figura 39. Espectro EDS del tejido interno (L=4 mm) de papaya sin pretratamiento de calcio.

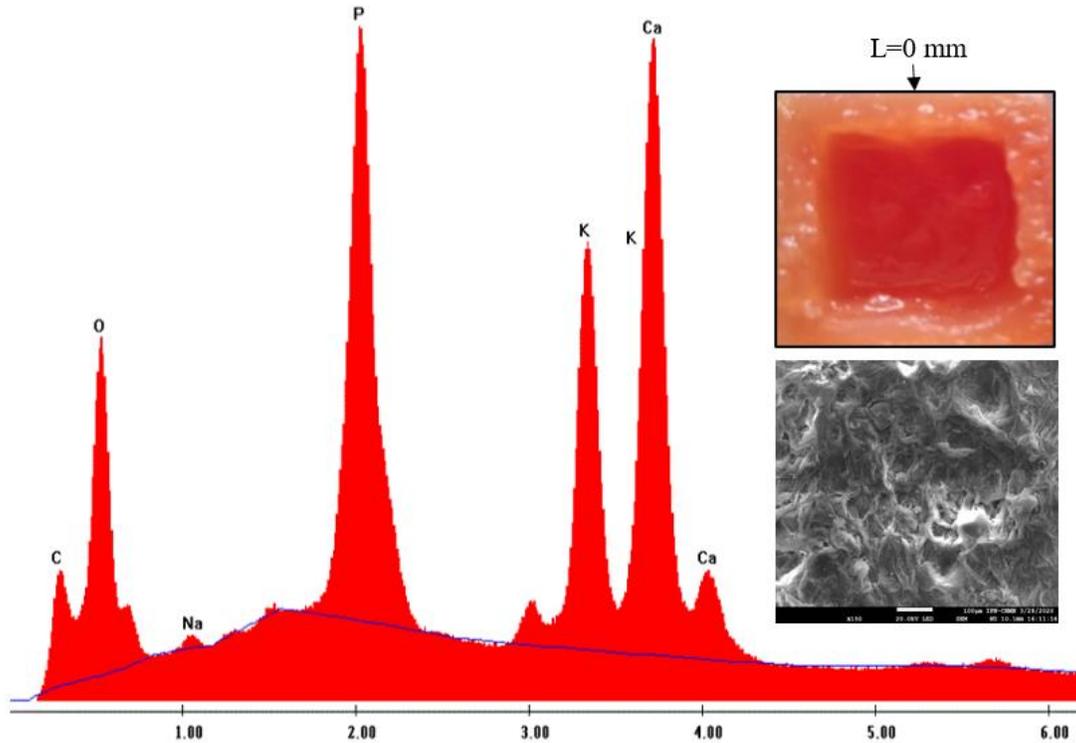


Figura 40. Espectro EDS de la superficie del tejido de papaya pretratada con calcio.

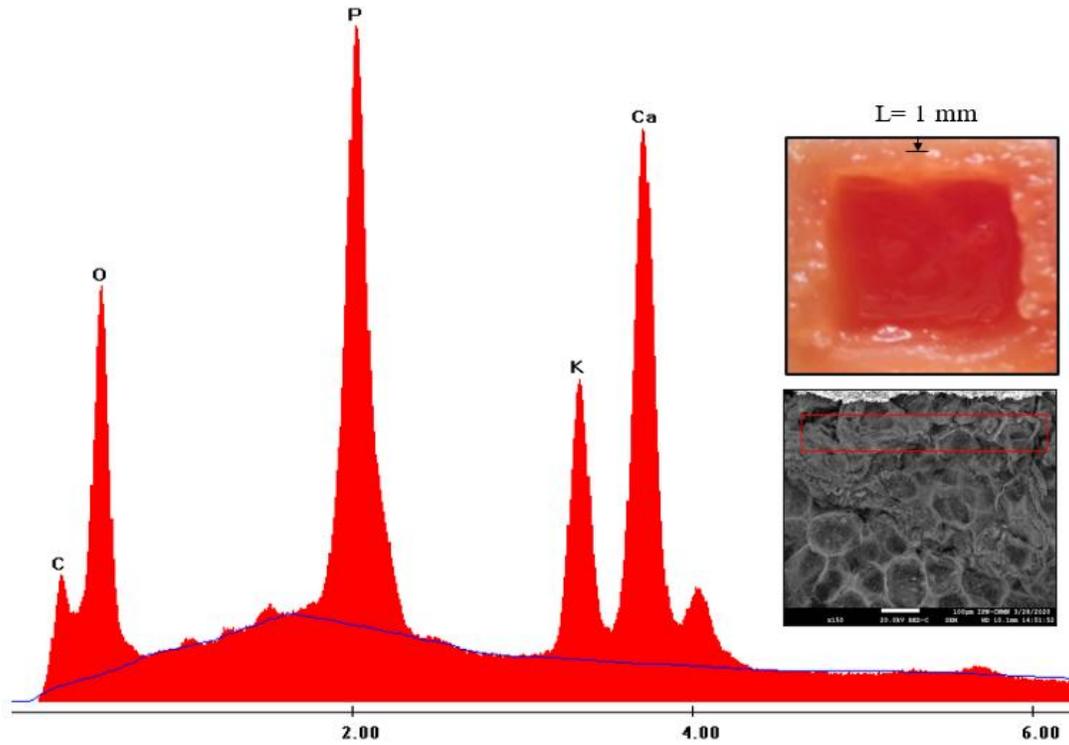


Figura 41. Espectro EDS a un espesor L=1 mm del tejido de papaya pretratada con calcio.

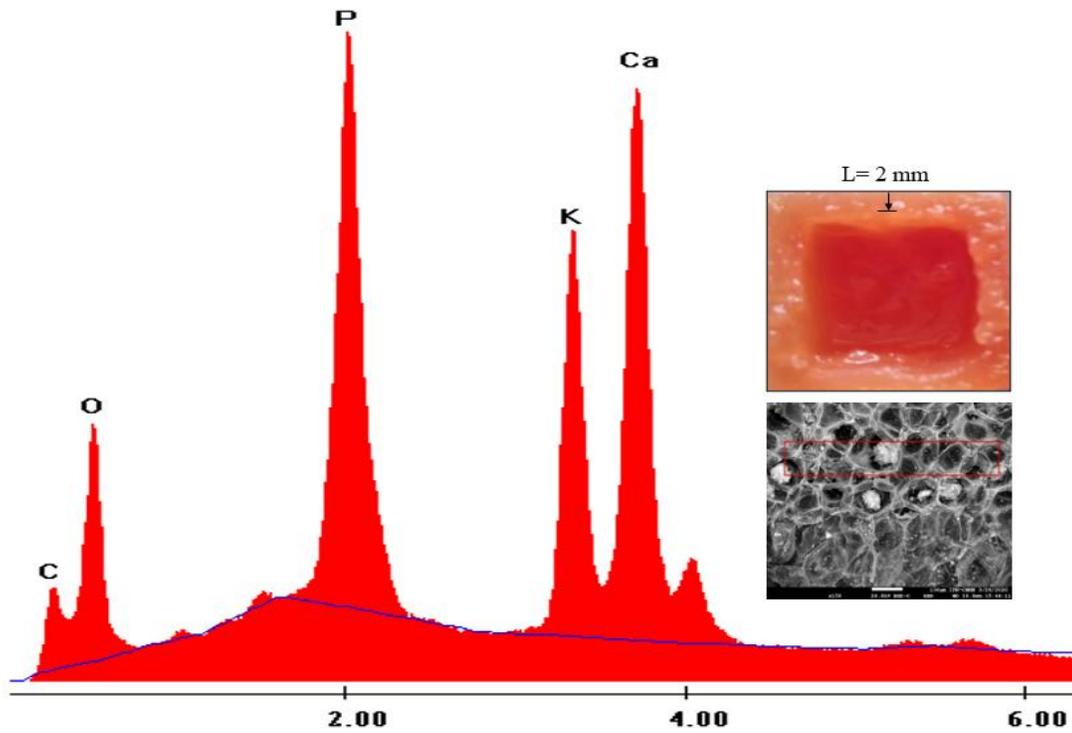


Figura 42. Espectro EDS a un espesor L=2 mm del tejido de papaya pretratada con calcio.

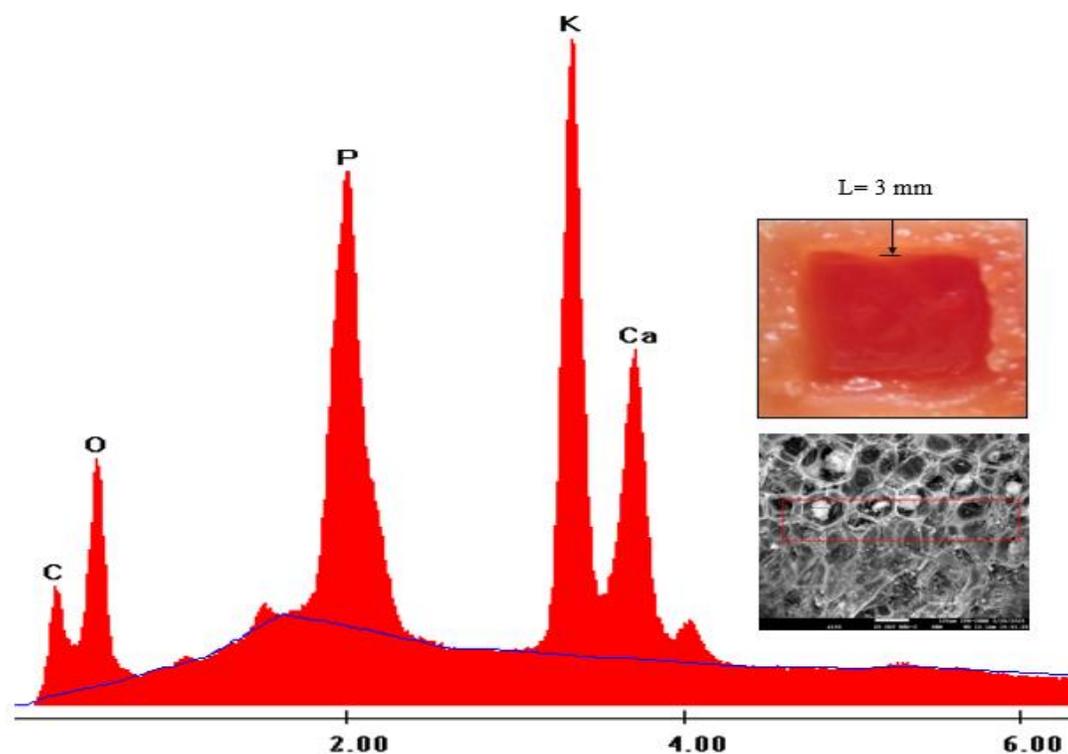


Figura 43. Espectro EDS en la interfaz L=3 mm entre Ca^{2+} y el tejido de papaya.

4.5.2. Composición elemental en el modelo PMFC

Los elementos químicos cuantificados en la superficie y a diferentes espesores (L) del modelo PMFC pretratado con solución de hidróxido de calcio se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Composición elemental a diferentes espesores (L) del modelo PMFC pretratado con calcio.

Elemento químico	Control	Composición (Wt. %)					
		Superficie (L=0)	Interior (L=1 mm)	Interior (L=2 mm)	Interior (L=3 mm)	Interior (L=4 mm)	Interacción (L=5 mm)
Oxígeno, O	52.09	37.58	38.23	40.34	43.49	46.24	44.88
Calcio, Ca	1.95	18.96	18.45	15.02	12.59	10.39	9.74
Carbono, C	42.85	22.35	22.07	25.21	26.28	28.17	29.90
Fosforo, P	1.10	8.84	8.74	7.62	6.74	6.28	6.08
Potasio, K	2.02	12.27	12.51	11.82	10.91	8.91	9.40
Total	100	100	100	100	100	100	100

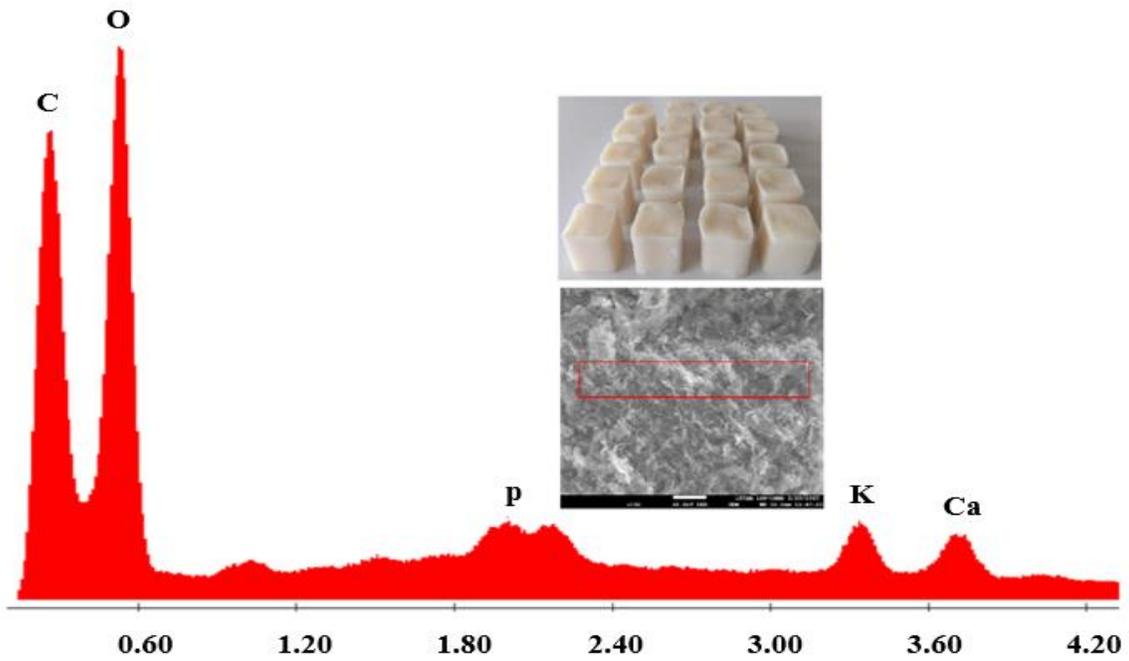


Figura 44. Espectro EDS del modelo PMFC semisólido no pretratado.

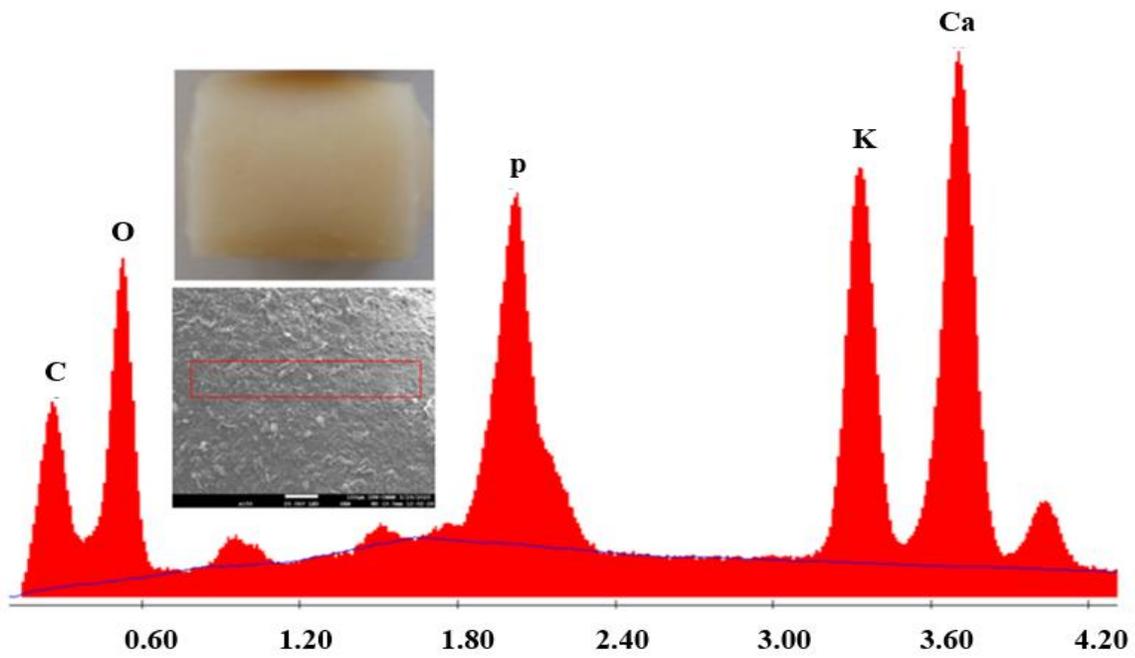


Figura 45. Espectro EDS en la superficie del modelo PMFC pretratado con Ca.

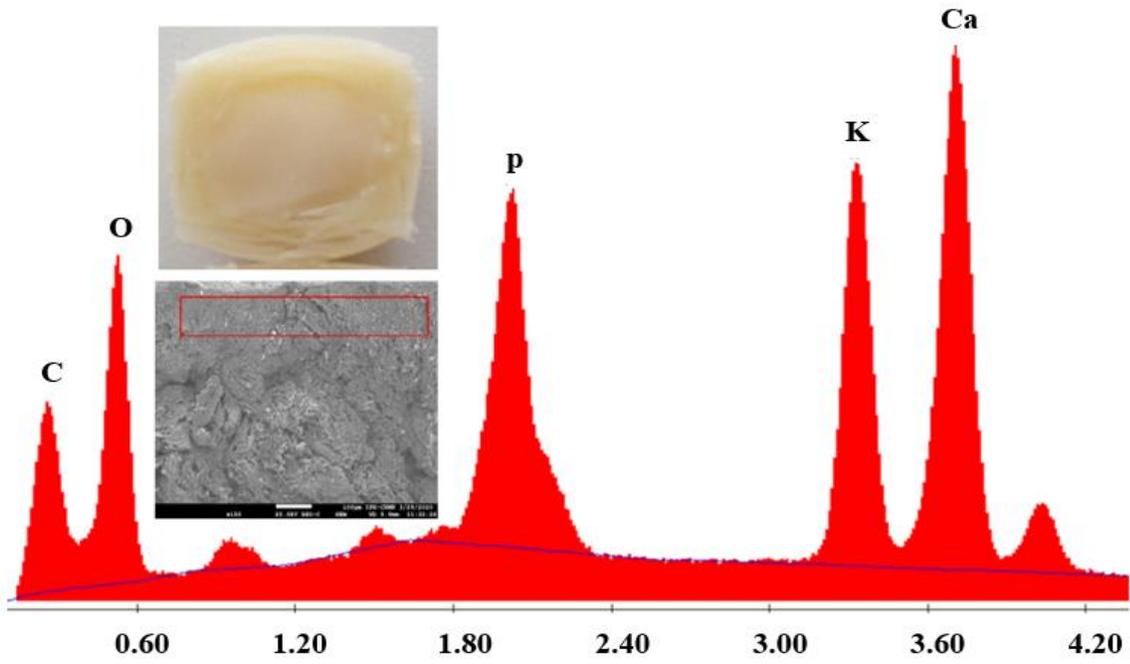


Figura 46. Espectro EDS a un espesor L=1 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.

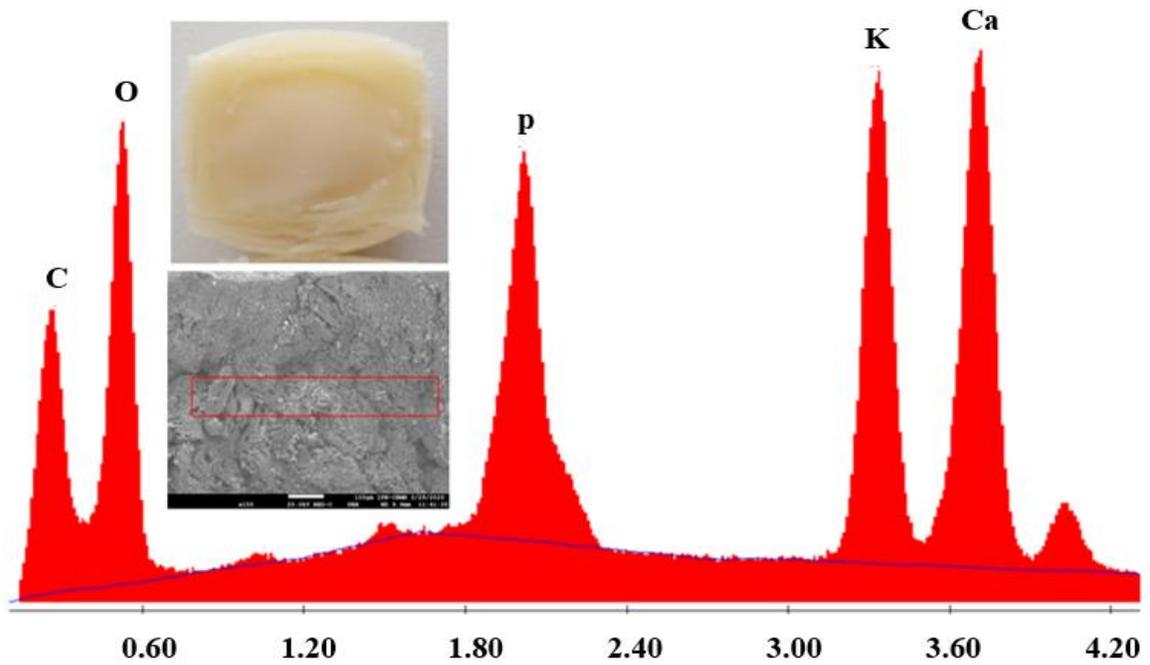


Figura 47. Espectro EDS a un espesor L=2 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.

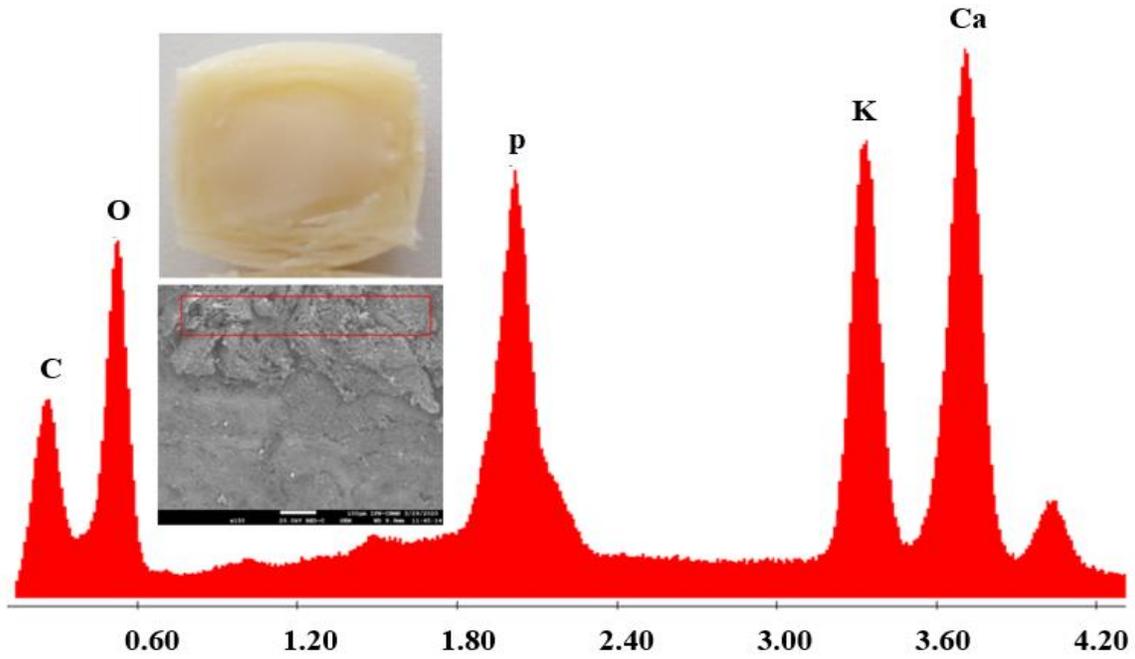


Figura 48. Espectro EDS a un espesor L=3 mm del modelo PMFC pretratado con calcio.

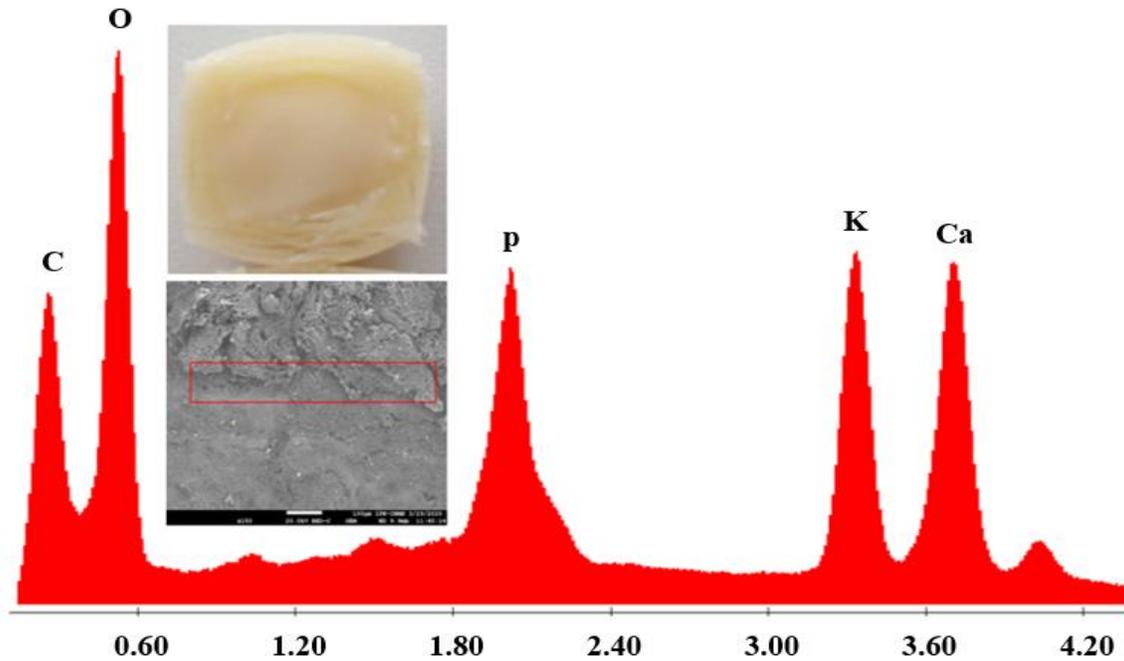


Figura 49. Espectro EDS en la interfaz (L=4 mm) entre Ca^{2+} y el modelo PMFC.

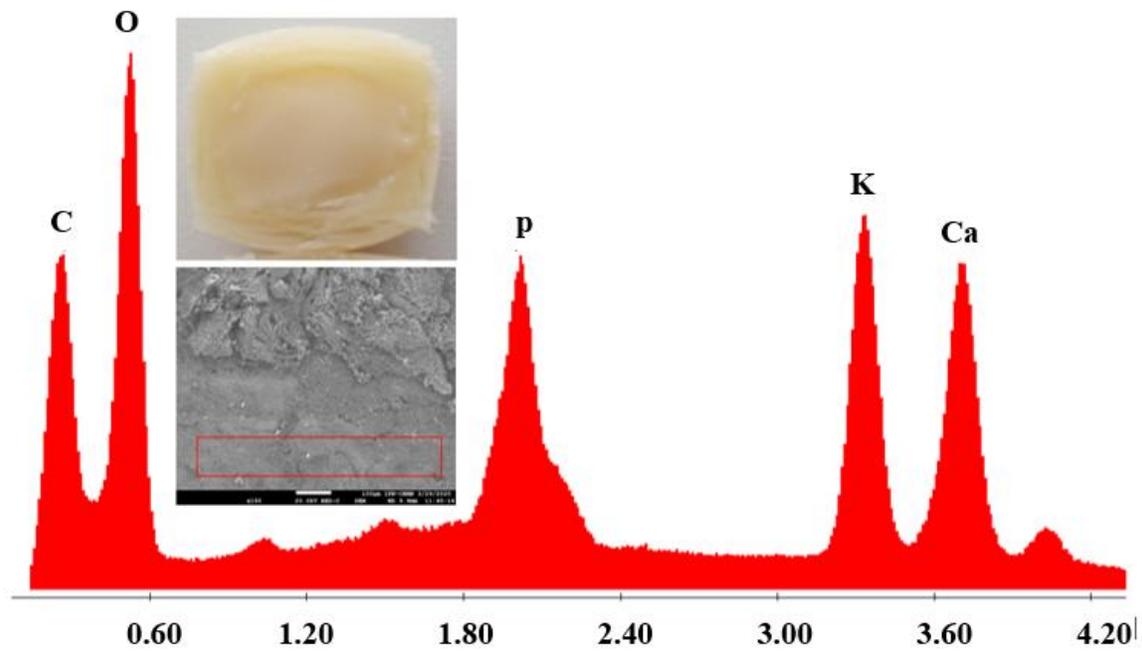


Figura 50. Espectro EDS en la interfaz L=5 mm entre Ca^{2+} y el modelo PMFC.

4.6. Mecanismo de interacción de Ca^{2+} -tejido de papaya

El pretratamiento con la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicado a los cubos de papaya Maradol produjo cambios en la estructura del tejido. La **Figura 49** muestra el mecanismo de interacción de los iones de calcio (Ca^{2+}) con la estructura del tejido vegetal.

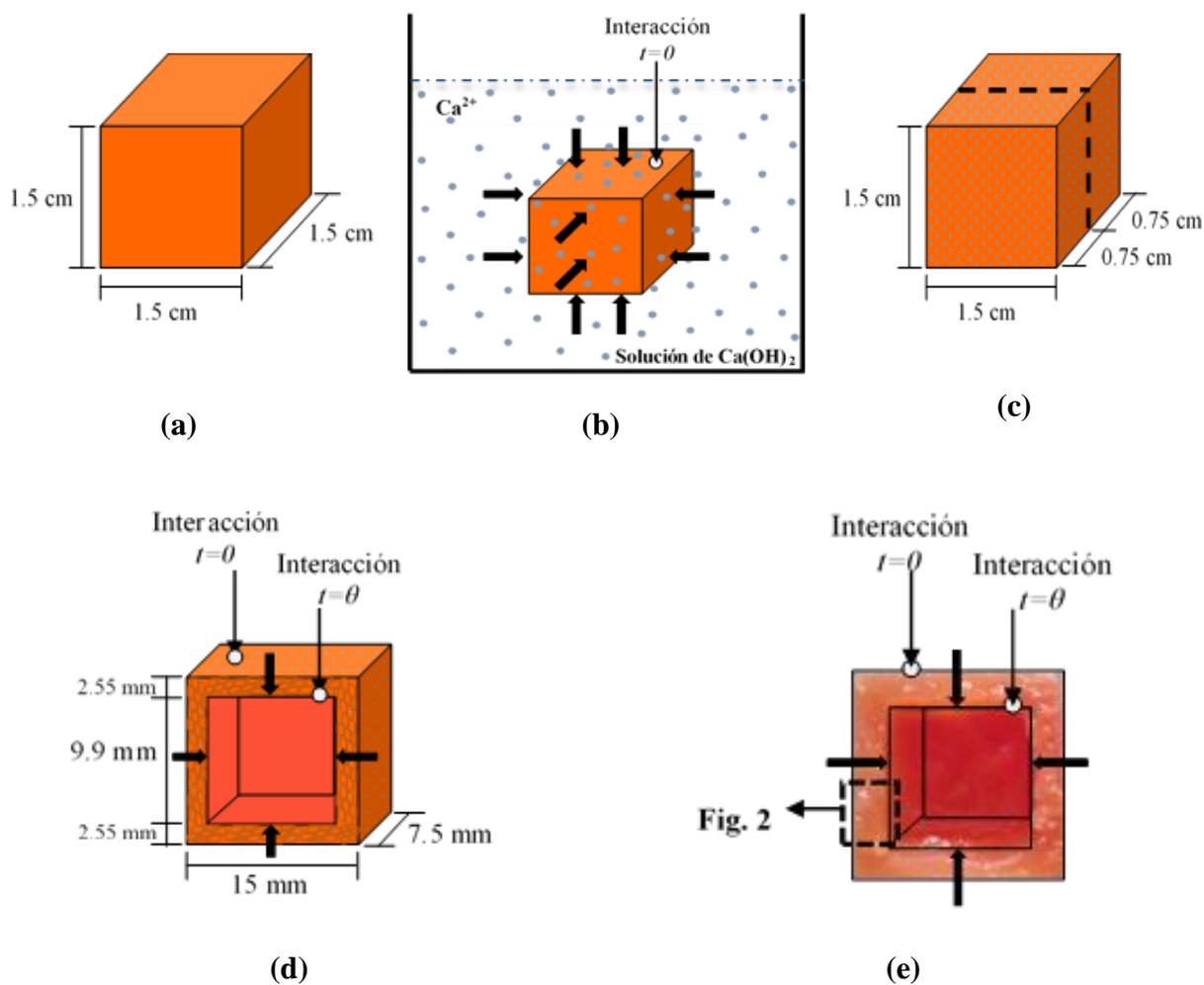


Figura 51. Representación esquemática del mecanismo de interacción de los Ca^{2+} con el tejido de papaya durante el pretratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

El tejido de papaya está constituido de una estructura de células vegetales que a su vez conforman el parénquima esponjoso (**Anexo 1**). Esta estructura de papaya Maradol es una

estructura uniforme y compacta (**Fig. 49a**). El tiempo inicial de inmersión de los cubos en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se consideró como $t=0$, en donde la superficie del tejido es la zona o región inicial de interacción con los iones de calcio (Ca^{2+}) (**Fig. 49b**). A partir del $t=0$, los Ca^{2+} se difunden a través del tejido vegetal debido al gradiente de concentración entre el tejido vegetal y la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Al final del tiempo de inmersión se obtuvo un parénquima con un incremento en el contenido de calcio y una estructura de calcio que fue evidente en dirección de la superficie hacia el centro, la modificación de la estructura se observó al seccionar la geometría cubica en dos partes iguales (**Fig. 49c**) (**Anexo 2**). La profundidad de la difusión fue dependiente principalmente del tiempo de inmersión (3 h), es decir depende de $t=\theta$. Entre $t=0$ y $t=\theta$ se formó la mayor cantidad de estructuras cálcicas posibles alcanzando 2.55 mm de espesor por cada cara del cubo (**Fig. 49d**), este cambio visible de la estructura confirma que los Ca^{2+} se difunden de la superficie hacia el centro y que la formación de estructuras cálcicas son dependientes del tiempo debido que la temperatura y la concentración de la solución de calcio fueron constantes. En el tejido de papaya se observó una degradación del color anaranjado-rojo y una mayor compactación donde se forma la estructura cálcica, estos cambios son visibles comparados con el interior donde el tejido aún no ha sido reestructurado (**Fig. 49e**).

La **Figura 50** muestra las vías de transporte y la interacción de los iones de calcio a través de la pared celular. Durante la formación de las estructuras cálcicas, los Ca^{2+} se difunden a través de los espacios extracelulares (vía apoplástica). Mediante esta vía, la primera interacción iónica es con los componentes de la pared celular (pectinas y celulosa) y posteriormente, la interacción de los Ca^{2+} es a través de la membrana plasmática (vía simplástica) encargada de regular el flujo intracelular de compuestos. Las pectinas contenidas en la pared celular se reestructuraron por interacción con los Ca^{2+} desde el $t=0$ hasta el final de del pretratamiento, $t=\theta$. La reestructuración

por la interacción pectina- Ca^{2+} se explica en la formación de geles en términos del modelo “egg box”. La matriz de pectina determina la porosidad de la pared y proporciona cargas que modulan el pH de la pared. Cuando la pared celular fue reestructurada se provocó posiblemente un incremento en su porosidad que podría explicar los flujos intracelulares (alteración del contenido citoplasmático por difusión de la solución de calcio) y también los flujos extracelulares cuando los tejidos se someten a ambientes térmicos como el secado o la deshidratación.

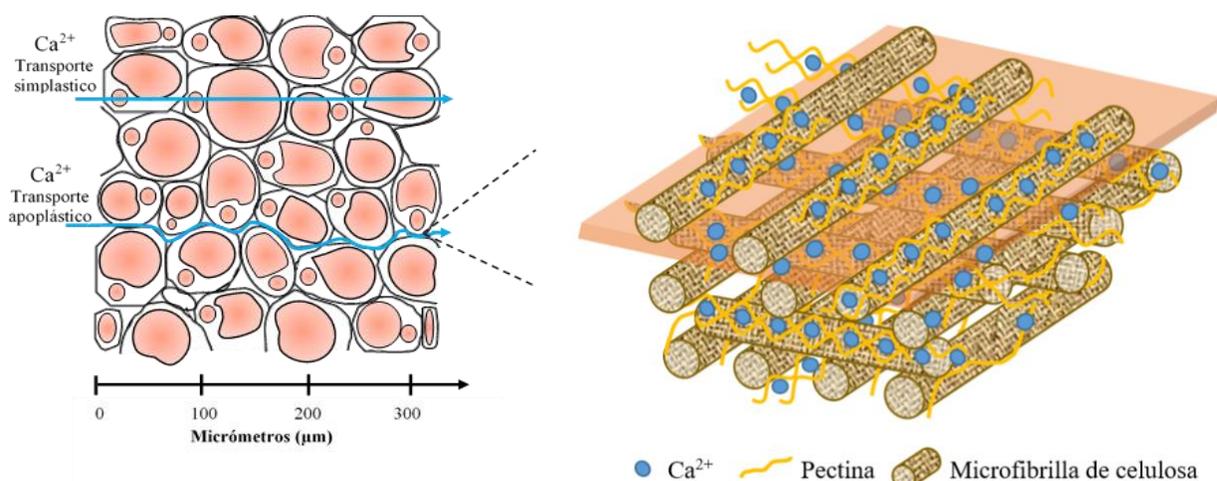


Figura 52. Vías de transporte de iones calcio (Ca^{2+}) a través del tejido de papaya Maradol y la interacción con los componentes de la pared celular.

Xiao et al. (2009) mencionan que un pretratamiento con ácido cítrico forma poros grandes y no uniformes y muchos gránulos de almidón en la superficie de papa y que esta estructura determina su función, facilitando la rápida migración del agua durante el secado. En tejidos de mango, la infusión en solución de Ca-PME mantiene la estructura celular permitiendo el flujo de agua dentro de la célula (Kirtil et al., 2014). Con respecto a la difusión de calcio, el pretratamiento osmótico con sacarosa y lactato de calcio restringe la difusión de calcio debido al encostramiento de la superficie de tejido de piña (Fernández et al., 2019).

4.7. Mecanismo de interacción de Ca^{2+} -PMFC

La **Figura 51** muestra la interacción de los iones de calcio (Ca^{2+}) y el modelo vegetal semisólido formulado con los componentes de la pared celular (**Anexo 5a**). El modelo semisólido contenido dentro del papel filtro fue de 1.5 cm/lado de dimensión (**Anexo 5b**), similar a la geometría cubica de papaya (**Fig. 51a**). La porosidad del papel filtro permitió la difusión de los iones de calcio (Ca^{2+}), por lo tanto, la interacción de los Ca^{2+} con la superficie del modelo vegetal semisólido se consideró en $t=0$. La reestructuración de la muestra semisólida fue visible debido a la formación de una estructura sólida compacta cuyo espesor fue dependiente del tiempo de inmersión (**Fig. 51b**). La profundidad de la difusión fue dependiente principalmente del tiempo de inmersión (3 h). Entre $t=0$ y $t=\theta$ se formó la mayor cantidad de estructuras cálcicas posibles alcanzando hasta 5 mm de espesor (**Fig. 51c**). La formación de las estructuras cálcicas estuvo acompañada de un incremento de volumen que fue evidente en las dos caras sin papel filtro, esto se debió a que la interacción de los Ca^{2+} con las pectinas no está limitada por una estructura organizada (paredes celulares) como en el caso del tejido de papaya (**Fig. 51d**). En este mismo sentido, el reacomodo de las cadenas de pectinas por acción de los Ca^{2+} en el modelo vegetal facilitó el incremento de volumen (**Anexo 6**). La capa externa (estructura cálcica formada) sirvió como recubrimiento sólido de la muestra semisólida a la cual los Ca^{2+} aún no han llegado, es decir el centro de la muestra (**Anexo 7**).

La difusión de los Ca^{2+} a través del modelo vegetal permite la interacción con las pectinas y microfibrillas de celulosa, es decir, la difusión es el principal fenómeno del cual depende la formación de estructuras cálcicas. El comportamiento de las muestras semisólidas al ser pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ difieren de los tejidos vegetales debido a que no presentan una estructura

organizada por paredes celulares y membrana plasmática, por lo que la restructuración fue más profunda (aproximadamente a 5 mm de la superficie) comparada con el tejido de papaya.

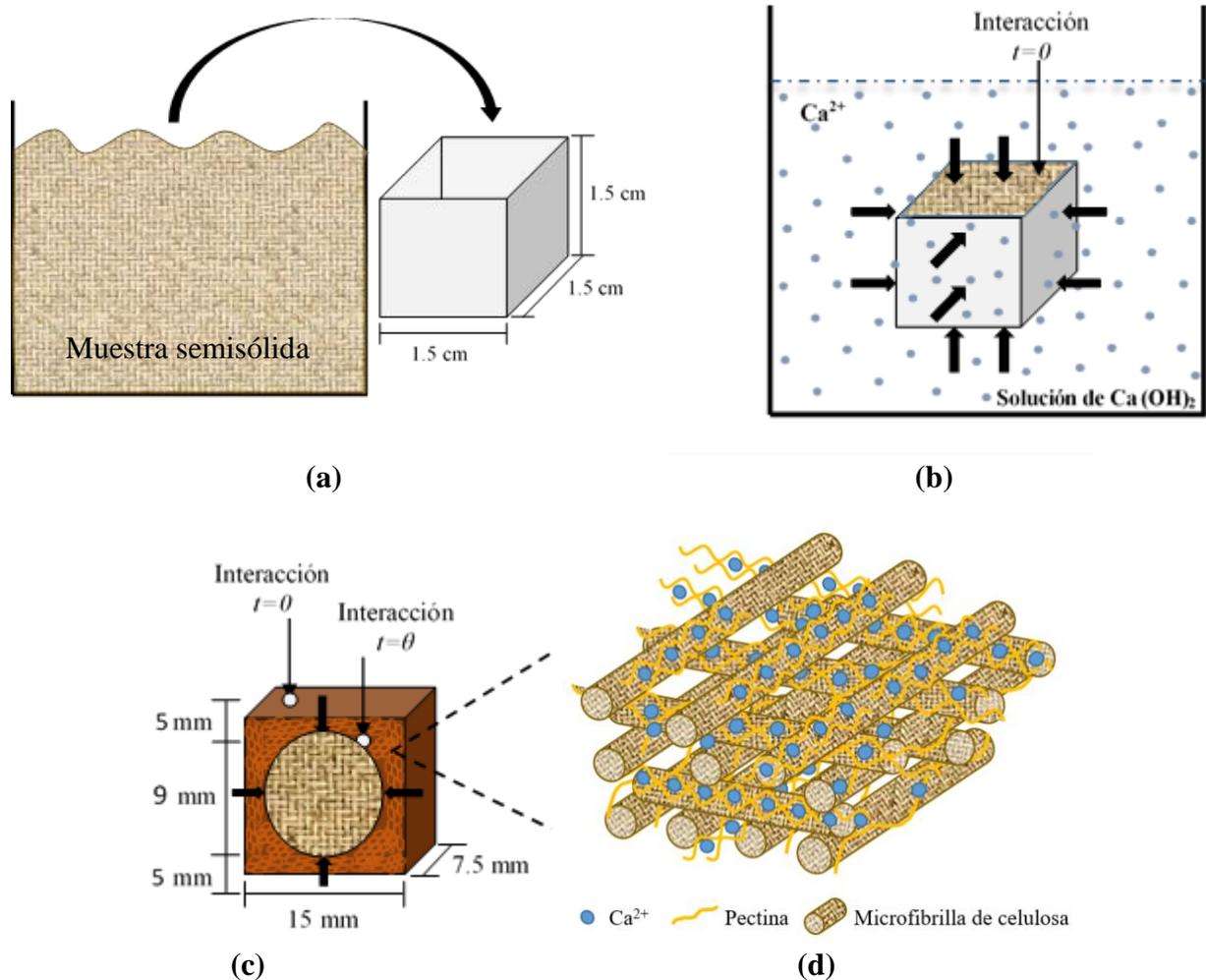


Figura 53. Representación esquemática del mecanismo de interacción de iones calcio (Ca^{2+}) con la muestra modelo.

La acumulación y distribución de calcio en la fruta se muestra altamente dependiente del suministro de agua y de las interacciones de la pared celular en el apoplasto (Hocking, Tyerman, Burton, & Gilliam, 2016), debido a que de forma simplástica se reduce la capacidad de movimiento de los Ca^{2+} a una larga distancia (Hocking et al., 2016). Las muestras, tanto de papaya

como el modelo pretratado con la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ estuvieron sometidas en un medio acuoso, lo cual facilitó la difusión del ion Ca^{2+} y el ion OH^- . El agua destilada usada como vehículo permite una gradual y eficiente disociación en iones Ca^{2+} y OH^- (Dausage et al., 2017). Cuando hay una concentración alta de calcio en el tejido las paredes celulares pueden ser demasiado rígidas (Cybulska et al., 2011). El modelo vegetal respondió positivamente formando estructuras cálcicas aun con la presencia de microfibrillas de celulosa. Esto se debe a que la capacidad óptima de la pectina baja en metilo (DM 30%) para formar fuertes conexiones con celulosa es posible en presencia de calcio en una concentración de 12 mM (Cybulska et al., 2011). Szymańska-Chargot et al. (2018) mencionan que estas formas de celulosa (microfibrillas) exhiben propiedades únicas tales como alta resistencia y rigidez cuando son compuestas principalmente con calcio. Por otra parte, aproximadamente el 60-80% de pectina impacta en las propiedades mecánicas en la formación de geles y 20-40% (que contiene cadenas laterales de azúcar neutras) interactúan íntimamente con microfibrillas de celulosa en el punto de ensamblaje (Lopez-Sanchez et al., 2016). Considerando aspectos de la teoría molecular, Nap & Szleifer (2018) indican que el tamaño y el rango de las repulsiones efectivas disminuyen con el aumento de la concentración de calcio debido a la capacidad de formar puentes de calcio, que reducen la carga efectiva de las capas de polímero y a concentraciones suficientes de Ca^{2+} pueden hacer que las capas de polímero colapsen. Con concentraciones de iones de calcio superiores a 1 mM, las repulsiones desaparecen y se producen atracciones (Nap & Szleifer, 2018).

4.8. Enunciados teóricos sobre la interacción Ca^{2+} -tejido de papaya y PMFC

Los enunciados teóricos propuestos a continuación tienen como finalidad describir el mecanismo de interacción de los iones de calcio (Ca^{2+}) con la microestructura del tejido de papaya y el modelo PMFC durante el pretratamiento con solución de hidróxido de calcio y los efectos del cambio de la microestructura sobre características químicas, texturales y comportamiento durante el secado convectivo. Estos enunciados están basados en los resultados obtenidos experimentalmente y en la observación de la experimentación llevada a cabo en el presente trabajo.

1. El mecanismo principal de transporte de los iones Ca^{2+} en la microestructura del tejido de papaya y PMFC es por difusión, esto es, de la superficie hacia el interior de ambas muestras demostrado a 3 h de pretratamiento y hasta alcanzar el equilibrio.
2. La interacción de los Ca^{2+} con las paredes celulares de la microestructura de papaya es por la vía apoplástica principalmente debido a los espacios extracelulares y poros presentes en la matriz y la vía simplástica dependerá de las acuaporinas y de la selectividad de la membrana plasmática .
3. El incremento de Ca^{2+} en el tejido de papaya y PMFC es dependiente de la concentración de soluto, la temperatura de la solución, el tiempo de inmersión, solubilidad de la fuente de Ca y pH, además de la microestructura y composición química del tejido vegetal.
4. La formación de microestructuras cálcicas es dependiente de la interacción de Ca^{2+} y grupos carboxilos libres de los polisacáridos que componen la pared celular (pectina, celulosa y hemicelulosa), considerando las cadenas de pectina como las predominantes.
5. Las microestructuras cálcicas se forman mediante enlaces covalentes (Ca^{2+} - RCOOH), en menor grado son estabilizadas por puentes de hidrogeno y fuerzas de Van Der Waals.

6. El efecto alcalino del hidróxido de calcio provoca degradación de los monosacáridos y disacáridos de la microestructura celular, la degradación por efecto alcalino facilita la formación de estructuras cálcicas.
7. La estabilidad de las microestructuras cálcicas aporta un incremento en la rigidez, dureza, cohesión, elasticidad, gomosidad y masticabilidad del tejido de papaya y PMFC pretratados. En general, el trabajo requerido para lograr una deformación de las muestras incrementa significativamente.
8. La estabilidad de las microestructuras cálcicas permite la salida de agua más rápido y en menor tiempo durante la deshidratación y el secado, por medio de los canales y/o espacios que se forman durante la modificación de la microestructura celular.

Conclusiones

El pretratamiento con solución de hidróxido de calcio (1.5 g/100 mL H₂O, 25 °C y 3 h) incrementó el contenido de calcio (Ca) en muestras de papaya y modelo PMFC, además, este incremento fue continuo en ambas muestras hasta alcanzar el equilibrio. Esta relación del contenido de Ca en el equilibrio podría indicar que el mecanismo de transporte de Ca²⁺ es la difusión a través de la microestructura de las muestras.

El pretratamiento de Ca provocó la formación de microestructuras cálcicas en las paredes celulares del tejido de papaya Maradol, las cuales fueron visibles mediante SEM-HR. La formación de microestructuras fue por interacción de Ca²⁺-pectina y celulosa, los cuales son componentes principales de las paredes celulares del tejido de papaya. Con la muestra modelo de pectina y microfibrillas de celulosa (PMFC) se confirmó la interacción de Ca²⁺ mediante la formación de microestructuras cálcicas en forma de ramificaciones similares a las observadas en el tejido de papaya pretratado con Ca. Las microestructuras cálcicas formadas de la superficie hacia el interior de muestras de papaya y PMFC mostraron un perfil de contenido de Ca obtenido mediante espectrometría EDS, este perfil al igual que el equilibrio alcanzado en el contenido de Ca soportan que la difusión es el principal mecanismo de transporte de Ca²⁺ en ambas muestras.

El pretratamiento de Ca incrementó la rapidez de secado y por consiguiente la pérdida de humedad de muestras PMFC y papaya, en esta última se registró un tiempo 40 % menor en comparación con muestras no pretratadas. Por lo tanto, la eliminación de agua del tejido de papaya pretratado con una $D_{ef} = 1.86 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ es mayor que en las muestras control con una $D_{ef} = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y para PMFC fue una $D_{ef} = 2.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Además, las micrografías obtenidas confirmaron que el pretratamiento evitó la deformación y el colapso de la microestructura comparado con la de muestras control. El pretratamiento de Ca incrementó la dureza, la

cohesividad, la adhesividad, la elasticidad, la masticabilidad y la gomosis de ambas muestras, pero después del secado por convección, la adhesividad disminuye en tejido de papaya debido a la pérdida de agua por efecto térmico. La modificación de la microestructura de papaya por efecto de Ca^{2+} causaron cambios favorables en los parámetros físicos de textura y en PMFC valores de los parámetros físicos fueron adquiridos en comparación con muestras control. Además, la dureza y estabilidad de las microestructuras formadas en ambas muestras disminuyen la deformación y la pérdida de geometría es mínima. Las muestras pretratadas pueden ser utilizadas como materia prima para la deshidratación osmótica y otros métodos de secado.

Referencias

- Agoda-Tandjawa, G., Durand, S., Gaillard, C., Garnier, C., & Doublier, J.-L. (2012). Rheological behaviour and microstructure of microfibrillated cellulose suspensions/low-methoxyl pectin mixed systems. Effect of calcium ions. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1045–1057. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.021>
- Aguilera, J. M. (2005). Why food micro structure? *Journal of Food Engineering*, 67(1–2), 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.050>
- Ahrne, L., Prothon, F., & Funebo, T. (2003). Comparison of drying kinetics and texture effects of two calcium pretreatments before microwave-assisted dehydration of apple and potato. *International Journal of Food Science and Technology*, 38(4), 411–420. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2003.00712.x>
- Alzamora, S. M., Salvatori, D., Tapia, M. S., López-Malo, A., Welti-Chanes, J., & Fito, P. (2005). Novel functional foods from vegetable matrices impregnated with biologically active compounds. *Journal of Food Engineering*, 67(1–2), 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.067>
- AOAC. (1990). *Official methods of analysis* (13th Ed). Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists.
- Arrhenius, S. (1887). Über die dissociation der in wasser gelösten stoffe. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1, 631–648.
- Assis, F. R., Rodrigues, L. G. G., Tribuzi, G., de Souza, P. G., Carciofi, B. A. M., & Laurindo, J. B. (2019). Fortified apple (*Malus* spp., var. Fuji) snacks by vacuum impregnation of calcium lactate and convective drying. *LWT*, 113, 108298. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108298>

- Banjongsinsiri, P. ., Shields, J., & Wicker, L. (2004). Vacuum infusion of plant or fungal pectinmethylesterase and calcium affects the texture and structure of eggplant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(26), 8214–8223. <https://doi.org/10.1021/JF0487405>
- Barragán-Iglesias, J., Méndez-Lagunas, L. L., & Rodríguez-Ramírez, J. (2018). Ripeness indexes and physicochemical changes of papaya (*Carica papaya* L. cv. Maradol) during ripening on-tree. *Scientia Horticulturae*, 236, 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.012>
- Barragán-Iglesias, J., Rodríguez-Ramírez, J., Sablani, S. S., & Méndez-Lagunas, L. L. (2019). Texture analysis of dried papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol) pretreated with calcium and osmotic dehydration. *Drying Technology*, 37(7), 906–919. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1473420>
- Barrera, C., Betoret, N., Betoret, E., & Fito, P. (2016). Calcium and temperature effect on structural damage of hot air dried apple slices: Nonlinear irreversible thermodynamic approach and rehydration analysis. *Journal of Food Engineering*, 189, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.024>
- Barrett, D. M., Beaulieu, J. C., & Shewfelt, R. (2010). Color, flavor, texture, and nutritional quality of fresh-cut fruits and vegetables: desirable levels, instrumental and sensory measurement, and the effects of processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(5), 369–389. <https://doi.org/10.1080/10408391003626322>
- Berg, J. M., Tymoczko, J. L., & Stryer, L. (2008). Bioquímica. In J. M. Macarulla (Ed.), *Bioquímica* (Sexta ed). Barcelona, España: Editorial Reverté S A.
- Betoret, N., Martinyz-Monzo, J., Fito, P. J., & Fito, P. (2005). Calcium and iron distribution in fortified vacuum-impregnated fruits determined by Electron Dispersion X-ray Microanalysis. *Journal of Food Science*, 70(1), E26–E30. <https://doi.org/10.1111/j.1365->

2621.2005.tb09033.x

Bourne, M. C. (1983). Physical properties and structure of horticultural crops. In M. Peleg & E.

B. Bagley (Eds.), *Physical properties of foods* (pp. 207–228).

<https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2007.00114.x>

Braccini, I., & Pérez, S. (2001). Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: The egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2, 1089–1096.

<https://doi.org/10.1021/bm010008g>

Brønsted, J. N. (1923). Some remarks on the concept of acids and bases. *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas*, 42, 718–728.

<https://doi.org/10.4159/harvard.9780674366701.c69>

Broxterman, S. E., & Schols, H. A. (2018). Interactions between pectin and cellulose in primary plant cell walls. *Carbohydrate Polymers*, 192, 263–272.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.070>

Callister, W. D. (2007). *Materials science and engineering. An introduction* (7ma Ed). San Diego, USA: John Wiley and Sons Inc.

Canizares, D., & Mauro, M. A. (2015). Enhancement of quality and stability of dried papaya by pectin-based coatings as air-drying pretreatment. *Food and Bioprocess Technology*, 8(6),

1187–1197. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1483-2>

Capel, F., Nicolai, T., Durand, D., Boulenger, P., & Langendorff, V. (2006). Calcium and acid induced gelation of (amidated) low methoxyl pectin. *Food Hydrocolloids*, 20(6), 901–907.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2005.09.004>

Cen, H., Lu, R., Mendoza, F., & Beaudry, R. M. (2013). Relationship of the optical absorption and scattering properties with mechanical and structural properties of apple tissue.

- Postharvest Biology and Technology*, 85, 30–38.
<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.04.014>
- Chan, S. Y., Choo, W. S., Young, D. J., & Loh, X. J. (2017). Pectin as a rheology modifier: Origin, structure, commercial production and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 161, 118–139. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.033>
- Chang, R., & College, W. (2002). *Química General* (7ma Ed). Mexico, D.F.: McGraw-Hill Interamericana Editores.
- Civille, G. V., & Szczesniak, A. S. (1973). Guidelines to training a texture profile panel. *Journal of Texture Studies*, 4(2), 204–223. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1973.tb00665.x>
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2da Ed). London: Brunel University Uxbridge, Oxford Univesity Press.
- Cybulska, J., Zdunek, A., & Konstankiewicz, K. (2011). Calcium effect on mechanical properties of model cell walls and apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 102(3), 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.08.019>
- Dausage, P., Dhirawani, R. B., Marya, J., Dhirawani, V., & Kumar, V. (2017). A comparative study of ion diffusion from calcium hydroxide with various herbal pastes through dentin. *International Journal of Clinical Pediatric Dentistry*, 10(1), 41–44.
<https://doi.org/10.5005/jp-journals-10005-1405>
- Dergal, S. B. (2013). Hidratos de carbono. In S. B. Dergal (Ed.), *Química de los alimentos* (5ta Ed, pp. 31–93). Retrieved from www.freelibros.org
- Díaz-Maroto, M. C., Sánchez-Palomo, E., Castro, L., González-Viñas, M., & Pérez-Coello, M. S. (2004). Changes produced in the aroma compounds and structural integrity of basil (*Ocimum basilicum* L) during drying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*,

- 84(15), 2070–2076. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1921>
- Dobies, M., Kuśmia, S., & Jurga, S. (2005). 1H NMR and rheological studies of the calcium induced gelation process in aqueous low methoxyl pectin solutions. *Acta Physica Polonica A*, 108(1), 33–46. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.108.33>
- Edwards, M. (1999). Vegetables and fruit. In A. J. Rosenthal (Ed.), *Food texture: measurement and perception* (pp. 259–282). Gaithersburg (Maryland): Aspen Publishers, Inc.
- Einhorn-Stoll, U., Kastner, H., Urbisch, A., Kroh, L. W., & Drusch, S. (2019). Thermal degradation of citrus pectin in low-moisture environment - Influence of acidic and alkaline pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 86, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.030>
- Eisenberg, B. (2013). Ionic interactions are everywhere. *Physiology*, 28(1), 28–38. <https://doi.org/10.1152/physiol.00041.2012>
- El-Aouar, Â. A., Azoubel, P. M., & Murr, F. E. X. (2003). Drying kinetics of fresh and osmotically pre-treated papaya (*Carica papaya* L.). *Journal of Food Engineering*, 59(1), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00434-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00434-X)
- Fava, L. R. G., & Saunders, W. P. (1999). Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indications. *International Endodontic Journal*, 32(4), 257–282. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2591.1999.00232.x>
- Fernández, P. R., Mascheroni, R. H., & Ramallo, L. A. (2019). Ascorbic acid and calcium uptake in pineapple tissue through different sucrose concentrations of impregnation solution. *Journal of Food Engineering*, 261, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.012>
- Fraeye, I., Duvetter, T., Doungla, E., Van Loey, A., & Hendrickx, M. (2010). Fine-tuning the properties of pectin–calcium gels by control of pectin fine structure, gel composition and

- environmental conditions. *Trends in Food Science & Technology*, 21(5), 219–228.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.02.001>
- Garcia, C. C., Caetano, L. C., de Souza Silva, K., & Mauro, M. A. (2014). Influence of Edible Coating on the Drying and Quality of Papaya (*Carica papaya*). *Food and Bioprocess Technology*, 7(10), 2828–2839. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1350-6>
- Germer, S. P. M., Ferrari, C. C., Lancha, J. P., Berbari, S. A. G., Carmello-Guerreiro, S. M., & Ruffi, C. R. G. (2014). Influence of processing additives on the quality and stability of dried papaya obtained by osmotic dehydration and conventional air drying. *Drying Technology*, 32(16), 1956–1969. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.924963>
- Gilliham, M., Dayod, M., Hocking, B. J., Xu, B., Conn, S. J., Kaiser, B. N., ... Tyerman, S. D. (2011). Calcium delivery and storage in plant leaves: exploring the link with water flow. *Journal of Experimental Botany*, 62(7), 2233–2250. <https://doi.org/10.1093/jxb/err111>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., ... Michael, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3rd, ed.). New York: Springer US.
- Gonzalez, M. E., Anthon, G. E., & Barrett, D. M. (2010). Onion cells after high pressure and thermal processing: comparison of membrane integrity changes using different analytical methods and impact on tissue texture. *Journal of Food Science*, 75(7), E426–E432.
<https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01767.x>
- Grant, G. T., Morris, E. R., Rees, D. A., Smith, P. J. C., & Thom, D. (1973). Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*, 32(1), 195–198. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(73\)80770-7](https://doi.org/10.1016/0014-5793(73)80770-7)
- Gras, M. ., Vidal, D., Betoret, N., Chiralt, A., & Fito, P. (2003). Calcium fortification of

- vegetables by vacuum impregnation. *Journal of Food Engineering*, 56(2–3), 279–284.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00269-8)
- Green, M. L. (1980). The formation and structure of milk protein gels. *Food Chemistry*, 6(1), 41–49. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(80\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0308-8146(80)90005-9)
- Guiné, R. P. F. (2018). The drying of foods and its effect on the physical-chemical, sensorial and nutritional properties. *ETP International Journal of Food Engineering*, 93–100.
<https://doi.org/10.18178/ijfe.4.2.93-100>
- Halder, A., Datta, A. K., & Spanswick, R. M. (2011). Water transport in cellular tissues during thermal processing. *AIChE Journal*, 57(9), 2574–2588. <https://doi.org/10.1002/aic.12465>
- Harholt, J., Suttangkakul, A., & Vibe Scheller, H. (2010). Biosynthesis of Pectin. *Plant Physiology*, 153(2), 384–395. <https://doi.org/10.1104/pp.110.156588>
- Hocking, B., Tyerman, S. D., Burton, R. A., & Gilliam, M. (2016). Fruit calcium: transport and physiology. *Frontiers in Plant Science*, 7(April), 1–17.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00569>
- Jackman, R. L., & Stanley, D. W. (1995). Perspectives in the textural evaluation of plant foods. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)89053-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)89053-6)
- Jain, V., Chawla, S., Choudhary, P., & Jain, S. (2019). Post-harvest calcium chloride treatments influence fruit firmness, cell wall components and cell wall hydrolyzing enzymes of Ber (*Ziziphus mauritiana* Lamk.) fruits during storage. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4535–4542. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03934-z>
- Jayaraman, K. S., & Gupta, D. K. D. (2006). Drying of fruits and vegetables. In A. S. Mujumdar (Ed.), *Handbook of Industrial Drying* (3ra Edicio, pp. 606–634). Taylor & Francis.: Taylor

& Francis.

Kaláb, M., Allan-Wojtas, P., & Miller, S. S. (1995). Microscopy and other imaging techniques in food structure analysis. *Trends in Food Science & Technology*, 6(6), 177–186.

[https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)89052-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)89052-4)

Kastner, H., Einhorn-Stoll, U., & Drusch, S. (2017). Structure formation in sugar containing pectin gels - Influence of gel composition and cooling rate on the gelation of non-amidated and amidated low-methoxylated pectin. *Food Hydrocolloids*, 73, 13–20.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.023>

Keestra, K. (2010). Plant cell walls. *Plant Physiology*, 154(2), 483–486.

<https://doi.org/10.1104/pp.110.161240>

Khan, A. A., & Vincent, J. F. V. (1993). Compressive stiffness and fracture properties of apple and potato parenchyma. *Journal of Texture Studies*, 24(4), 423–435.

<https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1993.tb00052.x>

Khan, M. I. H., Wellard, R. M., Nagy, S. A., Joardder, M. U. H., & Karim, M. A. (2017).

Experimental investigation of bound and free water transport process during drying of hygroscopic food material. *International Journal of Thermal Sciences*, 117, 266–273.

<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.04.006>

Kirtil, E., Oztop, M. H., Sirijariyawat, A., Ngamchuachit, P., Barrett, D. M., & McCarthy, M. J.

(2014). Effect of pectin methyl esterase (PME) and CaCl₂ infusion on the cell integrity of fresh-cut and frozen-thawed mangoes: An NMR relaxometry study. *Food Research International*, 66, 409–416.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.10.006>

Kunzek, H., Kabbert, R., & Gloyna, D. (1999). Aspects of material science in food processing:

changes in plant cell walls of fruits and vegetables. *Zeitschrift Fuer Lebensmittel-*

- Untersuchung Und -Forschung*, 208(4), 233–250. <https://doi.org/10.1007/s002170050410>
- Li, D., Zhu, Z., & Sun, D.-W. (2018). Effects of freezing on cell structure of fresh cellular food materials: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 75, 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.019>
- Lima, M. M. de, Tribuzi, G., Souza, J. A. R. de, Souza, I. G. de, Laurindo, J. B., & Carciofi, B. A. M. (2016). Vacuum impregnation and drying of calcium-fortified pineapple snacks. *LWT - Food Science and Technology*, 72, 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.016>
- Lima, M. S., Paiva, E. P., Andrade, S. A. C., & Paixão, J. A. (2010). Fruit pectins – A suitable tool for screening gelling properties using infrared spectroscopy. *Food Hydrocolloids*, 24(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.04.002>
- Lin, D., Lopez-Sanchez, P., Selway, N., & Gidley, M. J. (2018). Viscoelastic properties of pectin/cellulose composites studied by QCM-D and oscillatory shear rheology. *Food Hydrocolloids*, 79, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.019>
- Lopez-Sanchez, P., Martinez-Sanz, M., Bonilla, M. R., Wang, D., Walsh, C. T., Gilbert, E. P., ... Gidley, M. J. (2016). Pectin impacts cellulose fibre architecture and hydrogel mechanics in the absence of calcium. *Carbohydrate Polymers*, 153, 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.113>
- Lovera, N. N., Ramallo, L., & Salvadori, V. O. (2018). Effects of different freezing methods on calcium enriched papaya (*Carica papaya* L.). *Journal of Food Science and Technology*, 55(6), 2039–2047. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3118-x>
- Lovera, N., Ramallo, L., & Salvadori, V. (2014). Effect of processing conditions on calcium content, firmness, and color of papaya in syrup. *Journal of Food Processing*, 2014, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/603639>

- Lucey, J. A. (2008). Milk protein gels. In & H. S. Thompson, M. Boland (Ed.), *Milk proteins: From expression to food* (pp. 449–481). San Diego, USA: Academia Press.
- Luna-Guzmán, I., & Barrett, 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. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(00\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(00)00079-X)
- Luna-Guzmán, I., Cantwell, M., & Barrett, D. M. (1999). Fresh-cut cantaloupe: effects of CaCl₂ dips and heat treatments on firmness and metabolic activity. *Postharvest Biology and Technology*, *17*(3), 201–213. [https://doi.org/10.1016/S0925-5214\(99\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0925-5214(99)00048-4)
- Maron, S. H., & Prutton, C. F. (2002). *Fundamentos de fisicoquímica* (G. E. NORIEGA, ed.). Mexico, D.F.: LIMUSA S.A. de C.V.
- Martín-Diana, A. B., Rico, D., Frías, J. M., Barat, J. M., Henahan, G. T. M., & Barry-Ryan, C. (2007). Calcium for extending the shelf life of fresh whole and minimally processed fruits and vegetables: a review. *Trends in Food Science & Technology*, *18*(4), 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.11.027>
- Mathews, C. K., & Van Holde, K. E. (1998). *Bioquímica* (2da Ed). Madrid: McGraw Hill/Interamericana.
- Mauro, M. A., Dellarosa, N., Tylewicz, U., Tappi, S., Laghi, L., Rocculi, P., & Rosa, M. D. (2016). Calcium and ascorbic acid affect cellular structure and water mobility in apple tissue during osmotic dehydration in sucrose solutions. *Food Chemistry*, *195*, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.096>
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (2002). *Operaciones unitarias en Ingeniería Química* (6ta Ed). México: McGraw-Hill/Interamericana editores.
- McFeeters, R. F., & Fleming, H. P. (1989). Inhibition of cucumber tissue softening in acid brines

- by multivalent cations: inadequacy of the pectin “egg box” model to explain textural effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(4), 1053–1059.
<https://doi.org/10.1021/jf00088a052>
- Mir-Marqués, A., Domingo, A., Cervera, M. L., & de la Guardia, M. (2015). Mineral profile of kaki fruits (*Diospyros kaki* L.). *Food Chemistry*, 172, 291–297.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.076>
- Moreira, H. R., Munarin, F., Gentilini, R., Visai, L., Granja, P. L., Tanzi, M. C., & Petrini, P. (2014). Injectable pectin hydrogels produced by internal gelation: pH dependence of gelling and rheological properties. *Carbohydrate Polymers*, 103(1), 339–347.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.057>
- Morris, E. R., Gidley, M. J., Murray, E. J., Powell, D. A., & Rees, D. A. (1980). Characterization of pectin gelation under conditions of low water activity, by circular dichroism, competitive inhibition and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2(5), 327–330. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(80\)90058-6](https://doi.org/10.1016/0141-8130(80)90058-6)
- Morris, E. R., Powell, D. A., Gidley, M. J., & Rees, D. A. (1982). Conformations and interactions of pectins. *Journal of Molecular Biology*, 155(4), 507–516.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(82\)90484-3](https://doi.org/10.1016/0022-2836(82)90484-3)
- Muñiz-Becerá, S., Méndez-Lagunas, L. L., Rodríguez-Ramírez, J., Sandoval-Torres, S., López-Ortíz, A., & Barriada-Bernal, L. G. (2020). Modeling of solute transport inside plant tissue during osmotic dehydration of apple. *Drying Technology*, 1–14.
<https://doi.org/10.1080/07373937.2020.1798994>
- Musse, M., Cambert, M., & Mariette, F. (2010). NMR study of water distribution inside tomato cells: effects of water stress. *Applied Magnetic Resonance*, 38(4), 455–469.

<https://doi.org/10.1007/s00723-010-0139-7>

- Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2005). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics A*, 80(1), 155–159. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2225-2>
- Nap, R. J., & Szeifer, I. (2018). Effect of calcium ions on the interactions between surfaces end-grafted with weak polyelectrolytes. *The Journal of Chemical Physics*, 149(16), 163309. <https://doi.org/10.1063/1.5029377>
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. M. (2013). Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning*, 35(3), 141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- Ngouémazong, D. E., Jolie, R. P., Cardinaels, R., Fraeye, I., Van Loey, A., Moldenaers, P., & Hendrickx, M. (2012). Stiffness of Ca²⁺-pectin gels: combined effects of degree and pattern of methylesterification for various Ca²⁺ concentrations. *Carbohydrate Research*, 348, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.11.011>
- Nieto, A. B., Salvatori, D. M., Castro, M. A., & Alzamora, S. M. (2004). Structural changes in apple tissue during glucose and sucrose osmotic dehydration: shrinkage, porosity, density and microscopic features. *Journal of Food Engineering*, 61(2), 269–278. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00108-0)
- O’Sullivan, J. J., & O’Mahony, J. A. (2016). Food Ingredients. In *Reference Module in Food Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.03407-7>
- Oakenfull, D., & Scott, A. (1984). Hydrophobic Interaction in the Gelation of High Methoxyl Pectins. *Journal of Food Science*, 49(4), 1093–1098. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1984.tb10401.x>

- Pandey, D. K., Verma, R., & Chahar, V. K. (2008). Effect of Pretreatments on Air Drying of Papaya Cubes. *International Journal of Food Engineering*, 4(5).
<https://doi.org/10.2202/1556-3758.1152>
- Paudel, E., Boom, R. M., van Haaren, E., Siccama, J., & van der Sman, R. G. M. (2016). Effects of cellular structure and cell wall components on water holding capacity of mushrooms. *Journal of Food Engineering*, 187, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.04.009>
- Pereira, T., de Almeida, P. S. G., de Azevedo, I. G., da Cunha, M., de Oliveira, J. G., da Silva, M. G., & Vargas, H. (2009). Gas diffusion in ‘Golden’ papaya fruit at different maturity stages. *Postharvest Biology and Technology*, 54(3), 123–130.
<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2009.07.010>
- Phanumong, P., Sangsuwan, J., Kim, S. M., & Rattanapanone, N. (2016). The improvement of texture and quality of minimally processed litchi fruit using various calcium salts. *Journal of Food Processing and Preservation*, 40(6), 1297–1308. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12715>
- Poovaliah, B. W. (1986). Role of calcium in prolonging storage life of fruits and vegetables. *Food Technology*, 40(5), 86–89.
- Powell, D. A., Morris, E. R., Gidley, M. J., & Rees, D. A. (1982). Conformations and interactions of pectins. *Journal of Molecular Biology*, 155(4), 517–531.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(82\)90485-5](https://doi.org/10.1016/0022-2836(82)90485-5)
- Quiles, A., Hernando, I., Pérez-Munuera, I., Llorca, E., Larrea, V., & Ángeles Lluich, M. (2004). The effect of calcium and cellular permeabilization on the structure of the parenchyma of osmotic dehydrated ‘Granny Smith’ apple. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(13), 1765–1770. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1884>
- Ragoonanan, V., Hubel, A., & Aksan, A. (2010). Response of the cell membrane–cytoskeleton

- complex to osmotic and freeze/thaw stresses. *Cryobiology*, 61(3), 335–344.
<https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2010.10.160>
- Rahaman, A., Zeng, X.-A., Kumari, A., Rafiq, M., Siddeeg, A., Manzoor, M. F., ... Ahmed, Z. (2019). Influence of ultrasound-assisted osmotic dehydration on texture, bioactive compounds and metabolites analysis of plum. *Ultrasonics Sonochemistry*, 58, 104643.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104643>
- Ramírez, C., Troncoso, E., Muñoz, J., & Aguilera, J. M. (2011). Microstructure analysis on pre-treated apple slices and its effect on water release during air drying. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.020>
- Ranganathan, K., Subramanian, V., & Shanmugam, N. (2016). Effect of thermal and nonthermal processing on textural quality of plant tissues. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(16), 2665–2694. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.908348>
- Rico, D., Martín-Diana, A. B., Barat, J. M., & Barry-Ryan, C. (2007). Extending and measuring the quality of fresh-cut fruit and vegetables: a review. *Trends in Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.03.011>
- Rico, D., Martín-Diana, A. B., Frías, J. M., Barat, J. M., Henehan, G. T. M., & Barry-Ryan, C. (2007). Improvement in texture using calcium lactate and heat-shock treatments for stored ready-to-eat carrots. *Journal of Food Engineering*, 79(4), 1196–1206.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.032>
- Rodríguez, R. J., Méndez, L. L., Martínez, A. C., & Diego, N. F. (2001). *Patent No. MX 304462 B*. Retrieved from <https://siga.impi.gob.mx/newSIGA/content/common/principal.jsf>
- Sandoval-Torres, S., Tovilla-Morales, A. S., & Hernández-Bautista, E. (2017). Dimensionless modeling for convective drying of tuberous crop (*Solanum tuberosum*) by considering

shrinkage. *Journal of Food Engineering*, 214, 147–157.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.014>

Sansiribhan, S., Devahastin, S., & Soponronnarit, S. (2010). Quantitative evaluation of microstructural changes and their relations with some physical characteristics of food during drying. *Journal of Food Science*, 75(7), E453–E461. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01739.x>

Santagapita, P., Laghi, L., Panarese, V., Tylewicz, U., Rocculi, P., & Rosa, M. D. (2013). Modification of transverse NMR relaxation times and water diffusion coefficients of kiwifruit pericarp tissue subjected to osmotic dehydration. *Food and Bioprocess Technology*, 6(6), 1434–1443. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0818-5>

Sham, P. W. Y., Scaman, C. H., & Durance, T. D. (2001). Texture of vacuum microwave dehydrated apple chips as affected by calcium pretreatment, vacuum level, and apple variety. *Journal of Food Science*, 66(9), 1341–1347. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2001.tb15212.x>

Siddiqui, S., & Bangerth, F. (1996). The effect of calcium infiltration on structural changes in cell walls of stored apples. *Journal of Horticultural Science*, 71(5), 703–708. <https://doi.org/10.1080/14620316.1996.11515450>

Sikorski, P., Mo, F., Skjåk-Bræk, G., & Stokke, B. T. (2007). Evidence for Egg-box-compatible interactions in calcium–alginate gels from fiber X-ray diffraction. *Biomacromolecules*, 8(7), 2098–2103. <https://doi.org/10.1021/bm0701503>

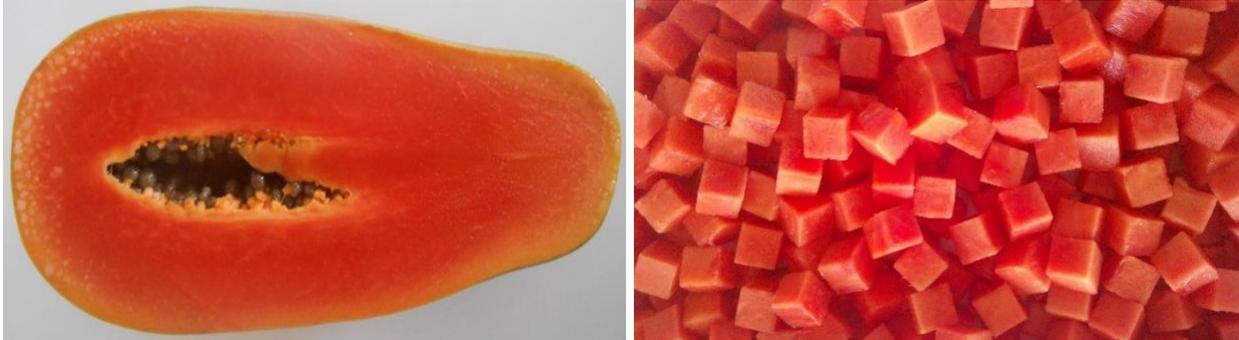
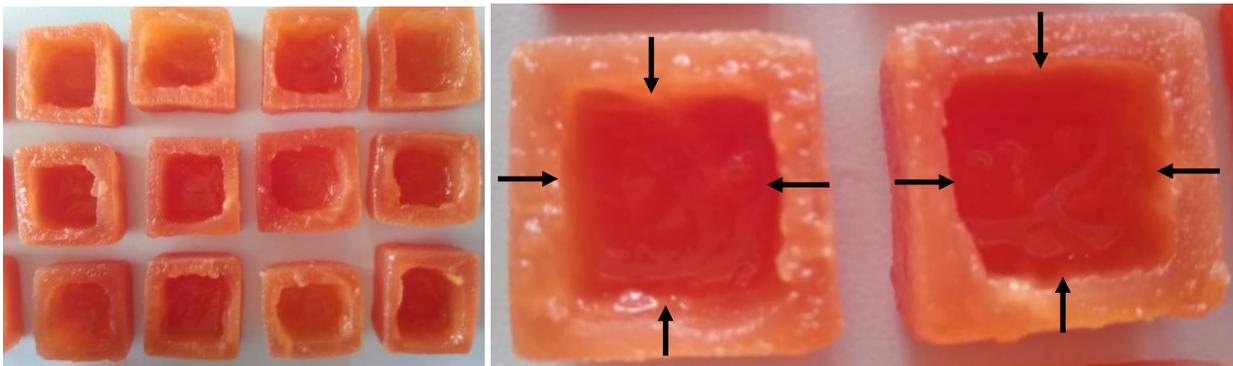
Silva, K. S., Fernandes, M. A., & Mauro, M. A. (2014). Effect of calcium on the osmotic dehydration kinetics and quality of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 134, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.02.020>

- Sippel, K. H., & Quioco, F. A. (2015). Ion-dipole interactions and their functions in proteins. *Protein Science*, 24, 1040–1046. <https://doi.org/10.1002/pro.2685>
- Song, F., Li, Z., & Raghavan, G. S. V. (2017). Combined microwave–hot-air drying of burdock slices with feedback temperature control at surface and core. *Drying Technology*, 35(14), 1781–1790. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1279626>
- Szczesniak, A. S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13(4), 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0950-3293\(01\)00039-8](https://doi.org/10.1016/S0950-3293(01)00039-8)
- Szymańska-Chargot, M., Cieśla, J., Chylińska, M., Gdula, K., Pieczywek, P. M., Koziół, A., ... Zdunek, A. (2018). Effect of ultrasonication on physicochemical properties of apple based nanocellulose-calcium carbonate composites. *Cellulose*, 25(8), 4603–4621. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1900-6>
- Tafti, A. P., Kirkpatrick, A. B., Alavi, Z., Owen, H. A., & Yu, Z. (2015). Recent advances in 3D SEM surface reconstruction. *Micron*, 78, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2015.07.005>
- Tappi, S., Mauro, M. A., Tylewicz, U., Dellarosa, N., Dalla Rosa, M., & Rocculi, P. (2017). Effects of calcium lactate and ascorbic acid on osmotic dehydration kinetics and metabolic profile of apples. *Food and Bioprocess Processing*, 103, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.01.010>
- Thibault, J. F., & Ralet, M. C. (2003). Physico-chemical properties of pectins in the cell walls and after extraction. In V. R. Voragen F., Schols H. (Ed.), *Advances in Pectin and Pectinase Research* (pp. 91–150). Dordrecht: Springer.
- Thibault, J. F., & Rinaudo, M. (1986). Chain association of pectic molecules during calcium-induced gelation. *Biopolymers*, 25, 455–468. <https://doi.org/10.1002/bip.360250306>

- Thor, K. (2019). Calcium—nutrient and messenger. *Frontiers in Plant Science*, 10.
<https://doi.org/10.3389/fpls.2019.00440>
- Tsioulpas, A., Lewis, M. J., & Grandison, A. S. (2007). Effect of minerals on casein micelle stability of cows' milk. *Journal of Dairy Research*, 74, 167–173.
<https://doi.org/10.1017/S0022029906002330>
- Udomkun, P., Mahayothee, B., Nagle, M., & Müller, J. (2014). Effects of calcium chloride and calcium lactate applications with osmotic pretreatment on physicochemical aspects and consumer acceptances of dried papaya. *International Journal of Food Science and Technology*, 49(4), 1122–1131. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12408>
- Ünal, G., & Akalin, A. S. (2013). Influence of fortification with sodium-calcium caseinate and whey protein concentrate on microbiological, textural and sensory properties of set-type yoghurt. *International Journal of Dairy Technology*, 66(2), 264–272.
<https://doi.org/10.1111/1471-0307.12016>
- Valdés, S. E. M. (2006). Hidratos de carbono. In S. B. Dergal (Ed.), *Química de los alimentos* (4ta Ed, pp. 29–117). México: PEARSON EDUCACIÓN.
- Van Buren, J. P. (1991). Function of pectin in plant tissue structure and firmness. In *The Chemistry and Technology of Pectin* (pp. 1–22). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-092644-5.50006-6>
- Ventura, I., Jammal, J., & Bianco-Peled, H. (2013). Insights into the nanostructure of low-methoxyl pectin–calcium gels. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 650–658.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.055>
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning Electron Microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X)

- Voiniciuc, C., Pauly, M., & Usadel, B. (2018). Monitoring polysaccharide dynamics in the plant cell wall. *Plant Physiology*, *176*(4), 2590–2600. <https://doi.org/10.1104/pp.17.01776>
- Voragen, A. J., Beldman, G., & Schols, H. A. (2001). Chemistry and enzymology of pectins. In B. V. McCleary & L. Prosky (Eds.), *Advanced Dietary Fibre Technology* (pp. 379–397). London: Blackwell Science.
- Waldron, K. W., Parker, M. L., & Smith, A. C. (2003). Plant cell walls and food quality. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *2*(4), 128–146. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2003.tb00019.x>
- Westerlund, E., Åman, P., Andersson, R., Andersson, R. E., & Rahman, S. M. M. (1991). Chemical characterization of water-soluble pectin in papaya fruit. *Carbohydrate Polymers*, *15*(1), 67–78. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90020-D](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90020-D)
- Xiao, H.-W., Lin, H., Yao, X.-D., Du, Z.-L., Lou, Z., & Gao, Z. (2009). Effects of different pretreatments on drying kinetics and quality of sweet potato bars undergoing air impingement drying. *International Journal of Food Engineering*, *5*(5). <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1758>
- Xu, W., Song, C., Li, Z., Song, F., Hu, S., Li, J., ... Vijaya Raghavan, G. S. (2018). Temperature gradient control during microwave combined with hot air drying. *Biosystems Engineering*, *169*, 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.02.013>
- Yang, X., Nisar, T., Liang, D., Hou, Y., Sun, L., & Guo, Y. (2018). Low methoxyl pectin gelation under alkaline conditions and its rheological properties: Using NaOH as a pH regulator. *Food Hydrocolloids*, *79*, 560–571. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.12.006>
- Yao, B. N., Tano, K., Konan, H. K., Bédié, G. K., Oulé, M. K., Koffi-Nevry, R., & Arul, J. (2014). The role of hydrolases in the loss of firmness and of the changes in sugar content

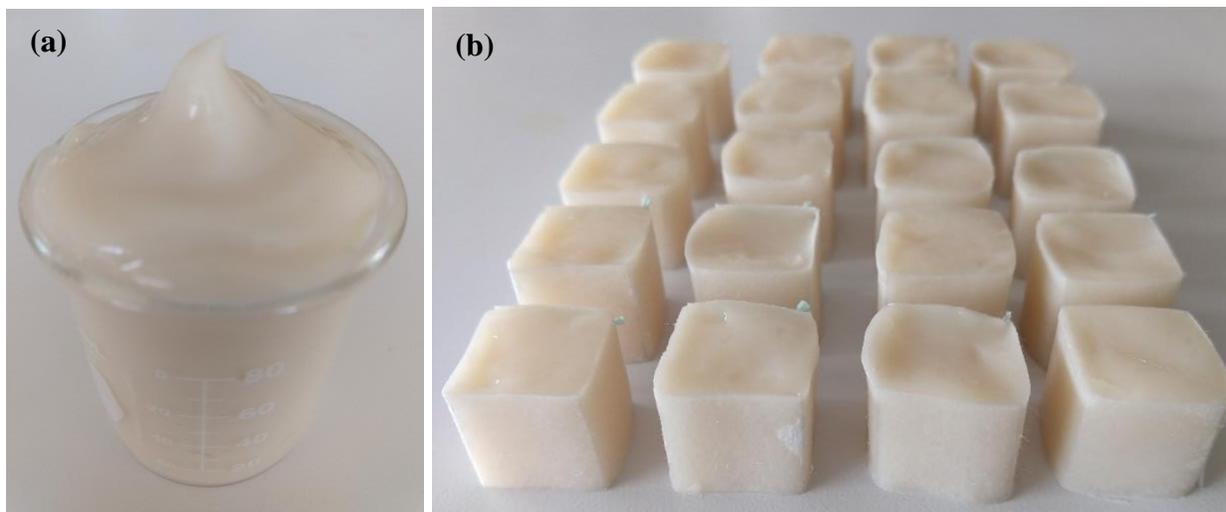
- during the post-harvest maturation of *Carica papaya* L. var solo 8. *Journal of Food Science and Technology*, *51*(11), 3309–3316. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0858-x>
- Yi, J.-Y., Lyu, J., Bi, J.-F., Zhou, L.-Y., & Zhou, M. (2017). Hot air drying and freeze drying pre-treatments coupled to explosion puffing drying in terms of quality attributes of mango, pitaya, and papaya fruit chips. *Journal of Food Processing and Preservation*, *41*(6), e13300. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13300>
- Zhang, C., Hicks, G., & Raikhel, N. (2015). Molecular composition of plant vacuoles: important but less understood regulations and roles of tonoplast lipids. *Plants*, *4*(2), 320–333. <https://doi.org/10.3390/plants4020320>
- Zhang, L., Wang, P., Sun, X., Chen, F., Lai, S., & Yang, H. (2020). Calcium permeation property and firmness change of cherry tomatoes under ultrasound combined with calcium lactate treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, *60*, 104784. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104784>
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In W. Zhou & Z. L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (pp. 1–40). https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1

Anexos**Anexo 1.** Parénquima esponjoso de papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol).**Anexo 2.** Secciones calcificadas durante el pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, muestras seccionadas a 7.5 mm de espesor.**Anexo 3.** Cubos de papaya no pretratados con calcio y secadas por convección a 70 °C y 1.5 m/s.

Anexo 4. Muestras de papaya Maradol pretratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y secadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y 1.5 m/s .



Anexo 5. Muestra modelo semisólida (a), formulada con pectina-microfibrillas de celulosa (PMFC) y contenida en geometrías cúbicas de papel filtro de $11\text{ }\mu\text{m}$ de poro (b).



Anexo 6. Muestra modelo semisólida formulada con pectina-microfibrillas de celulosa (PMFC) pretratada con solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Anexo 7. Estructura cálcica formada durante el pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de muestras modelo (PMFC), muestras seccionadas a 7.5 mm de espesor.

