



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

**MICROENCAPSULACIÓN DE EXTRACTOS DE CHILE HABANERO
(*Capsicum chinense*) EMPLEANDO SECADO POR ASPERSIÓN Y CO₂
SUPERCRITICO**

Tesis

Que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Alimentos

Presenta:

M.C. JOSÉ ARTURO OLGUÍN ROJAS

DIRECTORES

DRA. GUADALUPE DEL CARMEN RODRÍGUEZ JIMÉNES

DR. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA ALVARADO

DR. GERARDO FERNÁNDEZ BARBERO

H. Veracruz, Ver. Mex.

Febrero 2019

RESUMEN

Olguín Rojas, José Arturo. Doctorado en Ciencias en Alimentos. Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Veracruz. Febrero 2019. "MICROENCAPSULACIÓN DE EXTRACTOS DE CHILE HABANERO (*Capsicum chinense*) EMPLEANDO SECADO POR ASPERSIÓN Y CO₂ SUPERCRÍTICO". Directores: Dr. Guadalupe del Carmen Rodríguez Jimenes, Dr. Miguel Ángel García Alvarado, Dr. Gerardo Fernández Barbero.

El proceso principal para la obtención de compuestos bioactivos de chile habanero (*Capsicum chinense*), es la extracción sólido-líquido, en el cual el chile previamente deshidratado, es puesto en contacto con un disolvente, generalmente etanol. Para la recuperación y conservación de los compuestos bioactivos se utilizan principalmente procesos de encapsulación, siendo el más usado el secado por aspersion, sin embargo, es necesario evaporar previamente el disolvente orgánico del extracto para evitar su combustión durante el secado. Una opción para evitar la etapa de evaporación es acoplar al secador una bomba de calor, lo que le confiere una configuración de ciclo cerrado, y con ello la posibilidad de utilizar gases inertes en recirculación (por ejemplo, N₂). Recientemente otra alternativa utilizada para la encapsulación de compuestos bioactivos a partir de extractos etanólicos es el uso de dióxido de carbono supercrítico (CO₂-SC) como antisolvente o antidisolvente (SAS). En consecuencia, el objetivo de este trabajo se centró en estudiar las condiciones de operación para la encapsulación de compuestos bioactivos de extractos de chile habanero utilizando el proceso de secado por aspersion en ciclo cerrado (SACC), y el método de CO₂-SC como antisolvente (SAS) considerando las variables del proceso (temperatura del gas de secado y condiciones del fluido supercrítico) y la solución de alimentación (tipo y concentración del material encapsulante). En la primera etapa del proyecto se evaluó la evolución de capsaicinoides en el chile habanero durante la maduración del fruto. Los datos obtenidos muestran un máximo de la concentración de capsaicinoides el día 34 después de la floración. Posteriormente se estudió teórica y experimentalmente el proceso de secado de rodajas de chile habanero con respecto a la cinética de secado y compuestos bioactivos en lecho y el consumo de energía. Las condiciones óptimas para el secado son 70 °C y 1.5 m s⁻¹ de velocidad de aire de secado. Consecutivamente se realizaron cinéticas de extracción con etanol absoluto para evaluar sus propiedades de equilibrio y de transferencia de masa. Con los datos experimentales, se determinaron los parámetros de equilibrio: solución retenida específica (M) y constante de distribución entre fases al equilibrio (k_{eq}). Se determinó el número de etapas ideales que maximizan la eficiencia de extracción mediante maceración en etapas múltiples a contracorriente. A partir de los extractos obtenidos, se evaluaron los métodos de

encapsulación SACC y SAS. En el proceso de encapsulación por SACC, se evaluó el efecto de diferentes temperaturas de entrada (130 - 140 °C) y de salida (60 - 70 °C) del gas de secado, así como diferentes concentraciones (66.7% y 80%) y tipo de material encapsulante (maltodextrina, goma arábiga y su mezcla con sílice precipitada), sobre la retención de compuestos bioactivos, así como la estabilidad durante el almacenamiento a diferentes temperaturas (25 y 50 °C) y humedades relativas (25, 50 y 75%). Con los datos experimentales se simuló el proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado. Los resultados mostraron que utilizando 140 y 70 °C de temperaturas de entrada y salida, respectivamente, y 2 g de maltodextrina: sílice precipitada (95:05) por g de sólidos de extracto, se obtiene el menor consumo de energía (30.61 kWh/kgss), el mayor rendimiento de proceso (56.19 ± 0.79%) y la mayor retención de capsaicinoides totales (74.6%) y carotenoides totales (54.6%). Para el proceso de encapsulación con SAS, se evaluaron diferentes temperaturas (35 - 55 °C) y presiones (80 - 160 bar) así como dos configuraciones de alimentación (coaxial y paralelo). Se obtuvo la mayor retención de capsaicinoides totales (101.3 ± 4.7 mg g⁻¹) y un tamaño de partícula (d₅₀) de 17.2 ± 0.9 µm empleando 45 °C, 120 bar y 66.7% de PVP en una configuración en paralelo.

ABSTRACT

Olguín Rojas, José Arturo. Doctorado en Ciencias en Alimentos. Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Veracruz. Febrero 2019. "MICROENCAPSULACIÓN DE EXTRACTOS DE CHILE HABANERO (*Capsicum chinense*) EMPLEANDO SECADO POR ASPERSIÓN Y CO₂ SUPERCRÍTICO". Directores: Dra. Guadalupe del Carmen Rodríguez Jimenes, Dr. Miguel Ángel García Alvarado, Dr. Gerardo Fernández Barbero.

The main process for obtaining bioactive compounds from habanero chili pepper (*Capsicum chinense*), is the solid-liquid extraction, in which the chili was previously dehydrated, is put in contact with an agent, usually ethanol. For the recovery and conservation of the bioactive compounds, encapsulation processes are mainly used. Spray drying is the most process used; however, it is necessary to evaporate previously the organic solvent of the extract to avoid its combustion during drying. An alternative to avoid the evaporation step, is to attach a heat pump to the dryer, which gives it a closed loop configuration, and with it the possibility of using inert gases in recirculation (for example, N₂). Recently, another alternative used for the encapsulation of bioactive compounds from ethanolic extracts is the use of supercritical carbon dioxide (CO₂-SC) as antisolvent (SAS). Consequently, the objective of this work was to study the operating conditions for the encapsulation of bioactive compounds of habanero pepper extracts using spray drying in closed loop (SDCL), and the CO₂-SC as antisolvent (SAS) considering the process variables (temperature of the drying gas and supercritical fluid conditions) and the feed solution (type and concentration of the support material). In the first stage of the project, the evolution of capsaicinoids in red habanero chili pepper (RHCP) during the ripening of the fruit was evaluated. The data obtained show a maximum concentration of capsaicinoids on day 34 after flowering. After that, drying process of red habanero chili pepper with respect to the kinetics of drying and bioactive compounds in life and energy consumption will be studied theoretically and experimentally. The optimum conditions for drying are 70 °C and 1.5 m s⁻¹ drying air speed. Subsequently, extraction kinetics were performed with absolute ethanol to evaluate mass transfer properties. With the experimental data, the equilibrium parameters were determined: specific retained solution (M) and distribution constant between phases at equilibrium (k_{eq}). The number of ideal stages that maximize the extraction efficiency was determined by maceration in multiple stages in countercurrent. From the obtained extracts, the SACC and SAS encapsulation methods were evaluated. Different inlet (130 - 140 °C) and outlet (60 - 70 °C) temperatures of drying gas were evaluated, in the SACC encapsulation process. Also, different concentrations (66.7% and 80%) and type of encapsulating material

(Maltodextrin, Arabic gum and its mixture with precipitated silica), on the retention of bioactive compounds, as well as the stability during storage at different temperature conditions (25 and 50 °C) and relative humidity (25, 50, 75%). The conditions of 140 and 60 °C of inlet and outlet temperatures, respectively, using 2 g of maltodextrin: silice precipitate (95:05) per g of extract solids allowed to obtain the lowest energy consumption (30.61 kWh kgss⁻¹), the highest process yield (56.19 ± 0.79%) and the highest retention of total capsaicinoids (74.6%) and total carotenoids (54.6%). For the encapsulation with SAS process, different temperatures (35 - 55 °C) and pressures (80 – 160 bar) were evaluated as well as two power configurations (coaxial and parallel). Using 45 °C, 120 bar and 66.7% of PVP in a parallel configuration, the highest retention of total capsaicinoids (101.3 ± 4.7 mg g⁻¹) and a particle size (d50) of 17.2 ± 0.9 µm was obtained.

CONTENIDO

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	vi
CONTENIDO	x
LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
NOMENCLATURA.....	xv
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	4
2.1 Chile habanero (<i>Capsicum chinense</i>)	4
2.1.1 Compuestos bioactivos de <i>Capsicum chinense</i>	7
2.2 Importancia económica del chile habanero	12
2.2.1 Productos comerciales de chile habanero	13
2.2.2 Secado de chile habanero	14
2.2.3 Extracción de chile habanero.....	16
2.3 Microencapsulación de extractos vegetales.....	18
2.3.1 Procesos de microencapsulación	19
2.3.2 Materiales de encapsulación	20
2.3.3 Estabilidad de microcápsulas de extractos vegetales	23
2.4 Secado por aspersión.....	25
2.5 Encapsulación por fluidos supercríticos	35
2.6 Síntesis de antecedentes.....	40
3 OBJETIVOS.....	42
3.1 Objetivo general	42
3.2 Objetivos específicos.....	42
4 MATERIALES Y MÉTODOS	43
4.1 Materia prima.....	44
4.2 Materiales y reactivos	44
4.3 Seguimiento del desarrollo del chile habanero.....	44
4.3.1 Cultivo del chile habanero.....	44
4.3.2 Abonado de las plantas	45
4.3.3 Determinación de capsaicinoides individuales	45
4.4 Secado por bandejas de chile habanero.....	46
4.4.1 Dinámica del agua durante el secado de chile habanero	46
4.5 Obtención del extracto etanólico de chile habanero.....	47
4.5.1 Extracción por maceración multietapas a contracorriente de chile habanero ...	47
4.6 Encapsulación del extracto de chile habanero por secado por aspersión	49
4.7 Encapsulación del extracto de chile habanero por CO ₂ -SC como antisolvente	52
4.8 Análisis físicos	54
4.8.1 Determinación de sólidos totales en el extracto	54
4.8.2 Determinación del contenido de humedad y actividad de agua	55
4.8.3 Morfología, distribución y tamaño de las partículas.....	55
4.9 Análisis de compuestos bioactivos	55
4.9.1 Preparación de las micropartículas para el análisis de compuestos bioactivos	56
4.9.2 Determinación de capsaicinoides	56
4.9.3 Determinación de carotenoides	58
4.10 Estabilidad de las micropartículas durante el almacenamiento.....	60
4.11 Simulación del proceso de encapsulación mediante secado por aspersión en ciclo cerrado	61

5	RESULTADOS Y DISCUSION.....	63
5.1	Evolución de capsaicinoides totales durante la maduración del chile habanero.....	63
5.2	Secado por bandejas de rodajas de chile habanero	66
5.2.1	Coeficientes de difusividad efectiva y energía de activación.....	67
5.2.2	Simulación del secado en lecho fijo de chile habanero	70
5.2.3	Evolución de los capsaicinoides totales durante el secado	76
5.2.4	Evolución de los carotenoides totales durante el secado	77
5.3	Obtención del extracto etanólico de chile habanero mediante maceración multietapas a contracorriente.....	79
5.3.1	Determinación de las propiedades termodinámicas del proceso de extracción	79
5.4	Efecto del secado por aspersión sobre la retención de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de chile habanero	84
5.4.1	Rendimiento del proceso de encapsulación de extractos hidroalcohólicos de chile habanero.....	88
5.4.2	Contenido de humedad y actividad de agua de las micropartículas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero	89
5.4.3	Retención de los compuestos bioactivos de extractos hidroalcohólicos de chile habanero.....	90
5.4.4	Efecto del secado por aspersión sobre la retención de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de chile habanero	95
5.4.5	Representación dinámica del secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos hidroalcohólicos de chile habanero	98
5.5	Estabilidad durante el almacenamiento de las micropartículas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero	102
5.6	Efecto de las variables de operación de la precipitación de extractos etanólicos de chile habanero sobre la retención de compuestos bioactivos.....	108
5.6.1	Diseño de un sistema SAS	109
5.6.2	Caracterización de las micropartículas de extractos etanólicos de chile habanero	112
6	CONCLUSIONES	118
	RECOMENDACIONES	119
	LISTA DE REFERENCIAS.....	120
	ANEXOS.....	134
	ANEXO A. Curvas de calibración para la cuantificación de capsaicinoides por UHPLC..	135
	ANEXO B. Curvas de calibración para la cuantificación de carotenoides por HPLC.	138
	ANEXO C. Artículo publicado.....	139
	ANEXO D. Memoria <i>in extenso</i>	165
	ANEXO E. Solicitudes de patente	174

LISTA DE TABLAS

TABLA 2-1. Clasificación taxonómica	6
TABLA 2-2. Composición nutricional de 3 variedades de <i>Capsicum spp.</i>	7
TABLA 2-3. Difusividad efectiva y energía de activación para diferentes variedades de chile a diferentes temperaturas del aire de secado.....	15
TABLA 2-4. Procesos comunes de microencapsulación (Zuidam y Shimoni, 2010).....	20
TABLA 4-1. Materiales encapsulantes utilizados en la encapsulación de extractos de chile habanero.....	50
TABLA 4-2. Diseño experimental utilizado para la encapsulación de sólidos de chile habanero mediante SAS.....	54
TABLA 4-3. Condiciones de almacenamiento.....	60
TABLA 5-1. Evolución del color y contenido de capsaicinoides totales durante la maduración.....	63
TABLA 5-2. Intervalo de confianza (95%) de la difusividad efectiva (D) a diferentes temperaturas del aire de secado.....	68
TABLA 5-3. Difusividad efectiva y energía de activación para diferentes variedades de chile a diferentes temperaturas del aire de secado.....	70
TABLA 5-4. Propiedades termodinámicas y de transferencia utilizadas para las ecuaciones 5-1 a 5-15.....	74
TABLA 5-5. Caracterización de las rodajas secas de chile habanero.....	80
TABLA 5-6. Simulación del proceso de extracción de chile habanero triturado por maceración en etapas múltiples a contra corriente.....	83
Tabla 5-7. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso de secado por aspersion en ciclo cerrado para las respuestas humedad, a_w y rendimiento del proceso.....	86
Tabla 5-8. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso de secado por aspersion en ciclo cerrado para las respuestas de concentración y rendimiento de compuestos bioactivos.....	87
TABLA 5-9. Contenido de humedad, actividad del agua y rendimiento del proceso en microcápsulas de extractos etanólicos de chile habanero obtenidas con secado por aspersion.....	89
TABLA 5-10. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso SACC de extractos etanólicos de chile habanero.....	96
TABLA 5-11. Variables de estado estables para el funcionamiento del secador por aspersion en ciclo cerrado.....	99
TABLA 5-12. Coeficientes de regresión para cada variable de respuesta evaluada durante la estabilidad de microcápsulas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero.....	103
TABLA 5-13. Condiciones experimentales del proceso de encapsulación por SAS de extractos etanólicos de chile habanero.....	111

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Diversidad de <i>Capsicum spp.</i> en México (Cevallos Ferriz, 2011).....	5
FIGURA 2.2. Chile habanero (<i>Capsicum chinense</i>).	7
FIGURA 2.3. Diversas estructuras de carotenoides. Adaptado de Guzmán <i>et al.</i> (2010).	8
FIGURA 2.4. Estructura base de los capsaicinoides. Adaptado de Barbero (2007).	10
FIGURA 2.5. Estados productores de chile habanero en México (SIAP, 2009).....	12
FIGURA 2.6. Principales canales de comercialización del chile habanero (Muñoz, 2005). ...	13
FIGURA 2.7. Representación de un extractor sólido-líquido por lote en etapas múltiples a contracorriente (Fuente: Castillo-Santo <i>et al.</i> , 2016).	17
FIGURA 2.8. Morfología de partículas: sustancia activa (blanco) y material encapsulante (gris). (Izquierda) reservorio, (centro) matriz, (derecha) matriz recubierta (Zuidam y Shimoni, 2010).....	19
FIGURA 2.9. Diferentes arreglos de secadores por aspersion: A, mixto; B, contracorriente; C, co-corriente.	26
FIGURA 2.10. Esquema de un secador por aspersion en ciclo cerrado(Aguirre-Alonso <i>et al.</i> , 2019).....	29
FIGURA 2.11. Diagrama del proceso de encapsulación por CO ₂ -SC como antisolvente.	36
FIGURA 2.12. Boquilla coaxial de un sistema SAS (Tabernerero <i>et al.</i> , 2012).....	37
FIGURA 4.1. Metodología general.	43
FIGURA 4.2. Diagrama del sistema de precipitación SAS 200 Thar Technologies (Montes <i>et al.</i> , 2011).	53
FIGURA 4.3 Cronograma UHPLC de extracto de chile habanero..	58
FIGURA 5.1. Evolución de capsaicinoides mayoritarios (a) y minoritarios (b) durante la maduración del fruto.	64
FIGURA 5.2. Contenido relativo de capsaicinoides durante la maduración de chile habanero.	65
FIGURA 5.3. Evolución de la humedad durante el secado de rodajas de chile habanero ($n = 3$) a 30, 50 y 70 °C y 1.5 m s ⁻¹	67
FIGURA 5.4. Logaritmo natural de Ψ con respecto al tiempo a diferentes temperaturas de secado ($n = 3$).	68
FIGURA 5.5. Logaritmo negativo de la difusividad promedio de agua frente a la temperatura de aire de secado.....	69
FIGURA 5.6. Temperatura experimental (o) y simulada (a $N=1$, $N=5$ y $N=10$) del aire de secado de un secado en lecho fijo de chile habanero.	75
FIGURA 5.7. Humedad promedio simulada durante el secado de chile habanero en lecho fijo con $N = 5$ etapas mixtas ideales.....	75
FIGURA 5.8. Eficiencia térmica de un secado en lecho fijo por lote de chile habanero.....	76
FIGURA 5.9. Evolución de los capsaicinoides totales durante el secado convectivo de chile habanero ($n = 2$).	77
FIGURA 5.10. Evolución de los carotenoides totales durante el secado convectivo de chile habanero ($n = 2$).	78
FIGURA 5.11. Constante de distribución de sólidos extraíbles k_{eq} determinada experimentalmente para rodajas de chile habanero enteras (o) y trituradas (X) ($n = 2$).81	
FIGURA 5.12. Solución retenida específica (M) a diferentes relaciones de alimentación ($n = 2$).	81
FIGURA 5.13. Simulación de extracción por lotes en etapas múltiples a contracorriente para rodajas enteras ($x_{E2} = 0.004$) y trituradas ($x_{E2} = 0.022$) de chile habanero.....	84

FIGURA 5.14. Retención de capsaicinoides totales durante el secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero, utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes.....	91
FIGURA 5.15. Efecto de las variables del proceso de secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero, sobre la concentración de capsaicina, utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes.....	92
FIGURA 5.16. Retención de carotenoides totales durante el secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes.....	93
FIGURA 5.17. Efecto de las variables del proceso de secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero sobre la concentración de carotenoides totales empleando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes.....	95
FIGURA 5.18. Efecto de la temperatura de salida del SACC sobre las propiedades del extracto etanólico seco de chile habanero.	97
FIGURA 5.19. Temperatura de salida del gas de secado experimental y simulada ($\epsilon = 0.99$). La línea continua representa el ajuste entre los valores.	100
FIGURA 5.20. Valores experimentales (\circ) y simulados (\bullet) de la humedad de extractos secos de chile habanero.....	101
FIGURA 5.21. Consumo de energía durante el secado por aspersión de extractos etanólicos de chile habanero.....	102
Figura 5.22. Micropartículas de extractos de chile habanero obtenidas mediante secado por aspersión en ciclo cerrado almacenadas a 25 °C y diferentes humedades relativas (HR). MD: maltodextrina DE-10; MDSP: maltodextrina:sílice precipitada 95:5; GASP: goma arábica:sílice precipitada 95:5	104
FIGURA 5.23. Cinética de degradación de capsantina durante el almacenamiento de micropartículas de extractos de chile habanero usando diferentes materiales encapsulantes: MD (a), MDSP (b) y GASP (c).	106
FIGURA 5.24. Cinética de degradación de capsaicina durante el almacenamiento de micropartículas de extractos de chile habanero usando diferentes materiales encapsulantes: MD (a), MDSP (b) y GASP (c).	107
FIGURA 5.25. Aditamentos acoplados al sistema de extracción supercrítico SEPAREX 500.	109
FIGURA 5.26. Sistema de precipitación en fluidos supercríticos Thar Technologies 200....	110
FIGURA 5.27. Efecto de las variables del proceso sobre el tamaño medio de la partícula (d_{50}).	112
FIGURA 5.28. Micrografías de los micropartículas de extractos de chile habanero obtenidas mediante precipitación en CO_2 SC usando PVP como material encapsulante, a diferentes condiciones de operación.....	113
FIGURA 5.29. Distribución del tamaño de partícula de las micropartículas obtenidas con el proceso de encapsulación SAS.....	114
FIGURA 5.30. Efecto de las variables del proceso sobre la concentración de CT en la partícula.	115
FIGURA 5.31. Solubilidad de sólidos de alimentación a diferentes presiones y temperatura de operación.	117

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
a	Área de superficie específica	$m^2 m^{-3}$
A	Área de superficie de contacto externa de la cámara de secado	m^2
a_w	Actividad de agua	
C_p	Calor específico	$kJ kg^{-1} ^\circ C^{-1}$
D	Difusividad promedio de agua	$m s^{-1}$
E	Extracto	g
E_a	Energía de activación	$J mol^{-1}$
E_j	Extracto en la etapa j	g
F	Alimentación, chile habanero seco	g
G	Flujo másico	$kg h^{-1}$
h	Coefficiente de transferencia de calor	$W m^{-2} ^\circ C^{-1}$
Dh_v	Calor latente de vaporización	$kJ kg^{-1}$
H	Entalpía	$J kg^{-1}$
k_c	Coefficiente de transferencia de masa	$m s^{-1}$
K_{eq}	Constante de distribución de sólidos al equilibrio	
$k_1 \dots k_5$	Parámetros de la ecuación de Henderson-García	
L	Solución retenida	Kg
M	Cantidad total de solución retenida por kg de inerte	$kg \text{ de solución } kg^{-1} \text{ de inerte}$
m	Pendiente	s^{-1}
N	Número de etapas ideales en el secador	
O	Fase sólida del refinado	g
O_j	Fase sólida del refinado en la etapa j	g
P	Presión	Pa
p_s	Presión de vapor saturado	Pa
r	Radio interno del cilindro hueco	
R	Constante del gas ideal	$8.3143 J mol^{-1} K^{-1}$

R	Refinado	g
RO	Sólidos del refinado más sólidos de la solución retenida	g
R_j	Refinado en la etapa de análisis	g
S	Disolvente	g
t	Tiempo	s
T	Temperatura	°C
V_{exp}	Valor experimental	
V_{sim}	Valor simulado	
x	Fracción másica de los componentes del sistema	
x_{wi}	Fracción másica de i en W	
X	Contenido de agua	kg agua kg materia seca ⁻¹

Símbolos griegos

α	Difusividad térmica	$m^2 s^{-1}$
δ	Intercepto	
e	Fracción volumétrica de la fase continua	m^3 gas de secado m^{-3} cámara de secado
η	Eficiencia	
H_{wv}^0	Calor latente del agua	
λ	Calor latente de vaporización	$kJ kg^{-1}$
ξ	Coordenada adimensional	
ρ	Densidad	$kg m^{-3}$
τ	Tiempo de secado	s
ϕ	Coefficiente termográfico	$m^2 s^{-1}$
Ψ	Contenido de humedad adimensional	

Subíndices

0	Al inicio del proceso de secado
<i>avg</i>	Indica promedio
<i>e</i>	Al equilibrio
<i>j</i>	Etapa en análisis

Ω	Indica la corriente. Puede ser F, S, R, L, O
1	Sólidos no extraíbles
2	Sólidos extraíbles
3	Agua
4	Etanol
jn	Una etapa mezclada
out	Para el exterior de la cámara de secado
w	Agua
wv	Vapor de agua
β	Fase dispersa (producto seco)
γ	Fase continua (gas de secado)

1 INTRODUCCIÓN

Se conocen como chiles a los frutos de las plantas del género *Capsicum*. Este género fue uno de los primeros cultivos domesticados en Mesoamérica y comprende cerca de 27 especies de las cuales 5 (*C. annum*, *C. frutescens*, *C. baccatum*, *C. chinense* y *C. pubescens*) han sido domesticadas (Lim, 2013). Entre ellas, el chile habanero (*Capsicum chinense*) destaca debido a su contenido de capsaicinoides en el fruto (Pino *et al.*, 2007; Antonious *et al.*, 2009), así como por su aroma y su variedad de colores al alcanzar la madurez, los cuales van desde amarillo, naranja, rojo, morado, chocolate o blanco (Crisóstomo, 2012; Giuffrida *et al.*, 2013). Los capsaicinoides son un grupo de compuestos característicos de la especie *Capsicum spp.* los cuales les proporcionan su característica pungencia (Lim, 2013). Estos compuestos son biosintetizados por la condensación de ácidos grasos y vainillilamina en las células de la placenta del fruto (Iwai *et al.*, 1979; Estrada *et al.*, 2002). Además de los capsaicinoides, en el fruto se presentan otros compuestos de interés, tales como, carotenoides y compuestos fenólicos; estos fitoquímicos o compuestos bioactivos, han demostrado tener efectos positivos en los humanos, por lo cual tienen un amplio uso en industrias como la química, farmacéutica y recientemente en la industria alimentaria (Materska y Perucka, 2005; Reyes-Escogido *et al.*, 2011; Rollyson *et al.*, 2014). El proceso principal para la obtención de dichos compuestos es la extracción sólido-líquido, en el cual el chile previamente deshidratado es puesto en contacto con un disolvente, generalmente etanol (Boyadzhiev *et al.*, 1999; Fernández., 2007). Una alternativa para la conservación y recuperación de compuestos bioactivos son los procesos de encapsulación. La microencapsulación permite generar partículas de fácil fluidez, en las cuales los compuestos bioactivos son protegidos del ambiente por un recubrimiento polimérico; estas partículas permiten una mejor dosificación del compuesto bioactivo (Ezhilarasi *et al.*, 2013). La encapsulación se ha utilizado ampliamente en industrias tales como la farmacéutica, para la liberación controlada de fármacos, y en la industria de los alimentos, para el control de propiedades sensoriales, como el sabor, color, olor y textura; también permite la adición de compuestos benéficos a la salud (Gharsallaoui *et al.*, 2007; William III *et al.*, 2012 ; Da Silva *et al.*, 2013; An *et al.*, 2014).

Para el proceso de encapsulación de compuestos bioactivos de extractos vegetales se utiliza principalmente el secado por aspersión (Gharsallaoui *et al.*, 2007), sin embargo, es necesario evaporar previamente el disolvente orgánico del extracto para evitar su combustión durante el secado. Esta etapa se asocia con la consecuente reducción del rendimiento de los compuestos bioactivos (Kumar *et al.*, 2008). Una opción para evitar la etapa de evaporación del disolvente del extracto es acoplar a la unidad de secado por aspersión una bomba de calor, que le confiere una configuración de ciclo cerrado, y con ello la posibilidad de utilizar gases inertes en recirculación (por ejemplo, nitrógeno). Los parámetros del proceso a tener en cuenta durante el secado por aspersión de extractos vegetales son: temperaturas de entrada y de salida del agente de secado, las propiedades del gas (humedad, velocidad de flujo) y la velocidad de alimentación. Por otro lado, los parámetros de formulación a considerar son: contenido de sólidos en la alimentación, tipo de disolvente, la viscosidad y la tensión superficial de la solución alimentada y la composición (naturaleza de los compuestos bioactivos, tipo de material encapsulante) (Paudel *et al.*, 2013; Vehring, 2008; Vázquez-León, 2013).

Otra propuesta para la encapsulación de compuestos bioactivos a partir de extractos etanólicos es el uso de fluidos supercríticos. Diversas metodologías se han establecido para la encapsulación de productos farmacéuticos y compuestos bioactivos, una de las más empleadas es la de dióxido carbono supercrítico (CO₂-SC) como antisolvente (SAS) (Tomasula, 2005; Cocero *et al.*, 2009; Martín *et al.*, 2010). Esta técnica se basa en poner en contacto una solución orgánica (disolvente, polímero y compuesto bioactivo) con CO₂-SC. Durante la mezcla, el CO₂-SC se disuelve rápidamente en la solución orgánica, causando la precipitación de solutos por efecto antisolvente. Después, el CO₂-SC extrae el disolvente orgánico obteniendo productos libres de disolventes (Wang *et al.*, 2004; Martín *et al.*, 2007; Reverchon *et al.*, 2007; Chinnarasu *et al.*, 2015). Este proceso se realiza a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura crítica, y a presiones no mayores a los 200 bar favoreciendo la retención de compuestos termolábiles (Martín *et al.*, 2007; Santos, 2011; Benelli *et al.*, 2014).

En lo que respecta a la modelación de los procesos de encapsulación, se han establecido modelos mecanicistas para el proceso de encapsulación por secado por aspersión en ciclo abierto utilizando aire como gas de secado (Palencia *et al.*, 2002; Luna-Solano *et al.*, 2005). Estos modelos han sido modificados para considerar un sistema sólidos-etanol-agua-nitrógeno (Aguirre-Alonso *et al.*, 2019). En lo que concierne a la encapsulación con fluidos supercríticos, aunque se disponen de algunas propuestas de modelación (Benelli *et al.*, 2014; Taberner *et*

al., 2012), no se ha reportado ninguna en espacio de estado, por lo tanto se deberá construir un modelo en espacio de estado similar a los ya reportados para el secado por aspersión (Palencia *et al.*, 2002), introduciendo ecuaciones de estado para el CO₂ supercrítico y ecuaciones de equilibrio para los sólidos. La modelación de los proceso de encapsulación permite optimizar y hacer más eficientes dichos procesos.

2 ANTECEDENTES

2.1 Chile habanero (*Capsicum chinense*)

El cultivo del chile ha tenido gran importancia en la historia, tradición y cultura de México. Ha llegado a ser un producto agrícola con alta demanda mundial, ubicado entre las siete hortalizas más cultivadas del mundo, con una producción mundial estimada de 24 millones de toneladas (Pérez Castañeda *et al.*, 2008). Debido a la variedad de climas y tipos de suelos, México cuenta con la mayor variabilidad genética de *Capsicum annum* var. *Annum* y de sus parientes silvestres *Capsicum annum* var. *Aviculare* y *Capsicum annum* var. *Glabriusculum*, representada por numerosos tipos (Serranos, Jalapeños, Pasillas, Guajillos, de Árbol, y otros) adaptados a diferentes condiciones agroecológicas y ampliamente usados en el país (Figura 2.1). Así mismo, cuenta con otras especies importantes de chile como *Capsicum chinense* y *Capsicum pubescens*, mejor conocidos como chile habanero y manzano, respectivamente (Vázquez *et al.*, 2010). La importancia del consumo de chile va más allá de su uso como condimento o ingrediente en la cocina mexicana, existiendo estudios de su empleo como medicamento o auxiliar en el tratamiento de enfermedades desde tiempos prehispánicos (Cichewicz y Thorpe, 1996).

La familia solanaceae está formada por 90 géneros, los cuales se encuentran divididos en dos subfamilias: *Solanoideae* y *Cestroideae* (Tabla 2-1). La diferencia entre éstas se basa en los diferentes modelos de desarrollo del embrión, además de las diferencias morfológicas, químicas y citogenéticas. Para la primera familia, el embrión está enrollado y es de diámetro uniforme. Para la familia *Cestroideae*, el embrión es recto o ligeramente curvado. *Capsicum* es uno de los géneros más grandes de la subfamilia *Solanoideae*, con 1250 especies, su taxonomía es compleja debido a la variabilidad de las formas existentes en las especies cultivadas y a la diversidad de los criterios utilizados en su clasificación (Viñals *et al.*, 1996). Esta variedad genética da lugar a una diversidad de frutos cuyas características principales se engloban en el color final del fruto maduro y su contenido de capsaicinoides, principalmente la capsaicina.



FIGURA 2.1. Diversidad de *Capsicum* spp. en México (Cevallos Ferriz, 2011).

TABLA 2-1. Clasificación taxonómica

Reino	Plantae
División	Spermatofita
Clase	Dicotiledoneae
Orden	Solanales
Familia	Solanaceae
Genero	<i>Capsicum</i>
Especie	<i>C. chinense</i>

(Lim, 2013)

En este sentido es la variedad *C. chinense*, la que en distintos estudios ha presentado la mayor concentración de este compuesto con respecto a las otras variedades (Giuffrida *et al.*, 2013; Orellana-Escobedo *et al.*, 2013; Morán-Bañuelos *et al.*, 2008; Antonious *et al.*, 2009; Collera-Zúñiga *et al.*, 2005; Wall *et al.*, 2001). Actualmente la importancia del chile como cultivo ha desarrollado una industria dedicada a la extracción de estos compuestos que presentan actividad biológica o un interés económico.

El género *Capsicum chinense* es originario del Amazonas e introducido posteriormente en Centro América, la región de Yucatán y las islas del Caribe. Erróneamente fue nombrado *chinense* (de China) por Nikolaus von Jacquin en 1977 (Lim, 2013). Es una planta de ciclo anual, su altura varía entre 75 y 120 cm, su potencial productivo en condiciones de riego está determinado principalmente por la clase de suelo y la temperatura media anual. Se comporta como una hierba semi-perenne si se cultiva bajo condiciones óptimas (Navarro *et al.*, 2008).

La floración se presenta entre los 80 y 100 días después del trasplante. El fruto es considerado una baya con forma de un trompo redondo, con tres lóculos en promedio, que varía de 2 a 6 cm de largo por 2 a 4 cm de ancho, con una constricción en la base (Figura 2.2). La pared del fruto o pericarpio es poco carnosa y la epidermis está compuesta por una capa de células isodiamétricas de paredes externas engrosadas y una zona de dos a cuatro capas de colénquima, que junto con la epidermis forma una cáscara fina pero resistente, presenta una vida de anaquel de entre 10 y 20 días; esto es el tiempo que mantiene su firmeza después de cortarlo de la planta (Trujillo-Aguirre y Perez-Llanes, 2004).



FIGURA 2.2. Chile habanero (*Capsicum chinense*).

Dentro de sus atributos destaca principalmente su alta concentración de capsaicinoides, con respecto a las demás especies del género *Capsicum spp.*, así como su aroma y su variedad de color al alcanzar la madurez, los cuales van desde amarillo, naranja, rojo, morado o blanco (Giuffrida *et al.*, 2013; Crisóstomo, 2012). En la Tabla 2-2 se presenta la composición proximal de distintas variedades del género *Capsicum*.

TABLA 2-2. Composición nutricional de 3 variedades de *Capsicum spp.*

	C. Habanero	C. Morrón	C. Chiltepín
Humedad	89.00 ± 0.40	92.80 ± 0.30	58.70 ± 0.01
Proteína Cruda	1.52 ± 0.10	0.92 ± 0.07	14.75 ± 2.30
Azúcares Totales	9.20 ± 0.26	6.18 ± 0.03	8.29 ± 0.40
Lípidos	1.52 ± 0.09	0.71 ± 0.05	12.54 ± 0.70
Cenizas	0.72 ± 0.02	1.09 ± 0.16	5.72 ± 0.54

Porcentaje en base a fruto fresco. Adaptado de Crisóstomo (2012).

2.1.1 Compuestos bioactivos de *Capsicum chinense*

Bernhoft (2010) define a los compuestos bioactivos como metabolitos secundarios que presentan actividad farmacológica o efectos toxicológicos en humanos y animales. Los chiles son una buena fuente de compuestos bioactivos tales como, provitamina A (β -caroteno, α -caroteno, y β -criptoxantina o xantófilas), compuestos fenólicos y un grupo principal de fitoquímicos llamados capsaicinoides, que han demostrado ser eficaces eliminadores de radicales libres y pueden ser importantes en la prevención de condiciones degenerativas comunes en humanos.

2.1.1.1 Carotenoides

Los carotenoides son generalmente tetraterpenoides de hasta 40 átomos de carbono contruidos a partir de ocho unidades de isoprenoides C-5, unidos de manera que la secuencia se invierte en el centro. El esqueleto lineal y simétrico de base, que se puede ciclar en uno o ambos extremos, tiene grupos metilo laterales separados por seis átomos de C en el centro y cinco átomos de C en otro lado. La ciclación y otras modificaciones, tales como hidrogenación, deshidrogenación, la migración del doble enlace, el acortamiento de la cadena o de extensión, reordenamiento, isomerización, la introducción de oxígeno, o combinaciones de estos procesos, resultan en una gran diversidad de estructuras. En la Figura 2.3 se presentan diversas estructuras presentes en los alimentos, estos componentes contribuyen al color rojo, naranja y amarillo de plantas, frutas y verduras. (Rodriguez-Amaya, 2001).

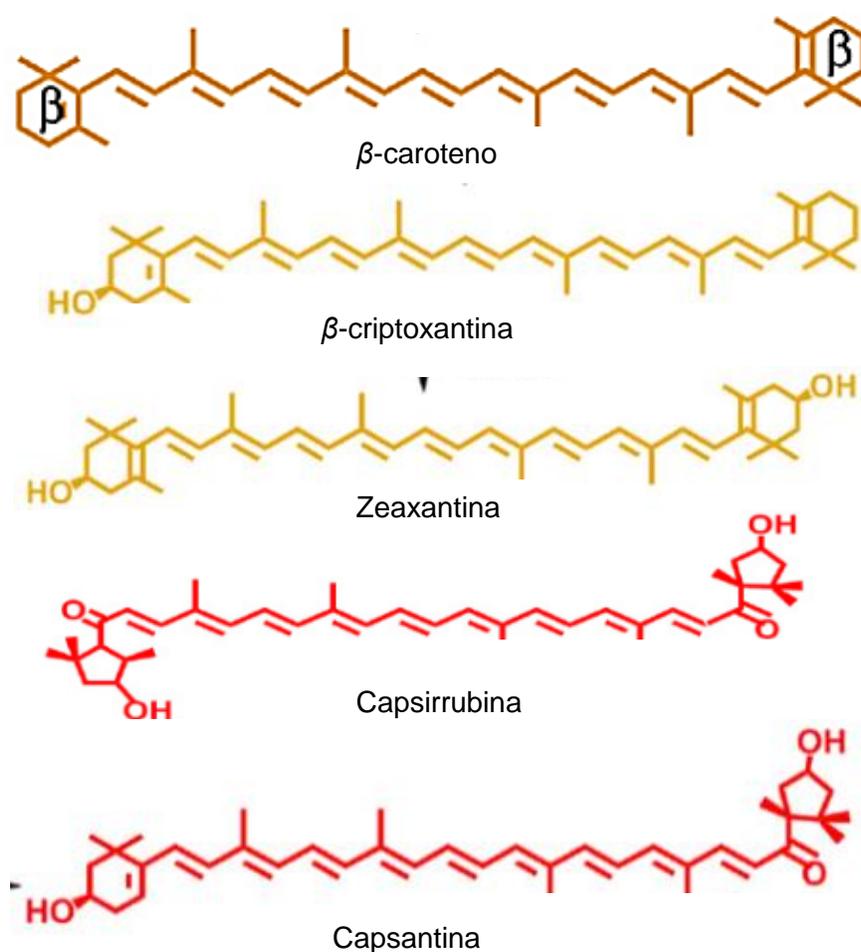


FIGURA 2.3. Diversas estructuras de carotenoides (Guzmán *et al.*, 2010).

Los carotenoides hidrocarbonados (que se componen de sólo carbono e hidrógeno) se conocen colectivamente como carotenos; los que contienen oxígeno son llamados xantófilas (Jarén-Galán y Mínguez-Mosquera, 1999; Rodríguez-Amaya, 2001). Los carotenoides están ampliamente distribuidos en el reino vegetal, se conocen más de 600, pero este número es menor en los alimentos y sólo 19 han sido detectados en distintos tejidos humanos (Rodríguez-Amaya, 2001). Algunos de los carotenoides, incluyendo el α -caroteno, β -caroteno y β -criptoxantina, son precursores de la vitamina A (Burns *et al.*, 2003). En términos generales, en la naturaleza, la cantidad de xantofilas sobrepasan la de los carotenos; sin embargo, el β -caroteno es el de mayor importancia en la tecnología de alimentos (Badui, 1997).

Los carotenoides se almacenan en los cromoplastos de las células de los frutos del *Capsicum*, y son los responsables de la variedad de colores desde el amarillo al rojo, así como la apariencia del fruto durante la madurez (Deli y Tóth, 1997). La capsantina y la capsirrubina son característicos del género *Capsicum*, aunque otros, tales como β -criptoxantina, zeaxantina y β -caroteno contribuyen de igual forma al color (Schweiggert *et al.*, 2005). Estos compuestos son propensos a la degradación u oxidación, sin embargo se ha observado que en los pimientos deshidratados la eliminación de agua hasta un nivel de inferior al 12%, hace que las sales cuprosas y el ácido ascórbico se concentren, estableciendo así un medio reductor, y consecuentemente, un sistema antioxidante que protege los carotenoides (Badui, 1997).

Los carotenoides de los chiles rojos y la paprika son usados por la industria de alimentos como colorantes naturales, pero también existe evidencia de actividad antitumoral y como ya se ha mencionado, actividad biológica relacionada con la actividad antioxidante. Los carotenoides rojos, tales como la capsantina, la capsirrubina y criptoxantina son valorados como colorantes mientras que los carotenos (α - β - γ -) y β -criptoxantina tienen actividad provitamina A (Wall *et al.*, 2001).

2.1.1.2 Capsaicinoides

El principio pungente de los frutos del género *Capsicum* es dado por un grupo de compuestos llamados capsaicinoides, principalmente la capsaicina y sus análogos (Figura 2.4). Estos compuestos en contacto con la piel o algunos receptores en el cuerpo humano generan una respuesta de ardor o pungencia.

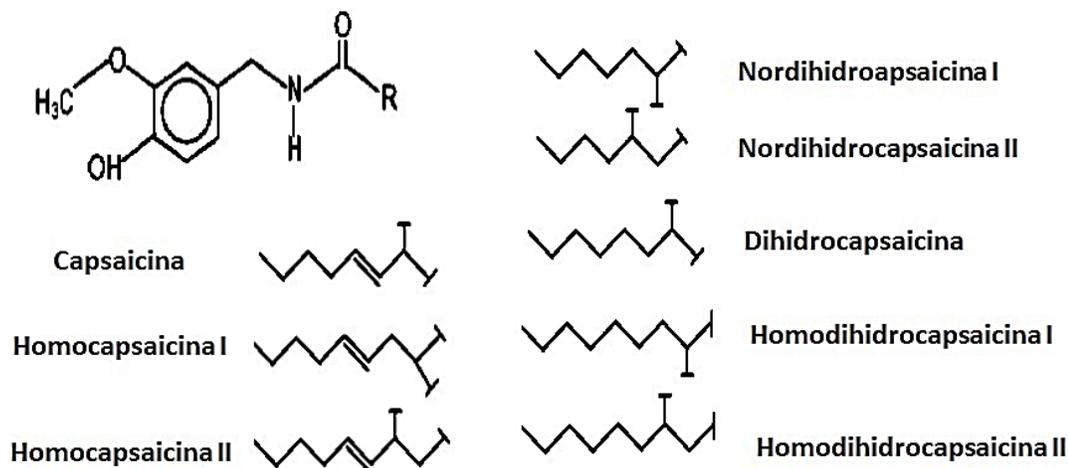


FIGURA 2.4. Estructura base de los capsaicinoides (Barbero, 2007).

Se conocen más de 20 diferentes capsaicinoides cuya estructura química consiste en un núcleo fenólico unido mediante un enlace amida a un ácido graso, donde la porción fenólica es la estructura de vanillilamina; éstos son estables en disolventes polares y no polares (Luo *et al.*, 2011). Su estructura general ha sido asignada como N-(4-hidroxi-3-metoxibenzil) alquilamidas (Suzuki e Iwai, 1984). El ácido graso se forma a partir de aminoácidos de cadena lateral ramificada principalmente valina o leucina y es ahí donde se presenta la diversidad de los capsaicinoides, y pueden ser generalmente de 9 a 11 carbonos de largo con un número variable de dobles enlaces (Vázquez *et al.*, 2007).

El estudio de los capsaicinoides comenzó en 1810 y en 1911 fue elucidada la estructura de la capsaicina, sin embargo, no fue hasta la década de 1950 que se le atribuyeron propiedades farmacológicas o bioquímicas (Suzuki e Iwai, 1984). Hasta la fecha, diversas investigaciones han demostrado que los capsaicinoides, y la capsaicina, en particular, tienen una amplia variedad de actividades biológicas y fisiológicas que les proporcionan funciones tales como antioxidantes, anticarcinogénicas, y anti-inflamatorias entre otras (Reyes-Escogido *et al.*, 2011).

Los capsaicinoides son utilizados ampliamente como repelentes de animales. En un estudio, mostraron ser eficientes para repeler a mamíferos salvajes en zonas de reforestación, sin embargo, perdía eficacia a lo largo del tiempo, debido a la exposición de la capsaicina a las condiciones del medio ambiente (Wagner y Nolte, 2000). Entre otras aplicaciones, se utiliza como pulverizador de autodefensa, el cual está constituido por la oleoresina concentrada de

chiles picantes donde la capsaicina, dihidrocapsaicina y nonivamida son los capsaicinoides mayoritarios presentes en estos sprays, representando entre un 85 y un 95% del total de capsaicinoides en estos productos (Vázquez *et al.*, 2007; Barbero, 2007).

Numerosas pruebas clínicas han revelado que el uso de cremas tópicas con un 0.025% en capsaicina alivia significativamente el dolor en pacientes con artritis, neuropatías relacionadas con la diabetes, así como su uso para mejorar la circulación sanguínea en pacientes con hipertensión; la capsaicina puede también reducir las náuseas post operatorias y vómitos. En la actualidad se comercializan diferentes pomadas cuyo ingrediente activo es la capsaicina o la oleorresina de *Capsicum* (Garcés Claver, 2007; Hayman y Kam, 2008; Rollyson *et al.*, 2014; Hsia *et al.*, 2016).

2.1.1.3 Síntesis y evolución de capsaicinoides en el fruto

Los capsaicinoides son biosintetizados por la condensación de ácidos grasos y vainillilamina. Este proceso se realiza principalmente en las células de la placenta del fruto, y es ahí donde se concentra la mayor cantidad. Sin embargo, además de la placenta, los capsaicinoides están presentes en el pericarpio, aunque en menor cantidad, e incluso en las hojas y el tallo (Iwai *et al.*, 1979; Estrada *et al.*, 2002).

Se han realizado diversos estudios enfocados en el cambio de distintos fitoquímicos de chiles durante la maduración (Contreras-Padilla y Yahia, 1998; Pino *et al.*, 2006; Conforti *et al.*, 2007). Referente a los capsaicinoides, estos estudios muestran que estos compuestos se sintetizan en los primeros estados del desarrollo del fruto, continuando su acumulación durante la maduración hasta llegar a un máximo, que generalmente se sitúa entre el día 40 y 60 de maduración del fruto. A partir de este máximo de concentración de capsaicinoides se suele producir una rápida degradación de estos, pudiendo llegar incluso a un 60% de degradación (Iwai *et al.*, 1979). Esta oxidación es estrictamente dependiente de la presencia de peroxidasas, lo que provoca la disminución en el contenido de capsaicinoides en el fruto (Bernal, 1993, Contreras-Padilla y Yahia, 1998, Estrada *et al.*, 2002). Sin embargo, diversos factores afectan la síntesis de capsaicinoides en el fruto, tales como: aspectos medioambientales (Zewdie y Bosland, 2000), nutricionales (Monforte-González *et al.*, 2010), hídricos (Ruiz-Lau *et al.*, 2011; Zamudio-Moreno *et al.*, 2014), especie (Barbero *et al.*, 2014; Barbero *et al.*, 2016; Fayos *et al.*, 2017), entre otros.

2.2 Importancia económica del chile habanero

En México, Yucatán ocupa el primer lugar como productor de chile habanero. En la Península de Yucatán se producen alrededor de 3500 t anuales que son comercializadas principalmente en fresco y en menor grado procesadas (Pino *et al.*, 2006; López-Estrada *et al.*, 2018). Según lo reportado por el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2017) los estados productores de chile habanero son: Campeche, Colima, Jalisco, Michoacán, Nayarit, Nuevo León, Oaxaca, Quintana Roo, San Luis Potosí, Tabasco, Veracruz y Yucatán (Figura 2.5).

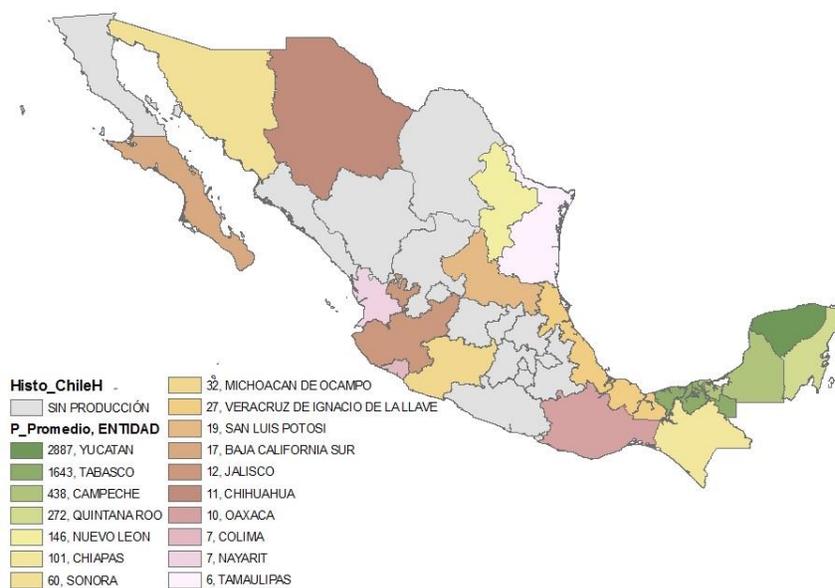


FIGURA 2.5. Estados productores de chile habanero en México (SIAP, 2009).

Este fruto se cultiva principalmente por el sistema tradicional en campo a cielo abierto, el cual se caracteriza por el empleo de tecnología baja: riego con manguera, 10,000 plantas ha⁻¹, manejo sanitario deficiente, fertilización manual, entre otras; con lo que se obtienen en promedio 10 ton ha⁻¹ de chile habanero fresco. Este sistema se ve afectado negativamente por un gran número de factores ambientales (estrés hídrico, plagas y enfermedades) capaces de reducir dramáticamente la calidad del producto, los rendimientos y con esto la rentabilidad del cultivo (Soria *et al.*, 2002).

El chile habanero está considerado como uno de los cultivos de mayor potencial tanto económico como social, ya que involucra aproximadamente 420 productores y genera un total de 180 jornaleros en promedio por hectárea, es por ello que requiere de una mayor atención (Navarro *et al.*, 2008). Como se muestra en la Figura 2.6, aproximadamente un 65% del consumo de este producto es en fresco y el 35% restante, es procesado (principalmente para la elaboración de salsas picantes) (Muñoz, 2005; López-Estrada *et al.*, 2018).

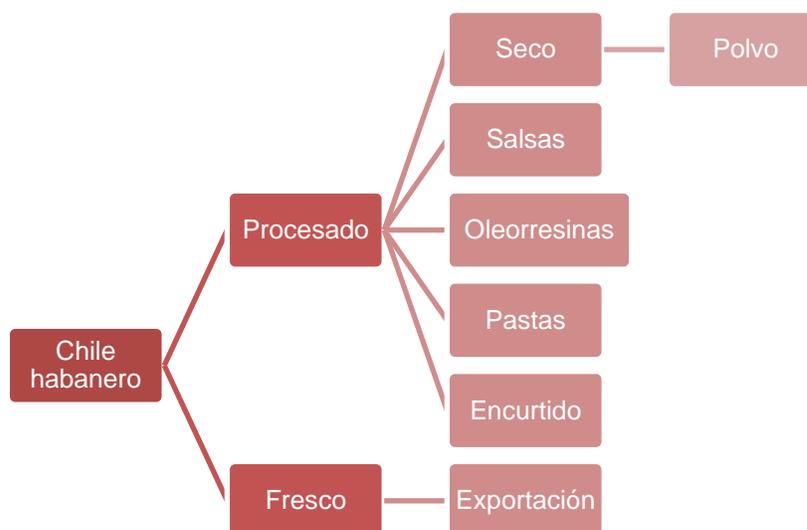


FIGURA 2.6. Principales canales de comercialización del chile habanero (Muñoz, 2005).

2.2.1 Productos comerciales de chile habanero

La utilidad que se le ha dado al chile o a sus derivados es muy amplia, puesto que además de ser una especie o ingrediente típico en la confección de una gran cantidad de platillos de nuestro país, se considera como un agente colorante (paprika), se usa en la preparación de embutidos como chorizos y salami; en la industria avícola se mezcla con los alimentos balanceados para producir huevos con yema de color más rojizo, como especia en la confección y preparación de cárnicos, en la elaboración de salsa cátsup y mayonesa; como colorante en la fabricación de las hojuelas de maíz, como saborizante en el ron o en la bebida de *ginger ale*; también como un aditivo de la industria tabacalera, en la fabricación de cigarros y tabaco; como repelente, al ser usado como complemento de productos químicos para ahuyentar algunos animales, etcétera (Gamas *et al.*, 2011).

2.2.2 Secado de chile habanero

El secado es uno de los procesos tradicionales para la conservación de alimentos, además se utiliza como pretratamiento de materiales vegetales para los procesos de extracción. El proceso de deshidratación de chiles es una operación que es realizada de forma industrial con hornos de secado, aunque en el caso de paprika de Murcia, el proceso es llevado de forma tradicional con deshidratación solar (Barbero, 2007). Adicionalmente, el proceso de secado es una etapa importante como pretratamiento de la matriz vegetal previa al proceso de extracción. Sin embargo, durante el secado con aire caliente, los vegetales sufren cambios físicos, estructurales, químicos y nutricionales que pueden afectar atributos de calidad como textura, color, sabor y valor nutricional o el contenido de fitoquímicos (Montoya-Ballesteros *et al.*, 2014).

El secado implica transferencia simultánea de calor y masa (García-Alvarado *et al.*, 2014). Las propiedades de transferencia de calor en los alimentos son bien conocidas (Ruiz-López *et al.*, 2011) y, por lo tanto, el diseño de un proceso de secado requiere la estimación de las propiedades de transferencia de masa. La propiedad más importante es la difusividad promedio del agua (D), la cual puede ser evaluada a partir de las cinéticas de secado en la zona lineal de la representación semilogarítmica de la humedad contra el tiempo y con las consideraciones teóricas apropiadas con respecto a la geometría del producto (Páramo *et al.*, 2010).

Para la estimación de los coeficientes de difusividad efectiva se emplea la solución matemática de la segunda ley de Fick, cuando la transferencia de masa interna es el mecanismo controlador y se asumen un transporte unidimensional para una geometría de placa plana (ecuación 2.1). Para los tiempos de secado suficientemente largos, se utiliza el primer término en el desarrollo de la serie (ecuación 2.2) (Crank, 1975).

$$\Psi = \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} e^{-\frac{(2j+1)^2 D t}{4L^2}} \quad (2-1)$$

$$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{D t}{4L^2}} \quad (2-2)$$

En este sentido, es importante llevar a cabo un análisis correcto de la difusividad del agua para optimizar el proceso, reducir los costos operativos y maximizar la calidad del producto. En la Tabla 2-3 se presenta el valor de difusividad de vapor de agua para diferentes

variedades de chiles a distintas condiciones de secado. Además de la difusividad del agua, es importante evaluar los cambios en los principales compuestos fitoquímicos durante el proceso de secado para identificar las condiciones apropiadas para la retención de estos fitoquímicos. El efecto más importante de la degradación por temperatura consiste en la destrucción de colorantes rojos y amarillos naturales y el aumento de pigmentos pardos que producen un aspecto poco deseable (Badui, 1997).

TABLA 2-3. Difusividad efectiva y energía de activación para diferentes variedades de chile a diferentes temperaturas del aire de secado.

.Autor	Variedad	Temperatura de secado (°C)	Ea ($\frac{kJ}{mol K}$)	$D \times 10^{11} \left(\frac{m^2}{s}\right)$	Geometría usada	Ecuación utilizada
Faustino <i>et al.</i> , 2007	Chile campana verde	30 °C – 70 °C	47.10	90.0 – 800.0	Rodajas de 2.5 cm de diámetro y 3 – 4 mm de espesor	$\Psi = \frac{4}{b_1^2} e^{-D \frac{b_1^2}{r^2} t}$
Vega <i>et al.</i> , 2007	Chile campana verde (Var. Lamuyo)	50 °C – 80 °C	39.70	320.0 – 1120.0	Cubos de 1 cm sin semillas ni placenta	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$
Di Scala <i>et al.</i> , 2008	Chile rojo (<i>Capsicum annuum</i> L.)	50 °C – 90 °C	33.83	50.1 – 83.2	Rodajas de 2 x 2 cm, con 5 mm de espesor	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$
Arslan y Özcan, 2011	Chile campana verde	50 °C y 70 °C	NR	40.0 y 131.0	Rodajas de 1 cm de espesor	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$
Pereira <i>et al.</i> , 2015	Chile rojo (Var. Cheiro)	50 °C – 70 °C	38.66	89.0 – 229.3	NR	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$
Deng <i>et al.</i> , 2017	Chile rojo (<i>Capsicum annuum</i> L.)	50 °C – 80 °C	48.90	13.8 – 68.7	Fruto fresco de 6.3 cm de diámetro y 1.2 cm de altura.	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4H^2}}$

D: Difusividad efectiva; Ea: Energía de activación; NR: No reportado.

El deshidratado del chile es una etapa importante para el proceso de extracción de oleorresinas de *Capsicum*. La composición media del fruto para el proceso de extracción es del 55 al 62% de pericarpio; del 29 al 33% de semilla y del 8 al 9% de pedúnculos (Guadayol, 1994).

2.2.3 Extracción de chile habanero

El extracto u oleorresina de *Capsicum* es un aceite viscoso de color intenso, con aroma típico al chile, y se extrae a partir de frutos maduros pertenecientes al género *Capsicum* en sus diferentes variedades (*annuum*, *chinense* y *frutescens*). Contiene una mezcla compleja de aceites esenciales, ceras, materiales coloreados y varios capsaicinoides (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). También contiene ácidos de resinas y sus esteres, proteínas, aminoácidos, terpenos y productos de oxidación o polimerización de éstos. Sin embargo, son aquellos fitoquímicos con actividad biológica o beneficiosa para el ser humano (carotenoides, compuestos fenólicos y capsaicinoides) los de mayor interés (Fernández, 2007b).

En la industria se realiza la extracción de oleorresina en forma semicontinua utilizando generalmente extractores rotativos. Para el caso de la paprika de Murcia, con el fin de obtener la mayor cantidad de color posible, el proceso se realiza en etapas múltiples, utilizando disolvente fresco en cada etapa, sin embargo, este proceso presenta como inconveniente el excesivo uso de disolvente y el tiempo excesivo de proceso. De igual forma se requieren altas relaciones materia prima-disolvente de 0.6 kg L⁻¹ (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006). Para las oleorresinas picantes, se emplean disolventes más polares, como mezclas de etanol:agua (Boyadzhiev *et al.*, 1999; Rafajlovska *et al.*, 2011). La operación posterior a la extracción es la evaporación del disolvente, la cual se lleva a escala industrial por medio de evaporadores, y el envasado se realiza en recipientes, generalmente de 20 L (Fernández, 2007b).

Recientemente se ha evaluado la extracción asistida por ultrasonidos (EAU) para la obtención de extractos de *Capsicum* (Barbero *et al.*, 2008; Boonkird *et al.*, 2008; Fernández-Ronco *et al.*, 2012; Días *et al.*, 2017). La EAU es particularmente atractiva debido a su simplicidad y bajo costo de equipo. Utiliza ondas sonoras a frecuencias por encima del rango audible para los seres humanos (20 kHz) para romper la pared celular de las plantas, mejorando así la penetración del disolvente en el material vegetal y facilitando la liberación de los extractos. Además, se puede operar a temperaturas moderadas, lo cual resulta adecuado para compuestos termosensibles (Wang y Weller, 2006; Barbero *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2009; Ledesma, 2011).

Fernández-Ronco *et al.* (2012) compararon el proceso de extracción de carotenoides de paprika mediante extracción convencional (maceración sin agitación) y asistida por ultrasonidos, usando etanol absoluto como disolvente, concluyendo que se alcanzan rendimientos similares de extracción (18.97%) con ambos métodos, sin embargo usando EAU

se alcanza el equilibrio entre la transferencia de sólidos del sólido al extracto en menor tiempo (2 h) en comparación con la extracción convencional (24 h). Adicionalmente, reportan la optimización del proceso mediante extracción en etapas múltiples a contracorriente, reportando hasta un 95% de rendimiento en 8 etapas de extracción. Sin embargo, no se reportan las propiedades termodinámicas del proceso de extracción.

En la extracción en etapas múltiples a contracorriente (EMC) (Figura 2.7) el disolvente fresco (S) entra en contacto con el sólido más agotado (R_{N-1}). El extracto obtenido de esta etapa (E_N) se pasa sucesivamente a través de una batería de extractores hasta ponerse en contacto con la alimentación fresca (F). Por esta configuración, la EMC se considera como un método de procesamiento *cuasi* continuo, además, permite aumentar la carga de soluto en el S a un valor máximo, por lo tanto, agotar los solutos de la F y disminuir el consumo de disolvente (S) (Aguilera, 2003; Geankoplis, 2003).

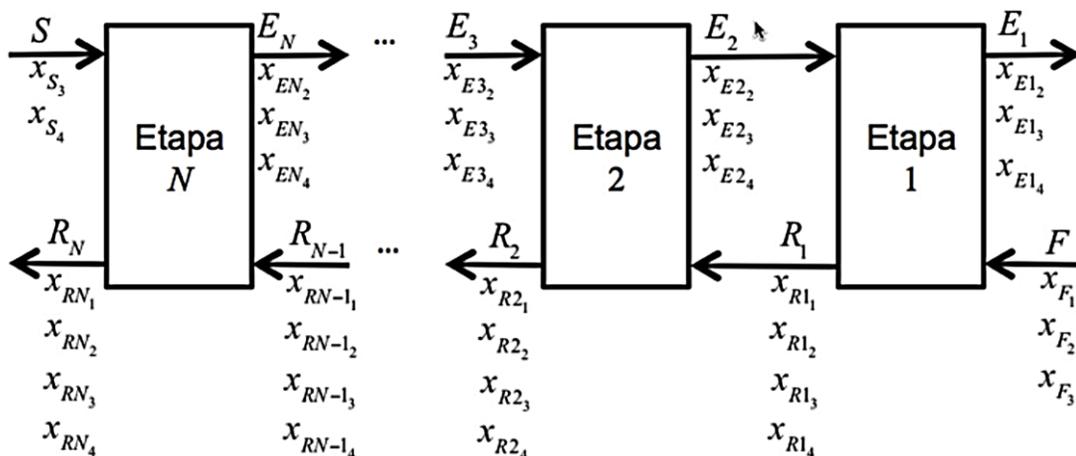


FIGURA 2.7. Representación de un extractor sólido-líquido por lote en etapas múltiples a contracorriente (Fuente: Castillo-Santo *et al.*, 2016).

Castillo-Santos *et al.* (2016) propone un modelo matemático general de extractores sólidos-líquidos por lote en etapas múltiples ideales a contracorriente aplicados a sistemas complejos (disolvente compuesto y materiales vegetales). Este modelo fue conceptualizado en términos de balances de masa macroscópicos en etapas ideales, es decir, cuando se alcanza el equilibrio, por lo tanto las propiedades de transferencia de masa deben ser previamente conocidas. El modelo considera la composición del disolvente, la alimentación y

dos propiedades termodinámicas reversibles: la solución retenida específica (M) por kg de sólidos no extraíbles en el refinado (R) (ecuación 2.3) y la relación de equilibrio termodinámico entre fases (K_{eq}) (ecuación 2.4).

$$M = \frac{L}{Rx_{R2}} \quad (2-3)$$

$$K_{eq} = \frac{x_{E2}}{x_{O2}} \quad (2-4)$$

Recientemente se evaluó la optimización del proceso de extracción de oleorresinas de chile habanero, empleando como disolvente una mezcla etanol:agua (70:30) en un arreglo multietapas a contracorriente (Olguín-Rojas, 2014), alcanzando rendimientos del 94% de sólidos extraíbles en 4 etapas de extracción.

El extracto o la oleorresina de *Capsicum*, consiste en una matriz lipofílica formada principalmente de pigmentos, antioxidantes polifenólicos liposolubles, además del aceite esencial, que consiste en los elementos volátiles del aroma. La oleorresina posee aceites, resinas, gomas y componentes responsables de las características del sabor, así como de la pungencia y el color (Minguez-Mosquera y Hornero-Mendez, 1994). La ventaja principal de la oleorresina es proveer el perfil completo de sabores y aromas, sin embargo, su desventaja principal es la sensibilidad a la luz, calor y al oxígeno (Krishnan *et al.*, 2005). Una alternativa prometedora para estabilizar y proteger dichos compuestos de interés, son los procesos de microencapsulación.

2.3 Microencapsulación de extractos vegetales

La encapsulación se puede definir como un proceso para atrapar una sustancia dentro de otra sustancia, produciendo de ese modo partículas con diámetros de unos pocos μm a unos pocos nm . La morfología de la partícula puede ser descrita en términos de tamaño de partícula, estructura interna y propiedades de la superficie (Vehring, 2008). La sustancia que encapsula puede ser llamada: revestimiento, membrana, material vehículo, material de la pared, material encapsulante o fase externa. El material utilizado en los productos alimenticios o procesos debe ser de calidad alimentaria y capaz de formar una barrera entre el compuesto bioactivo y sus alrededores (Zuidam y Shimoni, 2010). En la Figura 2.8 se muestran diferentes morfologías de partículas, de color claro el compuesto bioactivo y en tono oscuro el

revestimiento. El material encapsulante debe proteger a los compuestos bioactivos del ambiente, de la reacción con otros compuestos o impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. La correcta selección del material encapsulante está en función del tipo de compuesto bioactivo o compuesto a encapsular, así como del método usado para la generación de micropartículas.

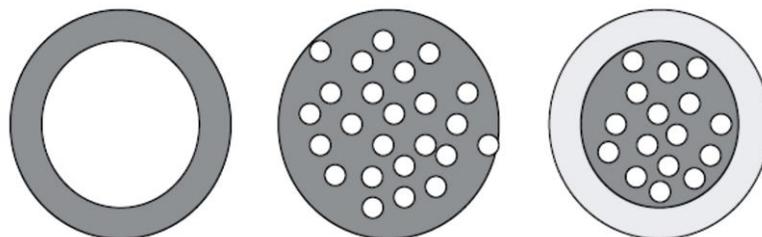


FIGURA 2.8. Morfología de partículas: sustancia activa (blanco) y material encapsulante (gris). (Izquierda) reservorio, (centro) matriz, (derecha) matriz recubierta (Zuidam y Shimoni, 2010).

2.3.1 Procesos de microencapsulación

Existen diversas tecnologías aplicadas para el proceso de encapsulación (Tabla 2-4), de entre las cuales se pueden destacar, el secado por aspersion y el uso de fluidos supercríticos. Los secadores por aspersion son los equipos más comúnmente utilizados en las industrias de procesamiento de extractos vegetales. El secado por aspersion puede ser utilizado como un proceso de encapsulación, cuando se atrapa el material activo dentro de una matriz protectora formada a partir de una mezcla de polímero (Gharsallaoui *et al.*, 2007). Los fluidos supercríticos han sido usados para la encapsulación de compuestos térmicamente sensibles en un proceso similar a la encapsulación mediante secado por aspersion. El uso de CO₂ como antisolvente (SAS) para procesos de encapsulación o micronización, ha sido propuesto para obtener partículas sólidas con una mejor distribución de partícula, tamaño y morfología, difícil de obtener por métodos tradicionales (Benelli *et al.*, 2014; Miguel *et al.*, 2006; Pinto Reis, C. *et al.*, 2006).

TABLA 2-4. Procesos comunes de microencapsulación (Zuidam y Shimoni, 2010).

Tecnología	Morfología	Tamaño de partícula (µm)
Secado por aspersión	Matriz	10 - 400
Spray cooling	Matriz	20 - 200
Liofilización	Matriz	20 - 5000
Encapsulación por expansión de fluidos supercríticos	Matriz	10 - 400
Emulsificación	Matriz	0.2 - 5000
Coacervación	Reservorio	10 - 800

2.3.2 Materiales de encapsulación

Los materiales de revestimiento pueden ser de origen natural y sintético. Los recubrimientos pueden estar compuestos de un solo material o una combinación de más de un material. Los principales materiales de recubrimiento de biopolímeros utilizados para la formación de partículas tradicionales son hidratos de carbono (amilosa, amilopectina, dextrina, maltodextrina, polidextrosa, jarabe, goma, quitosana, galactomanana, pectina, goma arábica, xantano, carragenina, alginatos y celulosa modificada, suero de leche, soya, caseinato de sodio y gelatina) y lípidos (tristearina y ceras) (Saldaña *et al.*, 2015).

Para un correcto proceso de encapsulación es necesario que los materiales de pared cumplan características deseables como (Desai y Park, 2005).

- Buenas propiedades reológicas a concentraciones altas.
- La capacidad de dispersar y emulsificar la sustancia activa y estabilizar dicha emulsión.
- Nula reactividad y capacidad para formar una red alrededor con la sustancia activa, tanto durante el proceso como durante el almacenamiento.
- Solubilidad en el disolvente de grado alimenticio usado para generar la solución de alimentación, además de la capacidad de desolventización durante el proceso de secado.
- Es deseable también, que el material encapsulante sea económico y de grado alimenticio.

Los procesos de encapsulación previamente descritos, tienen como particularidad el uso de alimentaciones hidroalcohólicas, por lo que, para lograr un adecuado proceso de encapsulación es importante que el material de pared presente una correcta solubilidad o dispersión en la solución. A continuación, se describen los materiales de pared o

encapsulantes (ME) utilizados para el proceso de encapsulación de extractos etanólicos de chile habanero.

2.3.2.1 Maltodextrina (MD)

Los carbohidratos son considerados como buenos materiales encapsulantes, debido a que exhiben baja viscosidad a altas concentraciones, bajas propiedades interfaciales requeridas para altas eficiencias de encapsulación, generalmente asociadas con otros materiales, tales como proteínas o gomas (Gharsallaoui, A. *et al.*, 2007). La maltodextrina ($(C_6H_{10}O_5)_n$) es un almidón hidrolizado que se prepara por calentamiento en presencia de ácidos (generalmente ácido clorhídrico) hasta conseguir la solubilidad y el color blanco deseado. Se clasifican por el grado de conversión en D-glucosa (dextrosa), medidos en términos de “equivalente de dextrosa” (DE), el cual es una medida del poder de azúcar reductor presente, y calculado como un porcentaje entre la dextrosa con respecto al peso total de la materia seca (Páramo, 2005; Bringas-Lantigua y Pino, 2012).

Estos materiales encapsulantes tienen propiedades específicas, tales como alta solubilidad en agua, baja viscosidad a altas concentraciones, sabor suave, color blanco, químicamente inerte, entre otras. Por estas razones, las maltodextrinas de 5 a 30 DE son los acarreadores más utilizados industrialmente en el secado por aspersion. Una observación importante es que a bajas DE, mayor es la temperatura de transición vítrea (T_g). Por lo tanto, en principio, cuanto menor sea la DE de la maltodextrina utilizada como coadyuvante, menor es la cantidad necesaria para que el secado por aspersion se lleve a cabo con éxito (Chronakis, 1998; Papadakis *et al.*, 2006; Busso *et al.*, 2007; Karaaslan y Dalgıç, 2012).

2.3.2.2 Goma arábica (GA)

La goma arábica es una exudación gomosa seca obtenida de varias especies de árboles de acacia de la familia de las leguminosas. Se trata de un material heterogéneo y puede estar compuesto de varias especies moleculares ligeramente diferentes. La característica estructural principal de la molécula es una cadena de unidades de β -galactopiranosas unida a través de las posiciones 1-3, con cadenas laterales de unidades de galactopiranosas 1-6 terminadas en residuos de ácido glucurónico o 4-O-metilglucurónico (Islam *et al.*, 1997). Es un buen emulsionante, de sabor suave, y proporciona una buena

retención de volátiles durante el proceso de secado. Históricamente ha habido problemas de abastecimiento y costo, sin embargo, el uso de las modernas prácticas agrícolas (plantaciones), y de la genética de plantas, ha dado lugar a un producto uniforme con gran calidad y un suministro más estable a un costo reducido (Reineccius, 2004).

2.3.2.3 Sílice precipitada (SP)

Hay tres tipos principales de dióxido de silicio (SiO_2): sílice cristalina, sílice amorfa y la sílice amorfa sintética. Ésta última se aprovecha industrialmente y se obtiene por procesos húmedos que incluyen la formación de precipitados gelatinosos (mediante el control del proceso se produce gel de sílice, sílice precipitada, y sílice coloidal) y por procesos térmicos en reactores cerrados a temperaturas de entre 1200 y 1600 °C (sílice pirogénica) (Fruijtier, 2012). La sílice precipitada ha sido recientemente empleada como regulador de flujo, especialmente en la industria de alimentos y piensos. En la industria farmacéutica, sin embargo, debido a la mayor pureza química requerida, la sílice pirogénica (por ejemplo, AEROSIL®) se utiliza predominantemente. La sílice precipitada se añade a granel y se mezcla mecánicamente con el sólido grueso, al que se ha de conferir la capacidad de flujo libre. El regulador de flujo se adsorbe en la superficie de la partícula receptora aumentando la distancia entre las partículas y reduciendo así las fuerzas de adhesión, evitando que el flujo del polvo se interrumpa, debido a la formación de apelmazamientos (Roustapour *et al.*, 2006; Araújo *et al.*, 2010; Georgetti *et al.*, 2008; Müller *et al.*, 2008; Evonik, 2011). Este compuesto sintético inorgánico es químicamente inerte, y evita aglomeraciones en la tobera, las paredes del secador y del ciclón (Vázquez-León, 2013).

2.3.2.4 Polivinilpirrolidona (PVP)

N-vinil-2-pirrolidona o PVP también conocido como povidona, es un polímero ampliamente usado en la industria farmacéutica para la obtención de dispersiones sólidas. Tiene buena solubilidad y estabilidad química en una variedad de disolventes, tales como alcoholes volátiles, hidrocarburos clorados (DCM/cloroformo), ésteres/éteres entre otros (Paudel *et al.*, 2013). Debido a su compatibilidad biológica y baja toxicidad, además de su capacidad para la formación de películas y capacidades adhesivas, fue ampliamente usada como sustituto de plasma sanguíneo desde la época de 1930. Recientemente se emplea en

diversas industrias como un aditivo para la fabricación de fármacos cuyo compuesto bioactivo es poco soluble en agua. Además, se ha usado como material dispersante de colorantes en bebidas y cosméticos (Schwarz, 1990; Paradkar *et al.*, 2004; Guamán-Balcazar *et al.*, 2019).

2.3.2.5 Polietilenglicol (PEG)

El polietilenglicol es un polímero del óxido de etileno con un peso molecular en el rango de 200 a 300,000 Da y se puede utilizar para mejorar la solubilidad acuosa o características de disolución de los compuestos poco solubles y tiene una amplia gama de aplicaciones dependiendo de su peso molecular. Su nombre generalmente aparece asociado a un número que hace referencia a su masa molecular. Los compuestos con pesos moleculares entre 200 y 700 son líquidos, mientras que los de pesos superiores a 1000 son sólidos. Entre los más comunes se encuentran el PEG2000, PEG4000 y PEG6000. Aunque no es un polímero biodegradable, es elegido para un gran número de aplicaciones biomédicas tales como la liberación controlada de medicamentos. PEG de distintos pesos moleculares (1,500-20,000 Da) se han utilizado como material encapsulante o acarreador para la preparación de fármacos poco solubles en agua, debido a su baja temperatura de fusión, biocompatibilidad y solubilidad en diversos disolventes acuosos y no acuosos (Zalipsky, 1995; Paudel *et al.*, 2013).

2.3.3 Estabilidad de microcápsulas de extractos vegetales

El estado físico de los extractos vegetales secos es sensible a pequeños cambios en la temperatura y la humedad relativa que pueden ocurrir en las condiciones de almacenamiento habituales de estos productos. Esto se atribuye al contenido de componentes de bajo peso molecular, de azúcares y ácidos orgánicos y a la cantidad de agua de estos materiales (Moraga *et al.*, 2012).

La influencia de la actividad del agua en la velocidad de reacción en sistemas de alimentos ha sido estudiada extensivamente. Regiones específicas de actividad del agua están asociadas frecuentemente con la susceptibilidad a reacciones químicas, cambios físicos y crecimiento microbiológico. La actividad del agua de un sistema alimentario representa la fracción de agua total disponible para las reacciones biológicas y el crecimiento bacteriano. En un ambiente de baja actividad de agua ($a_w = 0.00-0.25$) las reacciones de pardeamiento, oxidación de lípidos o actividad enzimática son nulas. Con la actividad del agua en la región

0.3-0.5, las micropartículas tienden a colapsar dando lugar a fenómenos de aglomeración. En niveles superiores a 0.6 de a_w se espera crecimiento de mohos, levaduras y bacterias (Labuza y Altunakar, 2007).

El incremento de la humedad relativa de almacenamiento conduce a un aumento en las constantes de velocidad de reacción de degradación (Labuschagne, 2018). Sin embargo, la máxima estabilidad corresponde a la mínima entropía interna, es decir, el contenido de humedad donde todos los sitios activos están ocupados por moléculas de agua, las cuales forman una monocapa (Pérez-Alonso *et al.*, 2006). Adicionalmente, el contenido de agua tiene un efecto sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) del sistema material encapsulante-compuesto bioactivo. A mayor humedad relativa, se reduce significativamente la T_g . Además de la humedad relativa, los compuestos de bajo peso molecular de los fitoquímicos podrían reducir la T_g del material encapsulante (Laine *et al.*, 2008).

Adicionalmente, la temperatura de almacenamiento tiene un impacto significativo sobre las constantes de velocidad de las reacciones de degradación de compuestos bioactivos en productos secos. Un aumento en la temperatura de almacenamiento generalmente conduce a una menor estabilidad o en la pérdida de activos volátiles. Además, a medida que aumenta la temperatura, el contenido de humedad del equilibrio para la estabilidad máxima disminuye (Pérez-Alonso *et al.*, 2006; Pavón-García *et al.*, 2011). Si la temperatura de almacenamiento es superior a la T_g del producto, las propiedades del sólido pueden no ser suficientes para soportar la estructura, dando lugar a fenómenos de pegajosidad, colapso o aglomeración (To y Flink, 1978; Tsourouflis *et al.*, 1976).

La pegajosidad se puede definir como la tendencia de un material a adherirse sobre una superficie. Dicha adhesión puede ocurrir temporalmente, es decir este fenómeno puede ser reversible. El apelmazamiento se produce debido a la pegajosidad de las partículas, las cuales forman agregados permanentes y se endurecen hasta formar una masa. Este fenómeno se caracteriza por la pérdida de propiedades de fluidez. El fenómeno de colapso de las partículas secas, es el resultado visual del sólido amorfo cuando adquiere una propiedad similar a un líquido (Busso *et al.*, 2007). El apelmazamiento/colapso puede producirse durante el almacenamiento de polvos; estos cambios físicos dependen del tiempo y son una función de la temperatura de almacenamiento (Roos y Karel, 1991).

Debido a que los extractos vegetales secos contienen diferentes y múltiples compuestos bioactivos, la medición de la estabilidad y la determinación de la vida útil son particularmente

desafiantes. La mayoría de las investigaciones relacionadas con pruebas de estabilidad se centran en pocos compuestos o grupos de compuestos de referencia con la finalidad de simplificar el trabajo (Stefan y Chantal, 2005).

2.4 Secado por aspersión

El secado por pulverización, aspersión o spray drying es un método ampliamente utilizado para secar soluciones acuosas u orgánicas, emulsiones, suspensiones o dispersiones en la industria química y alimentaria. Implica el proceso de transformación de la alimentación (solución) en partículas secas asperjando la alimentación en un medio de aire seco caliente (Ezhilarasi *et al.*, 2013). En las últimas décadas se ha convertido en un proceso altamente competitivo para la obtención de una variedad de productos, por ejemplo: leche en polvo, detergentes, colorantes, productos farmacéuticos, extractos en polvo, etc. (Büchi, 2002; Gouin, 2004; Páramo, 2005a; Vázquez-León, 2013).

2.4.1.1 Etapas del secado por aspersión

El secado por aspersión de agentes activos se realiza comúnmente mediante la disolución, emulsión, o dispersión del activo en una solución acuosa con un material encapsulante, seguido por la atomización de la mezcla en una cámara caliente (Zuidam y Shimoni, 2010). A continuación se describen las etapas del proceso de secado por aspersión.

Dispersión de la solución de alimentación

Los secadores por aspersión son caracterizados por la atomización del material de alimentación y el contacto del rocío formado con aire caliente. La etapa de atomización está diseñada para crear las condiciones óptimas para la evaporación y para dar lugar a un producto seco con las características deseadas. Esta etapa es de gran importancia debido a que, según el tipo de dispersor usado, dependerán la forma de las gotas (distribución, trayectoria y velocidad) y las características del producto final. Existen diversos atomizadores para lograr la dispersión (boquilla de presión, boquilla de dos fluidos o atomizador de disco rotatorio). La selección del tipo de atomizador depende de la naturaleza y cantidad del producto alimentado y de las características deseadas del producto seco (Büchi, 2002; Palencia *et al.*, 2002; Paudel *et al.*, 2013).

Contacto del aire con la solución de alimentación

El elemento central de un secador por aspersion es la cámara de secado, en donde el líquido atomizado se pone en contacto con el gas caliente (generalmente aire). La manera en la que la aspersion hace contacto con el aire influye en el comportamiento de las gotas durante la fase de secado y tiene una incidencia directa sobre las propiedades del producto seco (Paudel *et al.*, 2013).

El contacto del aire con la solución de alimentación se puede llevar a cabo en diferentes arreglos: flujo a co-corriente, a contracorriente o mixto. En un secador a co-corriente (Figura 2.9-C), la alimentación atomizada se dirige hacia el aire caliente que entra en el secador y ambos pasan a través de la cámara en la misma dirección. En un secador a contracorriente (Figura 2.9-B) el aire de secado y el asperjado se mueven en direcciones opuestas en la cámara de secado. Para el flujo mixto (Figura 2.9-A) se coloca una boquilla en el fondo de la cámara dirigida hacia arriba dentro de la corriente descendente del gas, cuya entrada se encuentra en el techo de la cámara (Palencia *et al.*, 2002; Páramo, 2005a; Vázquez-León, 2013).

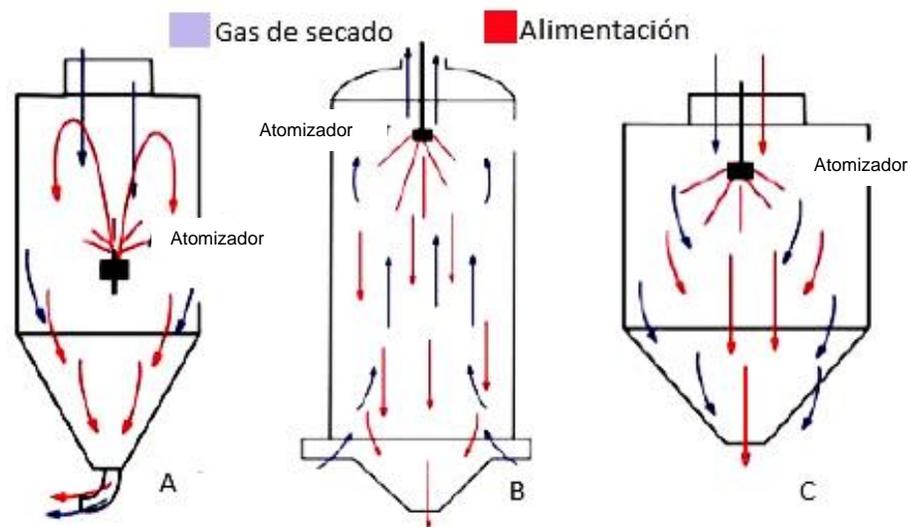


FIGURA 2.9. Diferentes arreglos de secadores por aspersion: A, mixto; B, contracorriente; C, co-corriente.

Típicamente el aire de secado utilizado en la operación tiene temperaturas de entrada entre 100 y 300 °C. Las temperaturas de salida del aire oscilan entre 50 y 100 °C. El calentamiento del aire se hace por métodos indirectos (vapor, gas o aceite como medios calefactores) o directo (gas o electricidad) (Páramo, 2005).

Evaporación del agua

La evaporación del agua se lleva a cabo en dos etapas. Durante la primera etapa, la temperatura del aire saturado en la superficie de la gota es aproximadamente igual a la temperatura del bulbo húmedo del aire de secado. En el interior de la gota aún existe suficiente humedad para sustituir la que se evapora en la superficie, por lo que en esta etapa la evaporación se lleva a cabo a una velocidad relativamente constante.

La segunda etapa comienza cuando el contenido de humedad en el interior de la gota ya no es suficiente para mantener las condiciones de saturación en la superficie de la misma, formándose una capa seca en la superficie. La velocidad de evaporación depende ahora de la difusión del agua a través de esta superficie seca, que va aumentando de espesor a través del tiempo. La velocidad de evaporación desciende rápidamente durante esta etapa, denominándose velocidad de secado decreciente (Büchi, 2002; BETE, 2005; Páramo, 2005).

Debido a la elevada área de superficie específica y los gradientes de temperatura y humedad existentes, una transferencia intensa de calor y masa da como resultado en un secado eficiente. La evaporación conduce a un enfriamiento de la gota y por lo tanto a una pequeña carga térmica. El diseño de la cámara de secado y el caudal de aire proporciona un tiempo de residencia de las gotas en la cámara de modo que la eliminación del agua se completa según lo deseado y el producto es retirado del secador antes de elevarse a la temperatura del aire de secado. Por lo tanto, hay poca probabilidad de daño térmico del producto (Büchi, 2002).

Separación del producto seco

Tras la finalización del secado, las partículas producidas deben ser separadas del aire de secado. Dos sistemas son utilizados para separar el producto:

1. La separación primaria del producto seco se lleva a cabo en la base de la cámara de secado.

2. Una pequeña fracción de las partículas permanecen en suspensión con el aire, por lo que la recuperación total del producto seco se lleva a cabo con el equipo de separación.

El equipo de separación más común es el ciclón. Este sistema se basa en las fuerzas inerciales, las partículas se separan de la pared del ciclón con una tensión dirigida hacia la parte inferior y son entonces removidas. Otros sistemas son los precipitadores electrostáticos, filtros textiles (bolsa) o los colectores húmedos, los cuales purifican y enfrían el aire de modo que puede ser liberado a la atmósfera (Büchi, 2002; BETE, 2005; Páramo, 2005).

2.4.1.2 Secado por aspersión en ciclo cerrado

El secado por aspersión en ciclo abierto es la configuración más común en la industria. En este sistema, el gas de secado se utiliza sólo una vez y luego es expulsado a la atmósfera después de haber sido apropiadamente tratado. Sin embargo, en la industria farmacéutica y especialmente con la producción de dispersiones sólidas, la configuración en ciclo cerrado es la más típica. En estos sistemas el gas de secado se vuelve a calentar después de la eliminación del disolvente y se reintroduce en la cámara de secado (Figura 2.10). En este sector, se utilizan a menudo disolventes orgánicos inflamables, por lo tanto, un gas inerte como el nitrógeno debe ser utilizado como gas de secado (Büchi, 2002; Paudel *et al.*, 2013; William III *et al.*, 2012).

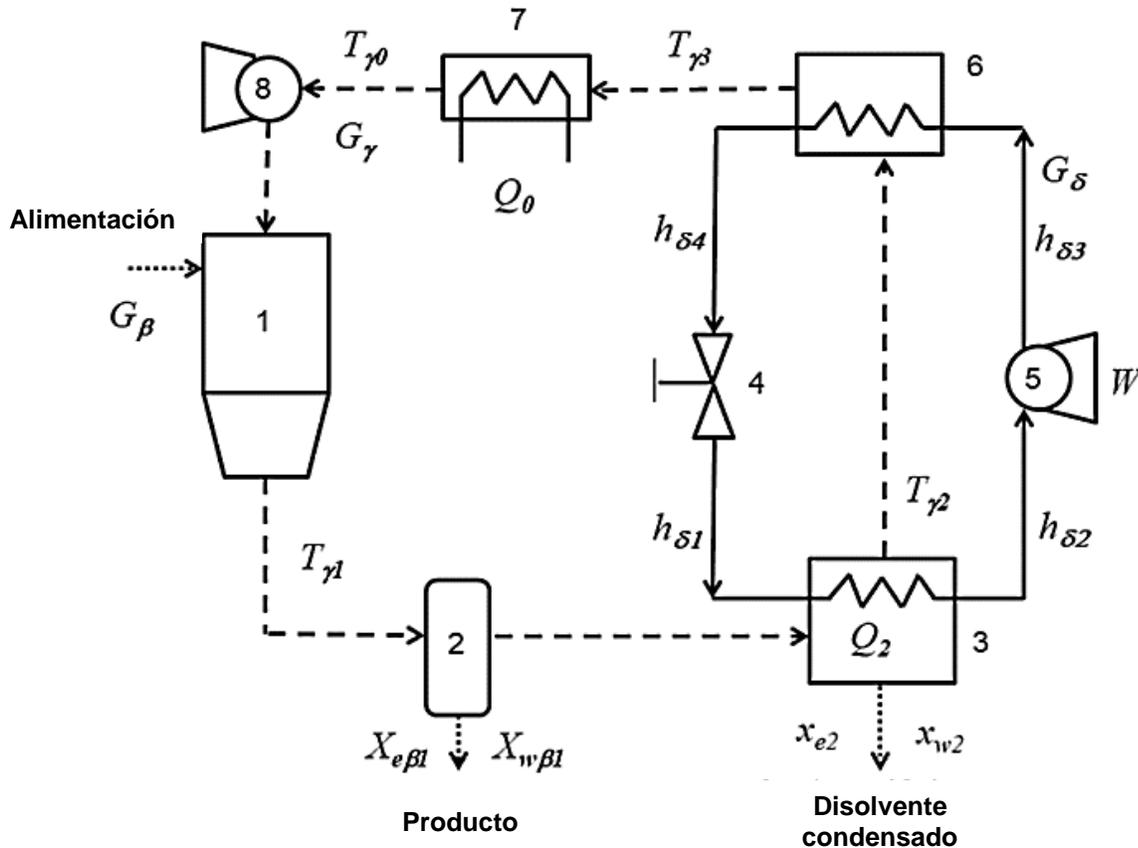


FIGURA 2.10. Esquema de un secador por aspersion en ciclo cerrado. 1. Cámara de secado; 2. Separador de gas sólido; 3. Evaporador de la bomba de calor; 4. Válvula de expansión; 5. Compresor; 6. Condensador de la bomba de calor; 7. Calentador; 8. Recirculador del gas de secado. —, refrigerante. --, gas de secado. ···, Flujo de alimentación, producto y disolvente condensado (Aguirre-Alonso *et al.*, 2019).

2.4.1.3 Aplicación del secado por aspersion como método de encapsulación

El secado por aspersion se ha utilizado como una técnica para la encapsulación de extractos de *Capsicum*, principalmente para la conservación y estabilidad de los carotenoides de oleorresinas de paprika. Este proceso se ha usado en ciclo abierto, por lo que la alimentación debe de ser una solución acuosa, libre del disolvente de extracción.

Santos *et al.*, (2005) aplicaron el secado por aspersion como método de encapsulación de oleorresina de paprika, empleando una única temperatura de salida y entrada (150 y 88 °C de temperatura de entrada y salida respectivamente) y 15 mL min⁻¹ como flujo de alimentación,

evaluando almidón de arroz y goma arábica como material encapsulante. Concluyeron que ambos materiales presentan una distribución unimodal con un promedio de tamaño de partícula de 16 y 20.3 μm para las microcápsulas de goma arábica y almidón de arroz respectivamente, así como una correcta solubilidad en agua.

Rascón *et al.*, (2011) evaluaron la estabilidad de microcápsulas de oleorresina de paprika empleando diferentes materiales de encapsulación: aislado de proteína de suero y goma arábica en una relación 1:4 (oleorresina:material encapsulante). Las condiciones de operación para el secado fueron 160, 180, 200 °C de temperatura de entrada, y 110 ± 5 °C de temperatura de salida. Concluyen que a temperaturas de entrada de 200 °C ambos materiales alcanzan la mayor retención de carotenoides (89 al 94%). Las micropartículas obtenidas con ambos materiales encapsulantes fueron colocadas en distintas humedades relativas (10.8, 31.8, 51.5 y 74.3%) a 35 °C, para evaluar su estabilidad durante el almacenamiento. A pesar de no alcanzar la mayor retención de carotenoides de paprika (89%) durante el proceso de secado por aspersión, las micropartículas con aislado de proteína como material encapsulante, mostraron la mayor estabilidad a una humedad relativa del 74.3% por 35 días de almacenamiento, en comparación con las micropartículas de goma arábica, las cuales perdieron su estructura bajo las mismas condiciones de almacenamiento.

Gil *et al.*, (2013) evaluaron el rendimiento de encapsulación de carotenoides de un extracto de paprika, utilizando una mezcla (25:75) maltodextrina y almidón modificado (Capsul®) como material encapsulante a una relación (1:10). Las condiciones de secado fueron: 180 ± 2 °C, 90 ± 5 °C de temperatura de entrada y salida respectivamente; el flujo de aire y la velocidad de alimentación fueron 600 L h^{-1} y 15 mL min^{-1} , respectivamente. El producto obtenido presentó un rendimiento del 86% con un tamaño de partícula entre 11 y 21 μm .

El secado de soluciones acuosas libres de disolventes orgánicos presenta una inconveniente etapa extra de remoción de este disolvente. Una alternativa para el secado de extractos no acuosos es emplear el secador en una configuración de ciclo cerrado, y con ello la posibilidad de utilizar gases inertes en recirculación. Este método se ha utilizado para la encapsulación o estabilidad de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de *Capsicum*. Romo-Hualde *et al.*, (2012) realizaron el secado por aspersión en ciclo cerrado, empleando nitrógeno como gas de secado y usando 185 °C y 103 °C como temperaturas de entrada y salida respectivamente. Evaluaron la eficiencia de encapsulación de vitaminas y carotenoides contenidas en el extracto (α -tocoferol y β -caroteno) en comparación con una solución de

vitaminas sintéticas. Estas soluciones fueron alimentadas al secador como una emulsión de goma arábica y Tween 80 ©. Concluyeron que las capsulas obtenidas tienen un tamaño promedio de 5.46 μm , con forma esférica y una estabilidad térmica de hasta 200 °C. Sin embargo, a pesar de tratarse de soluciones hidroalcohólicas, las temperaturas de secado empleadas pueden considerarse altas (> 100 °C).

Recientemente se ha evaluado el secado por aspersion en ciclo cerrado de extractos de hojas de *Moringa oleífera* (Vázquez-León, 2013 y 2018), así como para extractos de vainilla (Aguirre-Alonso *et al.*, 2019). Vázquez-León, 2013 evaluó el efecto de las variables del proceso, temperatura de entrada (130 y 140 °C) y de salida (60 y 70 °C) y diferentes materiales encapsulantes a diferentes relaciones respecto al contenido de sólidos en el extracto (66.67, 50.00% de maltodextrina, 33.33, 23.08% de β -ciclodextrina y sílice precipitada) sobre el rendimiento del proceso, y las retenciones de compuestos bioactivos (fenoles totales, carotenoides totales) de extractos etanólicos de hojas frescas de *Moringa oleífera*, utilizando nitrógeno como gas de secado. La mayor retención de fenoles totales (93%) se alcanzó empleando la mayor proporción de maltodextrina evaluada (66.67%), a temperaturas de entrada y de salida de 140 °C y 60 °C, respectivamente. La retención del 72% de los carotenoides totales se obtuvo con 33.33% de sílice precipitada a 130 y 60 °C de temperatura del gas de secado. Los tratamientos con sílice precipitada tuvieron rendimientos más altos (93%) que aquellos con maltodextrina (73%) y β -ciclodextrina (84%).

2.4.1.4 Modelación del secado por aspersion

La modelación del proceso de secado por aspersion en ciclo abierto con aire como gas de secado (sistemas sólidos-agua-aire) ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, estos se han realizado solamente con el objetivo de evaluar los patrones de flujo y los perfiles de temperatura en la cámara de secado (Huang *et al.*, 2004), el tiempo de residencia y la trayectoria de las partículas (Birchal *et al.*, 2006), la distribución del tamaño de las gotas, los depósitos de las partículas en la pared de la cámara, la temperatura de salida, el desempeño global del proceso de secado (Huang y Mujumdar 2007) y las cinéticas de secado (Roustapour *et al.*, 2009), pero no describen las variables de estado (humedad y temperatura del aire de secado y del producto) necesarias para realizar el análisis termodinámico del proceso de secado por aspersion y de esta manera optimizar el consumo de energía. Palencia *et al.*, (2002) modelaron el proceso de secado por aspersion de manera dinámica y en un estado

continuo, a partir de los balances de agua y energía en los sólidos, en el aire y en la interface. Dicho modelo está en función de la presión de vapor de agua, la actividad de agua sobre el producto, las propiedades de transporte, los calores específicos y el calor latente de vaporización del agua en la mezcla.

El modelo consta de un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales (ecuaciones 2-5, 2-2, 2-3 y 2-9) acoplado con tres ecuaciones algebraicas las cuales representan las ecuaciones de interface y equilibrio (ecuaciones 2-10, 2-11 y 2-12):

$$\frac{dX_{\beta j}}{dt} = \frac{k_{c\beta} a (X_{\beta j} - X_{\beta ji})}{1 - \varepsilon} - \frac{G_{\beta} (X_{\beta j} - X_{\beta ji})}{V_j \rho_{\beta} (1 - \varepsilon)} \quad (2-5)$$

$$\frac{dX_{\gamma j}}{dt} = -\frac{k_{c\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma i})}{\varepsilon} - \frac{G_{\gamma j} (X_{\gamma j} - X_{\gamma j-1})}{V_j \rho_{\gamma} \varepsilon} \quad (2-6)$$

$$\frac{dT_{\beta j}}{dt} = -\frac{h_{\beta} a (T_{ji} - T_{\beta j})}{(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j}) \rho_{\beta} (1 - \varepsilon)} - \frac{T_{\beta j} Cp_w}{(Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})} \frac{dX_{\beta j}}{dt} \quad (2-7)$$

$$-G_{\beta} \frac{(Cp_{\beta} T_{\beta j} + Cp_w X_{\beta j} T_{\beta j}) - (Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j-1} T_{\beta j-1})}{V_j (1 - \varepsilon) \rho_{\beta} (Cp_{\beta} + Cp_w X_{\beta j})}$$

$$\frac{dT_{\gamma j}}{dt} = -\frac{h_{\gamma} a (T_{\gamma j} - T_{ji})}{(Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j}) \varepsilon \rho_{\gamma}} + \frac{K_{c\beta} a \rho_{\beta} (X_{\beta j} - X_{\beta ji}) \lambda}{(Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j}) \varepsilon \rho_{\gamma}} \quad (2-8)$$

$$\bullet \left[G_{\gamma} \left\{ \left[Cp_{\gamma} T_{\gamma j} + (H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma j}) \right] - \left[Cp_{\gamma} T_{\gamma j-1} + (H_{wv} + Cp_{wv} T_{\gamma j-1}) X_{\gamma j-1} \right] \right\} \right]$$

$$\frac{h_{out} A_{out} (T_{\gamma j} - T_{out})}{(Cp_{\gamma} + Cp_{wv} X_{\gamma j}) \varepsilon \rho_{\gamma} V_j}$$

$$(X_{\gamma} - X_{\gamma i}) - \frac{k_{c\beta} \rho_{\beta}}{k_{c\gamma} \rho_{\gamma}} (X_{\beta i} - X_{\beta}) = 0 \quad (2-9)$$

$$-h_{\gamma} (T_{\gamma} - T_i) - h_{\beta} (T_i - T_{\beta}) - K_{c\beta} \rho_s (X_{\beta} - X_{\beta i}) \lambda = 0 \quad (2-10)$$

$$X_{\gamma i} = \frac{a_w P_w / p}{1 - a_w P_w / p} \frac{M_w}{M_a} \quad \text{donde: } a_w = f(X_{\beta i}, T_i) \quad (2-11)$$

Las ecuaciones 2-1 y 2-3 involucran la transferencia de masa y energía de las variables del proceso, humedad del producto (X_{β}) y temperatura del producto (T_{β}). Las ecuaciones 2-2 y 2-4 representan los mismos balances para el aire de secado contemplando la humedad del aire (X_{γ}) y la temperatura del aire de salida (T_{γ}). Las velocidades de transferencia quedan determinadas por las magnitudes relativas de los coeficientes kc_{β} , kc_{γ} , h_{β} y h_{γ} . Las ecuaciones 2-5, 2-6 y 2-7 representan los fenómenos interfaciales entre el producto y el aire de secado. El modelo propuesto se resuelve utilizando el método numérico de Rung-Kutta de cuarto orden en dos etapas. En la primera etapa se fijan las variables de entrada $X_{\beta 0}$, $X_{\gamma 0}$, $T_{\beta 0}$ y $T_{\gamma 0}$ y se establece una condición arbitraria y se resuelve hasta que las ecuaciones de estado $X_{\beta j}$, $X_{\gamma j}$, $T_{\beta j}$ y $T_{\gamma j}$ se estabilizan. Las variables de salida del simulador son humedad del producto, humedad del aire, temperatura del producto y temperatura del aire. Estas variables están directamente relacionadas con el costo del proceso, la producción y el contenido de humedad final del producto. Con este simulador se puede predecir el comportamiento de las variables del proceso, con la finalidad de establecer condiciones de operación (flujo másico del sólido, temperatura del aire de entrada, humedad inicial del sólido y flujo másico del aire) que se requieren en un proceso de secado por aspersion para obtener un producto seco con una determinada humedad.

Recientemente, para el proceso de secado por aspersion en ciclo cerrado con N_2 como gas de secado (sistema: sólido-agua-etanol- N_2), Aguirre-Alonso *et al.* (2019) con base al modelo propuesto por Palencia *et al.* (2002), adicionaron la contribución del etanol al sistema de ecuaciones:

Balace de agua, etanol y energía en la fase líquido-sólido.

$$\rho_{\beta} V_1 (1 - \varepsilon_1) \frac{dX_{w\beta 1}}{dt} = -G_{\beta} (X_{w\beta 1} - X_{w\beta 0}) - N_{w\beta\gamma} a_{\beta\gamma} V_1 \quad (2-8)$$

$$\rho_{\beta} V_1 (1 - \varepsilon_1) \frac{dX_{e\beta 1}}{dt} = -G_{\beta} (X_{e\beta 1} - X_{e\beta 0}) - N_{e\beta\gamma} a_{\beta\gamma} V_1 \quad (2-9)$$

$$\rho_{\beta} V_1 (1 - \varepsilon_1) \frac{dh_{\beta 1}}{dt} = -G_{\beta} (h_{\beta 1} - h_{\beta 0}) - (q_{\beta\gamma} + q_{env}) a_{\beta\gamma} V_1 \quad (2-10)$$

Balace de agua, etanol y energía en la fase gaseosa.

$$\rho_{\gamma} V_1 \varepsilon_1 \frac{dX_{w\gamma 1}}{dt} = -G_{\gamma} (X_{w\gamma 1} - X_{w\gamma 0}) + N_{w\beta\gamma} a_{\beta\gamma} V_1 \quad (2-11)$$

$$\rho_{\gamma} V_1 \varepsilon_1 \frac{dX_{e\gamma 1}}{dt} = -G_{\gamma} (X_{e\gamma 1} - X_{e\gamma 0}) + N_{e\beta\gamma} a_{\beta\gamma} V_1 \quad (2-12)$$

$$\rho_{\gamma} V_1 \varepsilon_1 \frac{dh_{\gamma 1}}{dt} = -G_{\gamma} (h_{\gamma 1} - h_{\gamma 0}) + (q_{\beta\gamma} + q_{env}) a_{\beta\gamma} V_1 - q_{env} \quad (2-13)$$

Las entalpías en fase líquida y gaseosa se definen como,

$$h_{\beta} = (Cp_s + Cp_w X_{w\beta} + Cp_e X_{e\beta}) T_{\beta} \quad (2-12)$$

$$h_{\gamma} = Cp_{N_2} T_{\gamma} + (h_{wv}^0 + Cp_{wv} T_{\gamma}) X_{w\gamma} + (h_{ev}^0 + Cp_{ev} T_{\gamma}) X_{e\gamma} \quad (2-13)$$

Flujos de transferencia de calor,

$$q_1 = h(T_{\beta 1} - T_{\gamma 1}) \quad (2-14)$$

$$q_2 = (N_w + N_e) \lambda \quad (2-15)$$

Donde

$$N_w = k_c \rho_{\gamma} (X_{w\beta i} - X_{w\gamma 1}) \quad (2-16)$$

$$N_e = k_c \rho_{\gamma} (X_{e\beta i} - X_{e\gamma 1}) \quad (2-17)$$

El modelo propuesto por Aguirre-Alonso *et al.* (2019) está directamente relacionado con el consumo de energía, la materia prima, la productividad y la humedad final del producto, pero no se correlacionan con el contenido de compuestos bioactivos en el producto final. Vázquez-León (2018), a partir de los resultados obtenidos de un diseño experimental para definir el efecto de las variables independientes del SACC y sus interacciones sobre el contenido de compuestos fenólicos de referencia de extractos de *Moringa*, correlacionó los criterios térmicos, obteniendo el mayor contenido posible de compuestos fenólicos en el producto final, con el menor consumo de energía.

2.5 Encapsulación por fluidos supercríticos

Un fluido supercrítico es aquel que se encuentra por encima de su temperatura y presión crítica, a la que fases de líquido y gas de la sustancia son indistinguibles. Sus propiedades son intermedias a las de los líquidos y gases: densidad como un líquido, viscosidad y compresión como de un gas, y mayor difusividad y capacidad de transferencia de masa que los líquidos. Dentro de los compuestos utilizados en estado supercrítico podemos destacar al: agua, propano, nitrógeno y dióxido de carbono (Del Valle y Galan, 2005).

En los años recientes se ha estudiado el uso del fluidos supercríticos como antisolvente (SAS) (Figura 2-10) para la encapsulación de agentes farmacéuticos, utilizando recubrimientos poliméricos como polietilenglicol (PEG), ácido poliláctico (L-PLA), polivinilpirrolidona (PVP), etilcelulosa entre otros (Kalani y Yunus, 2011). El CO₂ es el antisolvente más comúnmente utilizado, debido a su bajo coste, natural abundancia, nula inflamabilidad, nula toxicidad, y su naturaleza no corrosiva. Además, los materiales que son sensibles a la tensión mecánica o térmica pueden ser micronizados debido a la moderada presión crítica ($P_c = 73.8$ bar) y la temperatura ($T_c = 304.1$ K) (Chinnarasu *et al.*, 2015). En este proceso, el CO₂-SC causa la precipitación de los sustratos disueltos inicialmente en un disolvente líquido (Jung y Perrut, 2001).

2.5.1.1 Encapsulación por CO₂ supercrítico como antisolvente

En el proceso de encapsulación por CO₂ supercrítico como antisolvente, el CO₂-SC se mezcla con una solución orgánica que contiene el producto disuelto. El CO₂-SC debe ser miscible con el disolvente, pero no miscible con el producto. En una operación típica, el CO₂-SC se introduce a la solución expandiéndola. Esto conduce a una reducción en la densidad aparente del disolvente y provoca una reducción de la solubilidad del soluto en la solución expandida. La precipitación del soluto se produce tras una alta concentración de antisolvente. El proceso también se puede utilizar para crear partículas con diferentes morfologías tales como hilos, esponjas, espumas y películas y se ha usado en el procesamiento de proteínas y para aplicaciones farmacéuticas, además para la micronización de explosivos y colorantes, por lo que se ha propuesto como una alternativa al secado por aspersión o liofilización (Elvassore *et al.*, 2001, Wang *et al.*, 2006).

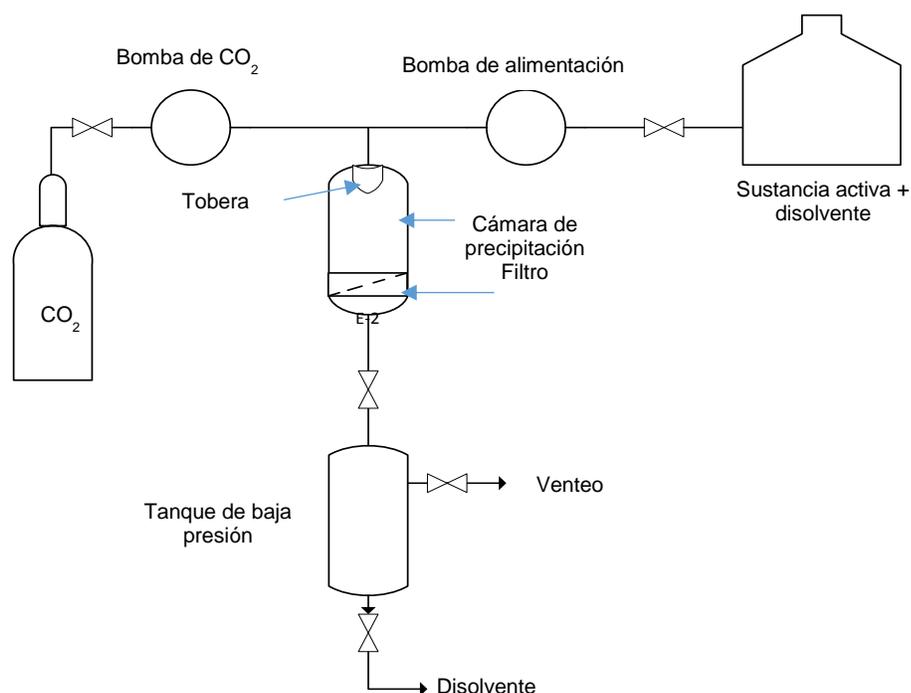


FIGURA 2.11. Diagrama del proceso de encapsulación por CO₂-SC como antisolvente.

2.5.1.2 Etapas del proceso de encapsulación por CO₂ supercrítico como antisolvente

Para realizar el proceso de encapsulación SAS, es necesario poner en contacto una corriente de CO₂-SC (antisolvente) y la solución de interés, realizándose dentro de una celda o cámara de precipitación. El CO₂-SC se bombea a la cámara de precipitación mediante una bomba de alta presión. Una vez que el sistema alcanza el estado de equilibrio (temperatura y presión), la solución que contiene la sustancia activa mezclada con el material encapsulante, se introduce en la parte superior de la cámara de precipitación a través de una boquilla de atomización (Jung y Perrut, 2001).

La estrategia más común es usar una boquilla coaxial con dos pasajes, a veces con diferentes longitudes previos a la boquilla para permitir una mezcla previa entre la corriente de CO₂ y la solución de alimentación (Figura 2.11). La solución se introduce a lo largo de un pasaje interior, mientras que el CO₂-SC se bombea a lo largo de un pasaje exterior. Esto permite un mayor contacto, lo que incrementa la transferencia de masa (Taberero *et al.*, 2012).

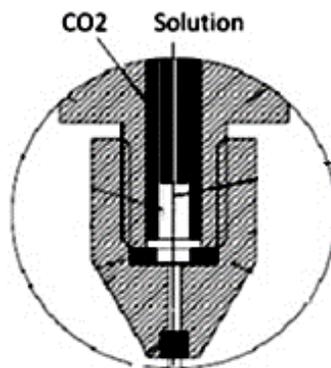


FIGURA 2.12. Boquilla coaxial de un sistema SAS (Tabernero *et al.*, 2012).

Durante la adición de la solución de interés en CO₂-SC, una pequeña cantidad inicial de soluto se disuelve en CO₂-SC con la actuación del disolvente como co-solvente hasta que se alcanza la saturación del soluto en la mezcla de CO₂-SC y el disolvente. La alimentación continua de la solución en CO₂-SC resulta en sobrepasar el límite de equilibrio y la sobresaturación del soluto en la mezcla de CO₂-SC y disolvente. Posteriormente tendrá lugar en la superficie de las partículas, un proceso de nucleación y precipitación, formando una fina capa de recubrimiento del polímero (Wang *et al.*, 2004).

Finalmente, las partículas se retienen en un filtro en la parte inferior de la cámara de precipitación, la mezcla conformada por el fluido supercrítico y el disolvente sale del recipiente y fluye a un tanque de despresurización donde las condiciones (temperatura y presión) permiten la separación del gas-líquido. Después de la acumulación de una cantidad suficiente de partículas, el bombeo de la solución líquida se detiene y el fluido supercrítico puro continúa fluyendo a través del recipiente para eliminar el disolvente residual de las partículas (Jung y Perrut, 2001).

2.5.1.3 Aplicaciones del CO₂ supercrítico como antisolvente

El proceso de encapsulación utilizando CO₂ supercrítico como antisolvente se ha utilizado para compuestos puros tales como carotenoides (luteína y β -caroteno) y compuestos fenólicos (quercetina) entre otros (Jung y Perrut, 2001; Martín *et al.*, 2007; Priamo *et al.*, 2010; Santos, 2011; Santos y Meireles, 2013). Recientemente esta técnica se ha usado para la precipitación y coprecipitación/encapsulación de extractos vegetales.

Santos y Meireles (2013) encapsularon extractos ricos en bixina. Para realizar el proceso, fijaron el caudal de la disolución (diclorometano + extracto + PEG), la presión y la temperatura del CO₂-SC en 1 mLmin⁻¹, 10 bar y 40 °C, respectivamente. Evaluaron dos velocidades de flujo de CO₂-SC (0.6 y 1.5 kgh⁻¹) y dos relaciones de extracto:PEG (1:2 y 1:10). El mejor rendimiento (62.23 ± 4.32%) se obtuvo a 1:10 de relación de extracto y PEG y un flujo de 0.6 kgh⁻¹

Aguiar *et al.* (2014) evaluaron la encapsulación de extractos etanólicos de chile biquiño usando ácido poliláctico (L) como material encapsulante (no reporta la concentración). Evaluaron el efecto de la presión (80 a 120 bar) y el flujo de alimentación del extracto (0.5 a 1.0 mLmin⁻¹). Las condiciones del proceso fueron 40 °C y 20.4 gm⁻¹ de flujo de CO₂. Reportaron los mejores resultados a 100 bar y 0.75 mL min⁻¹ de flujo de alimentación obteniendo partículas con un diámetro de 5 a 10 µm.

Recientemente Guamán-Balcázar *et al.* (2019) evaluaron la encapsulación de compuestos fenólicos de extractos de hojas de mango usando PVP como material encapsulante. Usando diferentes condiciones de operación, presión (12 – 180 bar), temperatura (35 – 65 °C) y relaciones de sólidos de extracto y material encapsulante (1:3 – 1:9), obtienen micropartículas en el orden de 0.11 – 0.59 µm. Adicionalmente concluyen que hay un efecto significativo de la relación sólidos del extracto y material encapsulante (ME), sobre el tamaño de las partículas obtenidas. A mayor concentración de ME menor es el tamaño de la partícula. Referente a los compuestos fenólicos evaluados, reportan una disminución en la concentración de estos en el producto obtenido a mayor contenido de ME, con respecto al extracto precipitado sin ME. Esta disminución se ve afectada evidentemente por un efecto de dilución de los sólidos del extracto en el producto obtenido.

2.5.1.4 Modelación del proceso de encapsulación por CO₂ supercrítico como antisolvente

El proceso de encapsulación por proceso SAS, como ya se ha explicado anteriormente, se basa en la antisolubilidad del CO₂-SC con el disolvente de la mezcla de alimentación. De hecho, la fuerza motriz de cualquier proceso de precipitación es la sobresaturación, que se define como la relación de la concentración real del soluto (x_i) y la concentración de saturación al equilibrio (x_i^*). El proceso de precipitación de los sólidos se puede explicar

debido al diferencial del potencial químico del soluto en el fluido (μ_i) y al equilibrio (μ_i^*) (ecuación 2-8).

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \left(\frac{\gamma_i x_i}{\gamma_i^* x_i^*} \right) \quad (2-12)$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad del soluto, y γ_i^* del soluto al equilibrio químico.

Esta ecuación se puede reescribir relacionándola con la saturación (S) (ecuación 2-9)

$$\ln(S) = \frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT} = \ln \left(\frac{\gamma_i x_i}{\gamma_i^* x_i^*} \right) \quad (2-13)$$

Con el fin de garantizar un diseño adecuado del proceso, es crucial conocer el comportamiento de la fase y la solubilidad del sistema de interés. Por lo tanto, es necesario hacer un cálculo teórico de la concentración de saturación. Diferentes tipos de ecuaciones se pueden utilizar para determinar concentraciones al equilibrio, tales como, las ecuaciones de estado cubicas. Una de las más empleadas es la ecuación de Peng-Robinson (ecuación 2-10).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2-14)$$

Esta ecuación establece una relación entre la presión (P), temperatura (T) y el volumen molar (v). A fin de tener en cuenta el comportamiento no ideal, los parámetros energéticos (a) y co-volumen (b) deben ser introducidos (Peng y Robinson, 1976).

Esta ecuación se puede utilizar para equilibrios binarios o de multicomponente (líquido-vapor, vapor-sólido o líquido-vapor-sólido). Para sólidos, la fase sólida debe ser asumida como soluto puro, y sería necesario utilizar la presión de sublimación del sólido para calcular la fugacidad del sólido. Sin embargo una de las principales limitaciones de este procedimiento es el requisito de diferentes propiedades, tales como propiedades críticas o la presión de sublimación del sólido, además, si el sistema contiene un polímero, estas ecuaciones no proporcionan un buen ajuste, debido a las dificultades para las ecuaciones cúbicas a tener en cuenta las interacciones fuertes. Estos parámetros deben calcularse mediante la regresión de datos experimentales de los sistemas binarios con los datos teóricos (Tabernero *et al.*, 2012).

Una alternativa para ajustar los datos de solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos es emplear ecuaciones semiempíricas. Estas ecuaciones no necesitan propiedades del sólido e incluyen diferentes parámetros semiempíricos que deben ser calculados para cada sólido. Estos parámetros se basan en simple minimización de errores, evitando por lo tanto los métodos iterativos computacionales necesarios para los enfoques de iso-fugacidad. La ecuación 2-11, publicada por Chrastil (1982), fue una de las primeras ecuaciones semiempíricas para el cálculo de solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos (Taberner *et al.*, 2012).

$$S = \rho_1^k \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (2-15)$$

Esta ecuación se basa en el complejo formado entre el soluto y el fluido supercrítico en el equilibrio, proponiendo una relación entre la solubilidad (S ; kg m^{-3}) y la densidad del fluido supercrítico (ρ_1 ; kg m^{-3}). Se puede observar, cómo tres parámetros (k es el factor de asociación, A y B) deben ser determinados para esta ecuación mediante la regresión experimental con los datos teóricos.

2.6 Síntesis de antecedentes

El chile habanero es una hortaliza de importancia, tanto cultural como fuente de componentes con actividad biológica importante. De los compuestos de interés en este fruto, destaca su concentración de capsaicina, un alcaloide con importancia en las industrias química, farmacéutica y alimentaria (Basu *et al.*, 2003; Segura Campos *et al.*, 2013; Chunab *et al.*, 2011; Wahyuni *et al.*, 2011). El secado del fruto previo al proceso de extracción es una etapa importante, además el correcto análisis de la transferencia de agua durante el proceso de secado, permite en términos de diseño, optimizar el proceso (Ruiz-López *et al.*, 2004; García-Alvarado *et al.*, 2014). Es necesario evaluar el efecto de las condiciones de secado sobre la retención de compuestos bioactivos presentes en el fruto (Montoya-Ballesteros *et al.*, 2014). Los extractos de frutos del género *Capsicum*, u oleorresinas de *Capsicum*, tienen alta demanda por ser la materia prima que permite la purificación de éste y otros compuestos presentes en los mismos, además, de que por sí mismo tiene un valor importante. El etanol es el disolvente más usado para la obtención de estos extractos, por su alta afinidad a este compuesto, por permitir extraer compuestos no polares de interés como los carotenoides, además de que su uso está permitido por su baja toxicidad (Pérez-Gálvez *et al.*, 2006;

Restrepo, 2006; Garcés Claver, 2007; Fernández, 2007a; Rafajlovska *et al.*, 2011; Fernández *et al.*, 2012).

Para un mejor aprovechamiento de estos compuestos bioactivos, se emplean procesos de encapsulación. El secado por aspersión en ciclo abierto es uno de los procesos más usados para la obtención de microcápsulas de extractos de *Capsicum*, sin embargo, es necesario remover el disolvente de dichos extractos. La maltodextrina, la goma arábiga y el almidón modificado son los materiales de encapsulación más utilizados para la encapsulación mediante secado por aspersión. Recientemente, para la obtención de micropartículas de extractos vegetales, se han empleado procesos como el secado por aspersión en ciclo cerrado y precipitación CO₂-SC como antisolvente (Santos *et al.*, 2005; Rascón *et al.*, 2011; Gil *et al.*, 2013; Santos y Meireles, 2013; Paudel *et al.*, 2013; de Aguiar *et al.*, 2014). Sin embargo, no existen reportes de encapsulación de compuestos bioactivos de extractos de chile habanero por estos métodos.

La termodinámica del secado por aspersión convencional de un sistema sólidos-agua-aire está bien estudiada y se aplica con éxito al diseño de operaciones de encapsulación utilizando secado por aspersión. Recientemente se ha hecho una modificación para incluir el sistema sólidos-agua-etanol-N₂. Aunque se disponen de algunas propuestas de modelación del proceso de CO₂-SC como antisolvente, no se ha reportado una modelación en espacio de estado (Palencia *et al.*, 2002; Luna-Solano *et al.*, 2005; Tabernerero *et al.*, 2012).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estudiar el proceso de microencapsulación de extractos de chile habanero (*Capsicum chinense*) mediante secado por aspersión en ciclo cerrado y precipitación en CO₂ supercrítico

3.2 Objetivos específicos

- Evaluar el contenido de capsaicinoides durante el desarrollo del chile habanero.
- Evaluar las propiedades termodinámicas del secado en bandejas de rodajas de chile habanero y el efecto de la temperatura sobre los compuestos bioactivos de chile habanero.
- Evaluar la termodinámica del secado por aspersión de extractos etanólicos de chile habanero.
- Evaluar la estabilidad de los compuestos bioactivos y las características físicas de las micropartículas obtenidas por secado por aspersión durante el almacenamiento.
- Evaluar las propiedades termodinámicas de la encapsulación por CO₂-SC como antisolvente

4 MATERIALES Y MÉTODOS

Para evaluar cada una de las etapas necesarias para la obtención de microcápsulas de extractos etanólicos de chile habanero, el análisis de los productos obtenidos, y la modelación del proceso, se planteó la metodología esquematizada en la Figura 4.1.

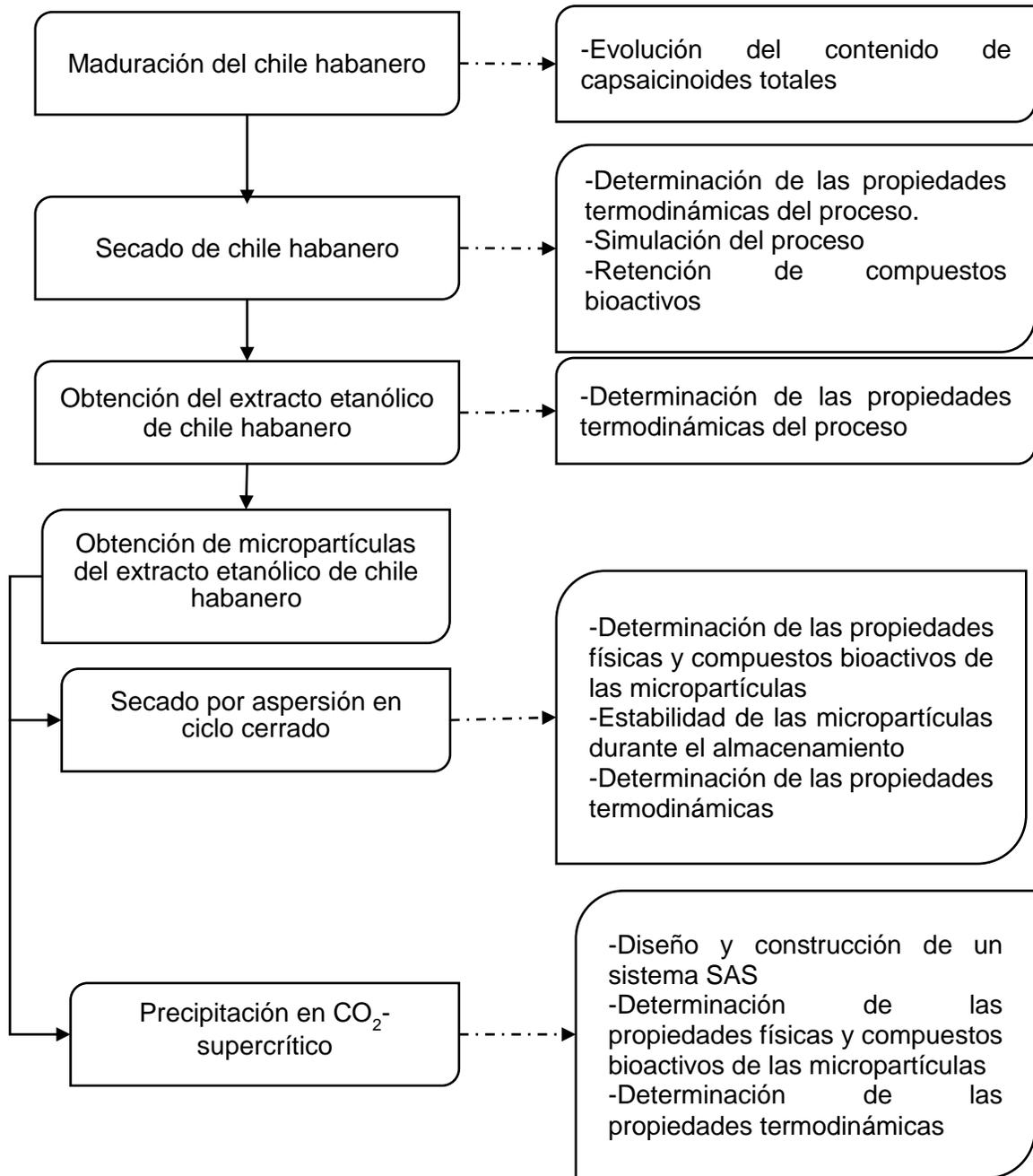


FIGURA 4.1. Metodología general.

4.1 Materia prima

Los frutos de chile habanero (*Capsicum chinense*) se obtuvieron de un mercado local de la ciudad de Veracruz. En las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería de Alimentos de la UNIDA del ITVer, se seleccionaron mediante un análisis visual, de tamaño y color homogéneo.

4.2 Materiales y reactivos

El etanol de grado analítico se adquirió de Golden Bell Reagents, (Ciudad de México, México). El agua se purificó con un sistema Milli-Q (Billerica, EE. UU.). Como material encapsulante se empleó maltodextrina DE-10, goma arábiga (FAPSA, Toluca, México), sílice precipitada (SIPERNAT 22 S®, Evonik Industries de México, S.A. de C.V. Ciudad de México, México), polivinilpirrolidona 4000 (Sigma Aldrich, St. Louis, EE. UU.) y polietilenglicol 12000 (Química Anher, Ciudad de México, México). El metanol, ácido acético y acetonitrilo de grado HPLC se adquirieron en Merck (Darmstadt, Alemania). Los estándares de capsaicinoides (capsaicina y dihidrocapsaicina) y carotenoides (capsantina, zeaxantina y β -caroteno) se obtuvieron de Sigma Aldrich. El yoduro de sodio (NaI) y el cloruro de sodio (NaCl) fueron adquiridos en VWR CHEMICALS (Llinars del Vallés, España) y Merck KgaA (Darmstadt, Alemania), respectivamente. El bromuro de sodio (NaBr), el fluoruro de potasio (KF) y el nitrato de magnesio $Mg(NO_3)_2$, fueron adquiridos en AppliChem PanReac (Barcelona, España).

4.3 Seguimiento del desarrollo del chile habanero

Se estudió la evolución del contenido total e individual de los cinco capsaicinoides mayoritarios presentes en el chile habanero. Los frutos fueron marcados al momento de la floración para determinar el tiempo de recolección. Se realizó un muestreo con un espacio de 7 días hasta que la planta dejó de producir frutos.

4.3.1 Cultivo del chile habanero

El cultivo del chile habanero fue realizado en el periodo de primavera-verano (abril 2015 – septiembre 2015) en un invernadero del Centro de Investigación y Tecnología

Agroalimentaria de Aragón (CITA-Zaragoza). Las temperaturas medias (día/noche) en el invernadero durante el periodo de estudio fueron de 24/14 °C durante la primavera y 27/19 °C durante el verano. Las semillas fueron germinadas en placas Petri y cuando los cotiledones se desarrollaron, cada uno se sembró en una maceta tipo Jiffy-7 (Clause-Tezier Iberica, Almería, España). Cuando las plantas tuvieron 3 hojas reales, cada planta fue trasplantada en una maceta de plástico negra (una planta por maceta; diámetro superior, 23 cm; diámetro inferior, 17 cm; altura, 18 cm). Las plantas se regaban diariamente para mantener una hidratación adecuada y un óptimo crecimiento.

4.3.2 Abonado de las plantas

Las plantas fueron sembradas aleatoriamente distribuidas en un invernadero climatizado con una mezcla de substrato compuesta por turba, arena, tierra arcillosa y Humin Substrat (Klasman-Deilmann, Geeste, Alemania) en una relación (1:1:1:1, v/v). Dos gramos de fertilizante Osmocote-4P-9K 16N de liberación lenta (The Scotts Miracle-Gro Co., Godalming, Reino Unido) fueron adicionados en la parte superior de cada maceta a principios del crecimiento. La fertilización dependió de la etapa de desarrollo de la planta en cada momento. Se aplicó un fertilizante soluble en agua (NPK 7-5-6; Productos Flower S.A., Lleida, España) una vez a la semana durante el crecimiento vegetativo. Durante la floración y la fructificación, se aplicó al suelo un fertilizante compuesto sólido (NPK (Mg-S), 10-12-20 (2-26), fertilizante complejo, 'Premium Blue'; Fertiberia SA, Madrid, España) a una tasa de 3 g cada maceta por 2 semanas.

4.3.3 Determinación de capsaicinoides individuales

Las muestras recolectadas fueron trituradas empleando un Ultra-Turrax para obtener muestras homogéneas. Posteriormente se realizó una extracción asistida con ultrasonido acorde a lo reportado por Olguín-Rojas *et al.* (2019). 0.5 g de muestra se pusieron en contacto con 25 mL de metanol, se usó una sonda de ultrasonidos UP200S (200 W, 24 kHz, Hielscher Ultrasonics, Teltow, Alemania). El proceso se realizó a una temperatura de 50 °C y 200 W de potencia por 10 minutos. Los extractos resultantes se filtraron a través de un filtro de jeringa de nylon de 0.20 µm de tamaño de poro (Membrane Solutions, Dallas, TX. EE. UU.) antes del análisis cromatográfico. El análisis de capsaicinoides se describe en la sección 4.9.2.

4.4 Secado por bandejas de chile habanero

Para el secado de chile habanero como pretratamiento del proceso de extracción, se emplearon rodajas de 5 mm de espesor. Se realizaron cinéticas de secado a tres temperaturas (30, 50 y 70 °C) en un secador de bandejas Apex modelo A39854-14 (Chennai, Tamil Nadu, India). Se realizó un muestreo a distintos tiempos hasta alcanzar el equilibrio. De las muestras obtenidas se determinó el contenido de humedad (sección 4.8.2.) y además se cuantificó el contenido de capsaicinoides totales (sección 4.9.2.) y de carotenoides totales (sección 4.9.3.2.). Finalmente se evaluó la dinámica del vapor de agua durante el secado empleando las ecuaciones que se describen en la siguiente sección.

4.4.1 Dinámica del agua durante el secado de chile habanero

Para la estimación de los coeficientes de difusividad efectiva se utilizó la solución matemática de la segunda ley de Fick, cuando la transferencia de masa interna es el mecanismo controlador y se asume un transporte unidimensional para una geometría de placa plana (ecuación 4-1). Para los tiempos de secado suficientemente largos, se utiliza el primer término en el desarrollo de la serie (ecuación 4-2).

$$\Psi = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8^2}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right) \quad (4-1)$$

$$\Psi = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}\right) \quad (4-2)$$

Transformando la ecuación 4-2 se obtiene,

$$\ln \Psi = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 Dt}{4l^2} \quad (4-3)$$

De la ecuación 4-3, se empleó la regresión lineal para la relación entre el logaritmo natural de la razón de la humedad (Ψ) y el tiempo de secado a diferentes temperaturas (ecuación 4-4).

$$\ln \Psi = a + mt \quad (4-4)$$

Donde:

$$m = \frac{\pi^2 D}{4l^2} \quad (4-5)$$

$$m_0 = m \pm t_{0.975(\nu)} \sqrt{s_m^2} \quad (4-6)$$

La energía de activación se determinó mediante la relación entre la difusividad efectiva (D) y la temperatura del aire de secado (ecuación 4-7).

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{R T} \quad (4-7)$$

4.5 Obtención del extracto etanólico de chile habanero

Para la obtención de las micropartículas es necesario emplear un extracto con la mayor concentración de sólidos extraíbles y compuestos bioactivos. Para la obtención del extracto de chile habanero mediante diferentes métodos de extracción, se empleó chile habanero seco (10% humedad b.h.). Se secaron rodajas de chile habanero a 70 °C y 1.5 m s⁻¹, con base a los resultados obtenidos en la etapa anterior. Los extractos obtenidos de los diferentes procesos de extracción fueron caracterizados en el contenido de sólidos extraíbles (sección 4.8.1.) y compuestos bioactivos (secciones 4.9.2. y 4.9.3.2.).

4.5.1 Extracción por maceración multietapas a contracorriente de chile habanero

La extracción multietapas de chile habanero se realizó de acuerdo a lo reportado por Castillo-Santos *et al.* (2016), para lo cual fue necesario determinar las propiedades termodinámicas del proceso de extracción sólido-líquido (k_{eq} y M) de rodajas de chile habanero. En un trabajo previo, dichas propiedades fueron determinadas para el sistema chile habanero-etanol-agua (Olguin-Rojas, 2014). Sin embargo, no se conocen las propiedades del sistema chile habanero-etanol, para lo cual se realizaron extracciones a diferentes relaciones sólido/solvente (3/100, 5/100, 7/100 g/g). La alimentación (rodajas de chile habanero, F) fue inicialmente caracterizada en sus fracciones de: sólidos inertes (x_{F_1}), extraíbles (x_{F_2}) y agua

(x_{F_3}), mediante extracciones exhaustivas a 50 °C (Olguín-Rojas, 2014). El disolvente de extracción (S) se consideró como etanol absoluto ($x_{E_3} < 0.01$). Las extracciones al equilibrio se realizaron en un Agitador Orbital Benchtop modelo MaxQ 4450 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, EE. UU.) a 50 °C y 150 rpm (radio orbital: 0.95 cm). Una vez alcanzado el equilibrio, el extracto (E) fue separado de la fase sólida (R) por decantación. Cada R se colocó en un horno de vacío (Lab Line Instrument, Mod. 3818-1) a 60 °C y 6×10^4 Pa hasta alcanzar el peso constante. El residuo seco de R obtenido se denominó D. Las extracciones se realizaron por duplicado.

Para determinar las propiedades termodinámicas del proceso de extracción de rodajas de chile habanero usando etanol como disolvente, es necesario realizar los balances de masa macroscópicos cuando se ha alcanzado el equilibrio de extracción. Las ecuaciones 4-8 a 4-14 fueron resueltas con los valores experimentales de las cinéticas de extracción.

$$Ex_{E_2} = Fx_{F_{12}} - D \quad (4-8)$$

Donde, $x_{F_{12}} = x_{F_1} - x_{F_2}$

Dado que F , E , D , x_{F_1} y x_{F_2} fueron determinados experimentalmente, la fracción de sólidos extraíbles en el extracto (x_{E_2}) puede ser calculada de la ecuación 4-8.

Se asumió que D contiene una fase sólida (O) y que sólidos extraíbles permanecen en R debido a la solución retenida (L), la cual tiene la misma concentración del extracto (Lx_{E_2}).

$$D = O + Lx_{E_2} \quad (4-9)$$

$$R = O + L \quad (4-10)$$

Debido a que R , D y x_{E_2} fueron evaluados experimentalmente, L puede ser determinada con la combinación de las ecuaciones 4-9 y 4-10.

$$L = \frac{R - D}{1 - x_{E_2}} \quad (4-11)$$

Una vez calculada L y R determinada experimentalmente, O fue calculado con la ecuación 4-10.

La solución retenida específica por kg de sólidos no extraíbles (M) a diferentes concentraciones de extracto se calculó con la ecuación 4-12:

$$M = \frac{L}{Fx_{F_1}} \quad (4-12)$$

Asumiendo que O está formado por sólidos de alimentación no extraíbles (Fx_{F_1}) y sólidos extraíbles que no se transfirieron al extracto (Ox_{O_2}),

$$O = Fx_{F_1} + Ox_{O_2} \quad (4-13)$$

La fracción másica de sólidos extraíbles (x_{O_2}) en O se calculó a partir de la ecuación 4-13 dado que F y x_{F_1} se evaluaron experimentalmente y se calculó O . Cuando x_{E_2} y x_{O_2} alcanzan el equilibrio a diferentes concentraciones de extracto, es posible estimar la K_{eq} (ecuación 4-14),

$$x_{E_2} = K_{eq}x_{O_2} \quad (4-14)$$

La optimización del rendimiento de extracción mediante maceración en etapas múltiples a contracorriente, se realizó resolviendo el modelo conceptualizado por Castillo-Santos *et al.* (2016). Una vez resuelto el modelo se obtuvo el número de etapas ideales y el disolvente necesario. El extracto resultante se utilizó como alimentación para el proceso de encapsulación por secado por aspersión en ciclo cerrado.

4.6 Encapsulación del extracto de chile habanero por secado por aspersión

Para la obtención de micropartículas de extractos de chile habanero empleando el secado por aspersión en ciclo cerrado, se usó un secador por aspersión (BÜCHI B-290, Flawil, Suiza) acoplado a una bomba de calor (BÜCHI B-295 Flawil, Suiza) y un equipo deshumidificador (BÜCHI B-296 Flawil, Suiza), el cual funciona bajo el principio de un atomizador de flujo a co-corriente, donde el producto que es asperjado y el flujo de gas de secado (N_2) fluyen en la misma dirección.

Una vez determinado el método de extracción, se realizó el proceso para obtener la mayor cantidad de extracto para realizar los experimentos de secado por aspersión. La alimentación al secador fue conformada por el extracto etanólico de chile habanero y el material encapsulante usado para cada experimento, según el diseño descrito en la Tabla 4-1. La alimentación se mantuvo en agitación constante durante el proceso de secado con ayuda de un agitador magnético. Los experimentos se realizaron por duplicado, utilizando diferentes temperaturas de entrada (130 - 140 °C) y de salida (60 - 70 °C) del nitrógeno, para el extracto hidroalcohólico. Para el extracto alcohólico se usó 90 – 100 °C y 50 – 60 °C de temperatura de entrada y salida del gas de secado, respectivamente. La temperatura de salida del N₂ se mantuvo constante variando el flujo de alimentación. El rendimiento del proceso (η) se calculó como la relación entre el contenido total de sólidos del producto obtenido y los sólidos totales alimentados de acuerdo con la ecuación 4-8.

$$\eta(\%) = \frac{w_m (1 - x_{we\beta})}{Ex_{E_2} + ME} 100 \quad (4-8)$$

Donde w_m son los gramos de producto obtenido, $x_{we\beta}$ es la fracción de humedad en el producto obtenido, Ex_{E_2} es el contenido de sólidos del extracto y ME son los gramos del material encapsulante.

TABLA 4-1. Materiales encapsulantes utilizados en la encapsulación de extractos de chile habanero.

Método de encapsulación	Material encapsulante	Porcentaje de material encapsulante
Secado por aspersión en ciclo cerrado	Maltodextrina DE-10 (MD)	66.6 - 80%
	Maltodextrina DE-10:sílice precipitada (95:5) (MDSP)	
	Goma arábica (GA)	
	Goma arábica:sílice precipitada (95:5) (GASP)	
	Polivinilpirrolidona 4000 (PVP)	50%
CO ₂ -SC como antisolvente	Polivinilpirrolidona 4000 (PVP)	50 - 75%

	Polietilenglicol 12000 (PEG)	
--	------------------------------	--

Las respuestas obtenidas (y_i) del proceso de encapsulación empleando el secado por aspersión se ajustaron al siguiente modelo estadístico (ecuación 4-9) incluyendo términos lineales y sus interacciones para obtener los estimadores de los parámetros (β_i) mediante regresión lineal multivariada (MANOVA), con el fin de conocer el comportamiento de las variables independientes en los diferentes niveles de los parámetros evaluados.

$$\begin{aligned}
 y_i = & \beta_{i0}z_1 + \beta_{i1}x_1z_1 + \beta_{i2}x_2z_1 + \beta_{i3}x_3z_1 + \beta_{i12}x_1x_2z_1 + \beta_{i13}x_1x_3z_1 + \beta_{i23}x_2x_3z_1 \\
 & + \beta_{i0}z_2 + \beta_{i1}x_1z_2 + \beta_{i2}x_2z_2 + \beta_{i3}x_3z_2 + \beta_{i12}x_1x_2z_2 + \beta_{i13}x_1x_3z_2 + \beta_{i23}x_2x_3z_2 \\
 & + \beta_{i0}z_3 + \beta_{i1}x_1z_3 + \beta_{i2}x_2z_3 + \beta_{i3}x_3z_3 + \beta_{i12}x_1x_2z_3 + \beta_{i13}x_1x_3z_3 + \beta_{i23}x_2x_3z_3
 \end{aligned} \tag{4-9}$$

donde las variables independientes son:

x_1 = Tent: Temperatura de entrada del N_2

x_2 = Tsal: Temperatura de salida del N_2

x_3 = [ME]: Proporción de material encapsulante

y las variables dependientes corresponden a cada una de las respuestas evaluadas:

y_1 = % H bs

y_2 = a_w

y_3 = % de rendimiento

y_4 = % retención de capsaicinoides totales

y_4 = % retención de carotenoides totales

y_5 = concentración de capsaicina

y_6 = concentración de capsantina

El efecto del tipo de material encapsulante se evaluó usando variables Booleanas: z_1 , z_2 y z_3 para MD, MDSP y GASP, respectivamente.

4.7 Encapsulación del extracto de chile habanero por CO₂-SC como antisolvente

La evaluación del proceso de precipitación del extracto de chile habanero en CO₂-SC como antisolvente (SAS), se realizó en dos etapas. Inicialmente se exploró una región supercrítica del CO₂ (80 - 160 bar y 35 - 55 °C, en un diseño Box-Behnken) con la finalidad de lograr la precipitación de los sólidos del extracto, así como la co-precipitación/encapsulación adicionando PVP como material encapsulante. En la segunda etapa, se evaluó la encapsulación con PVP y PEG como material encapsulante, usando un equipo de extracción supercrítica con algunas modificaciones.

Esta primera etapa se realizó en un equipo piloto Thar Technologies (modelo SAS 200, Pensilvania, EE.UU.). En la Figura 4.2 se muestra un diagrama del equipo. El equipo consiste en dos bombas de alta presión, una para el CO₂ (P1) y otra para el extracto líquido (P2). El sistema cuenta con un recipiente precipitador de acero inoxidable calentado eléctricamente (VI-HJ1) (V1) con un volumen de 0.5 L, con un manómetro (PG1) y termopares colocados dentro (V1-TS2) y afuera (V1-TS1) del precipitador, un regulador automático de presión de contrapresión (ABPR) y un separador (S1-HJ1) (S1) con volumen de 0.5 L equipado con un manómetro (PG1) y un termopar (S1-TS1).

TABLA 4-2. Diseño experimental utilizado para la encapsulación de sólidos de Chile habanero mediante SAS.

Tratamiento	Presión (bar)	Temperatura (°C)	% ME
1	120	55	50.0
2	120	45	66.7
3	160	45	75.0
4	120	45	66.7
5	80	45	75.0
6	160	45	50.0
7	120	35	50.0
8	120	45	75.0
9	80	45	50.0
10	80	55	66.7
11	160	35	66.7
12	160	55	66.7
13	120	35	75.0
14	120	45	66.7
15	80	35	66.7

ME: material encapsulante.

4.8 Análisis físicos

El extracto inicial, y el producto final obtenido por ambos métodos de encapsulación se caracterizaron en función de sus principales propiedades físicas: densidad y concentración de sólidos para el extracto y contenido de humedad, a_w morfología, tamaño y distribución de tamaño de partícula para el producto seco obtenido.

4.8.1 Determinación de sólidos totales en el extracto

Se tomaron alícuotas de 5 mL del extracto, se concentraron en un rotaevaporador (BÜCHI R-200/205 Flawil, Suiza) a una presión manométrica de 72 mbar y una temperatura del baño de 50 ± 1 °C. Finalmente se llevó a peso constante en una estufa a 60 ± 1 °C y presión manométrica de 600 mbar. El porcentaje de sólidos se calculó por diferencia de pesos.

4.8.2 Determinación del contenido de humedad y actividad de agua

Al producto obtenido tras el proceso de microencapsulación, se le determinó el contenido de humedad por el método oficial AOAC 32.1.03. (2006). Éste se expresó en términos de porcentaje en base húmeda (% bh). La actividad de agua (a_w) se determinó utilizando un higrómetro AquaLab Series 3 (Decagon Devices Inc. Pullman, WA, EE. UU.) a 25 ° C.

4.8.3 Morfología, distribución y tamaño de las partículas

Para las partículas obtenidas mediante secado por aspersión en ciclo cerrado, la distribución del tamaño de partículas se analizó mediante un instrumento de difracción de luz láser (Mastersizer 3000 con un dispersor Aero S, Malvern, Reino Unido). La distribución del tamaño de partícula se monitoreo durante cada medición hasta que las lecturas sucesivas fueron constantes. El tamaño de partícula se expresó como d_{50} , que es el diámetro medio sobre la distribución del volumen.

La morfología y el tamaño de las muestras obtenidas mediante precipitación en CO₂-SC se evaluaron utilizando un microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM™ 450 (FEI Company, Oregón, EE. UU.). Antes del análisis, la partícula precipitada se cubrió con un recubrimiento de paladio mediante pulverización catódica. Las imágenes SEM se procesaron utilizando el software de análisis de imágenes Scion versión Beta 4.0.2 (Scion Corporation, MD, EE.UU.) para obtener los tamaños de partículas. Aproximadamente 300 partículas fueron analizadas en cada experimento. El tamaño medio de partícula y la distribución del tamaño de partícula se calcularon utilizando Excel 2013 de la paquetería básica de Microsoft Office.

4.9 Análisis de compuestos bioactivos

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, los compuestos de interés en los extractos etanólico de chile habanero se pueden clasificar en dos grupos, carotenoides totales y capsaicinoides totales. Para su identificación y cuantificación se emplearon métodos cromatográficos.

4.9.1 Preparación de las micropartículas para el análisis de compuestos bioactivos

Debido a que los materiales encapsulantes utilizados son solubles en agua, las micropartículas obtenidas son poco solubles en disolventes orgánicos, sin embargo, los compuestos bioactivos de interés se extraen generalmente con disolventes orgánicos. Por lo que la ruptura de las microcápsulas debe garantizarse para una transferencia completa de los compuestos bioactivos al disolvente (Vázquez-León *et al.*, 2018).

Con la finalidad de asegurar la correcta determinación de compuestos bioactivos presentes en las micropartículas de extractos de chile habanero, se realizó la siguiente metodología: Se colocaron 0.25 g de muestra con 25 mL de metanol y se realizó una extracción asistida con ultrasonido bajo las siguientes condiciones: 50 °C y, 0.5 s⁻¹ y 5 minutos de extracción. El extracto resultante se pasó a través de un filtro de jeringa de nylon de 0.22 µm (Membrane Solutions; Dallas, TX, EE.UU.) para su posterior análisis cromatográfico.

4.9.2 Determinación de capsaicinoides

El contenido de los principales capsaicinoides presentes en el chile habanero se determinó mediante cromatografía líquida. Inicialmente se determinaron los analitos presentes mediante UHPLC-QToF-MS, para la cuantificación de los capsaicinoides se utilizó un UHPLC con un detector de fluorescencia.

4.9.2.1 Determinación de capsaicinoides por UHPLC-QToF-MS

Los capsaicinoides presentes en las muestras se determinaron mediante espectrometría de masas utilizando un UHPLC acoplado a un detector de masas de cuadrupolo de tiempo de vuelo (UHPLC-QToF-MS) (Synapt G2, Waters Corp., Milford, MA, EE.UU.). La separación cromatográfica se realizó en una columna analítica de fase reversa C18 (Acquity UPLC BEH C18, Waters, Milford, MA, EE.UU.) de 2.1 x 100 mm y 1.7 µm de tamaño de partícula. Se utilizó como fase móvil a un flujo de 0.5 mL min⁻¹: agua (0.1% ácido fórmico) como disolvente A y metanol (0.1% ácido fórmico) como disolvente B. El gradiente de separación usado fue (tiempo en minutos, % disolvente B): 0 min, 0% B; 0.85 min, 55% B; 1.60 min, 55% B; 1.95 min, 60% B; 2.45 min, 63% B; 2.80 min, 70% B; 3.00 min, 70% B; 4.00 min, 100% B; 5.00 min, 100% B. La temperatura de la columna se ha mantenido constante en 50 °C y se utilizó 3 µL de volumen

de inyección. La determinación de los capsaicinoides se realizó mediante ionización por electrospray en modo positivo (ESI+) usando las siguientes condiciones de ionización: Flujo de gas de desolvatación = 850 L h⁻¹; temperatura de desolvatación = 500 °C; flujo de gas en el cono = 10 L h⁻¹; temperatura de la fuente = 150 °C; voltaje del capilar = 0.7 eV; voltaje del cono = 20 V; energía de colisión = 4 eV. El rango de masas cuantificadas fue entre 100-600 *m/z* y un tiempo de escaneo de 0.1 segundos. Para el procesamiento y tratamiento de datos se utilizó el software Masslynx versión 4.1. Los capsaicinoides se determinaron mediante los espectros de masa obtenidos (anexo A).

4.9.2.2 Cuantificación de capsaicinoides por UHPLC

El contenido de los principales capsaicinoides (capsaicina, dihidrocapsaicina, h-capsaicina, n-dihidrocapsaicina y h-dihidrocapsaicina) (Figura 4.3) se cuantificó utilizando un equipo UHPLC (Waters Corp., ACQUITY™, UHPLC™, H-Class; Milford, MA, EE. UU.). El sistema UHPLC estaba equipado con un sistema de bomba cuaternaria, un muestreador automático con control de temperatura ajustado a 15 °C, un horno de columna ajustado a 47 °C para la separación cromatográfica y un detector de fluorescencia (Waters Corp., FLR; Milford, MA, EE. UU.). El Software Empower3™ (Waters Corp.; Milford, MA, EE. UU.) se usó para controlar el equipo y para la adquisición de datos. La columna fue una Waters ACQUITY 140 UPLC BEH C18 (50 × 2.1 mm D.I, 1.7 μm). El detector de fluorescencia se estableció a una longitud de onda de 278 nm (excitación) y 310 nm (emisión). La fase móvil estaba compuesta por 0.1% de ácido acético en agua (fase A) y 0.1% de ácido acético en acetonitrilo (fase B). El gradiente para la separación de los capsaicinoides fue el siguiente (tiempo, fase B): 0 min, 0% B; 0.50 min, 45% B; 1.60 min, 45% B; 1.95 min, 50% B; 2.45 min, 55% B; 2.80 min, 63% B; 3.00 min, 63% B; 4.00 min, 100% B; 6.00 min, 100% B, a un flujo de elución de 0.8 mL min⁻¹. El contenido se determinó comparando las áreas obtenidas por el detector, con una curva de calibración utilizando capsaicina y dihidrocapsaicina como estándares. Los límites de detección y cuantificación se determinaron como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar de la señal de los valores en blanco (n = 10) más 3 o 10 veces, respectivamente, dividida por la pendiente de la regresión lineal (anexo A).

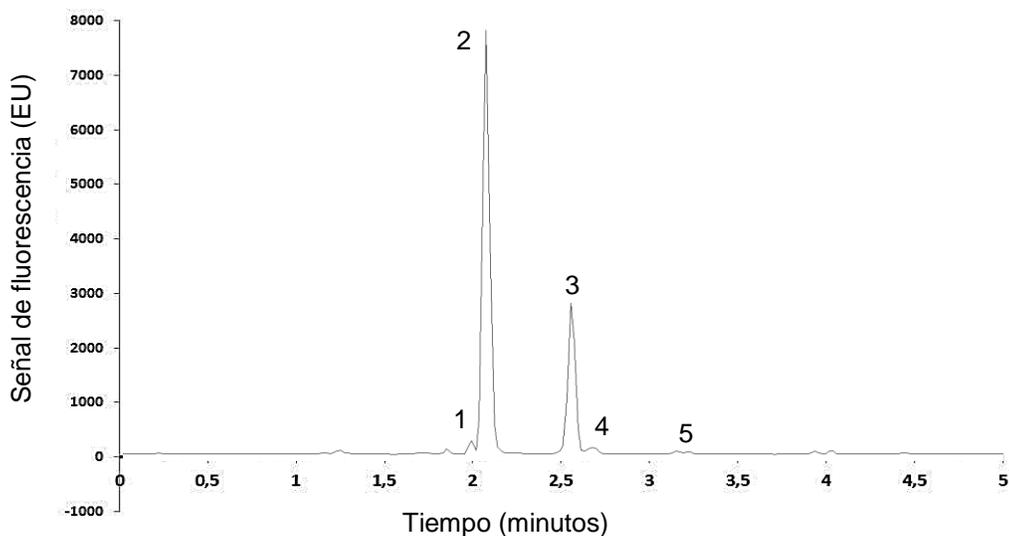


FIGURA 4.3 Cronograma UHPLC de extracto de chile habanero. 1, homocapsaicina; 2, capsaicina; 3, dihidrocapsaicina; 4, homocapsacina; 5, homodihidrocapsaicina.

4.9.3 Determinación de carotenoides

Para la determinación de carotenoides durante las diversas etapas del proceso se usaron dos metodologías. La cuantificación de carotenoides totales se realizó por espectrofotometría. La cuantificación y determinación de carotenoides individuales se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Las técnicas se describen a continuación.

4.9.3.1 Determinación de carotenoides totales por espectrofotometría

La determinación de carotenoides totales en muestras de rodajas de chile fresco y seco se realizó de acuerdo al método reportado por Rodríguez Amaya (2001) con ligeras modificaciones (Vázquez-León *et al.*, 2017; Olguín-Rojas *et al.*, 2018), donde las muestras molidas de rodajas de chile, se sometieron a una extracción con 30 mL de una mezcla de etanol:hexano (30:70) durante 10 min, en un baño de ultrasonido (Westprime Systems, Cat. No. B90-055H; Chino, California, EE.UU.) con las siguientes condiciones de extracción; Potencia de ultrasonido, 100 W; frecuencia: 45 kHz y temperatura de 30 °C. Al extracto resultante se le adicionó 200 mL de agua aproximadamente para remover el etanol y recuperar

la fase superior (hexano + carotenos). La fase orgánica se aforó con hexano a volumen conocido. Para la cuantificación, se midió la absorbancia a 450 nm con un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu modelo UV1201). La concentración de carotenoides totales en $\mu\text{g g}^{-1}$ de sólido seco se determinó utilizando la ecuación 4-9.

$$C = \frac{(A_{450} / (A_{1\text{cm}}^{1\%} 100)) V}{w_s} 10^3 \quad (4-9)$$

Donde C es la concentración de carotenoides totales en $\mu\text{g g}^{-1}$ de muestra, A_{450} es la absorbancia a 450 nm; $A_{1\text{cm}}^{1\%}$ es la absorbancia de una solución de carotenoides (1 mg mL⁻¹) en una celda de 1 cm (Rodríguez-Amaya y Kimura, 2004); V es el volumen de la solución (25 mL) y w_s es la muestra seca (g).

4.9.3.2 Determinación de carotenoides individuales por HPLC

La determinación de carotenoides individuales se realizó conforme a lo reportado por Mínguez-Mosquera *et al.* (1994), el cual se basa en la cuantificación de los carotenoides insaponificables. En un embudo de decantación se introducen tanto el extracto obtenido como el de alimentación del proceso de secado por aspersión junto a una alícuota de 25 mL en contacto con una mezcla de disolventes polares, (20 mL de éter de petróleo:éter etílico, 1:1). Se adicionó una solución saturada de NaCl para separar las fases orgánica e inorgánica. El extracto etéreo (éter de petróleo + éter etílico + carotenoides totales) se incubó en oscuridad con una solución de hidróxido de potasio al 20% (p/v) en metanol para el proceso de saponificación por 12 horas. Posteriormente se separó la fase etérea, y se concentró a sequedad aparente, se suspendió en metanol para posteriormente determinar y cuantificar el contenido de carotenoides por cromatografía HPLC. El análisis cromatográfico se realizó utilizando un cromatógrafo Dionex HPLC Instrument (Sunnyvale, CA, EE.UU.), el cual consta de un automuestreador (ASI-100), una bomba de alta presión (P680), un horno de calentamiento para la columna cromatográfica (TCC-100), y un detector de arreglo de diodos (PDA-100). Se empleó el software Chromeleon 6.60 para controlar el equipo y para la adquisición de datos. Los carotenoides se separaron mediante una columna C30 fase reversa Develosil® (Phenomenex, CA, EE.UU, 5 μm , 150 x 4.6 mm). El método cromatográfico usado

consiste en un gradiente de diferentes relaciones de MeOH:MTBE:H₂O (82:16:02, fase A; 10:88:02, fase B) a un flujo de 0.5 mL min⁻¹. El gradiente usado fue el siguiente: 0 min, 0% B; 8 min, 0% B; 26 min, 100% B; 36 min, 100% B. Se identificaron los carotenoides principales (capsantina, zeaxantina y β -caroteno) según su espectro. El contenido se determinó comparando las áreas obtenidas por el detector, con una curva de calibración con β -caroteno (anexo B).

4.10 Estabilidad de las micropartículas durante el almacenamiento

Se evaluó la estabilidad de los compuestos bioactivos presentes en las partículas obtenidas mediante secado por aspersión durante el almacenamiento. Se pesaron 0.25 g de muestra en frascos de vidrio de 20 mL de peso conocido. Los frascos con muestras se colocaron en cámaras herméticas que contenían soluciones saturadas de sales para obtener las distintas humedades relativas (HR) de estudio (Tabla 4-3), de acuerdo a lo reportado por Greenspan (1977). Las cámaras herméticas con las muestras fueron colocadas dentro de una cámara de temperatura controlada (Ibercex Serie F; Madrid, España). La humedad relativa de la cámara se monitoreo mediante un higrómetro (PCE-310 Ibérica, Albacete, España) y se asumió que se alcanzó el equilibrio entre las muestras y la atmósfera de alrededor.

TABLA 4-3. Condiciones de almacenamiento.

Sales	Humedad relativa (%)	Temperatura (°C)
KF	30.85 ± 1.30	25
Mg(NO ₃) ₂	52.89 ± 0.22	
NaCl	75.29 ± 0.12	
NaI	29.21 ± 0.40	50
NaBr	50.93 ± 0.55	
NaCl	74.43 ± 0.19	

Las muestras se mantuvieron dentro de las cámaras herméticas y se realizaron muestreos destructivos cada 72 h. La toma de muestras se realizó por duplicado. En cada

muestra se determinó el contenido de carotenoides y capsaicinoides de acuerdo a lo descrito en las secciones 4.9.2. y 4.9.3.2. respectivamente. La toma de muestras se detuvo hasta que las partículas perdieron la característica física de extracto seco de libre flujo.

La retención de capsaicinoides totales (CT) y carotenoides totales (CaT) (y_i) durante el almacenamiento se ajustó al siguiente modelo estadístico (ecuación 4-9) incluyendo términos lineales y sus interacciones para obtener los estimadores de los parámetros (β_i) mediante regresión lineal multivariado (MANOVA), con el fin de conocer el comportamiento de las variables independientes en los diferentes niveles de los parámetros evaluados. El efecto del tipo de material encapsulante se evaluó usando variables Booleanas: z_1 , z_2 y z_3 para MD, MDSP y GASP, respectivamente.

$$\begin{aligned}
 y_i = & \beta_{i0}z_1 + \beta_{i1}x_1z_1 + \beta_{i2}x_2z_1 + \beta_{i3}x_3z_1 + \beta_{i12}x_1x_2z_1 + \beta_{i13}x_1x_3z_1 + \beta_{i23}x_2x_3z_1 \\
 & + \beta_{i0}z_2 + \beta_{i1}x_1z_2 + \beta_{i2}x_2z_2 + \beta_{i3}x_3z_2 + \beta_{i12}x_1x_2z_2 + \beta_{i13}x_1x_3z_2 + \beta_{i23}x_2x_3z_2 \\
 & + \beta_{i0}z_3 + \beta_{i1}x_1z_3 + \beta_{i2}x_2z_3 + \beta_{i3}x_3z_3 + \beta_{i12}x_1x_2z_3 + \beta_{i13}x_1x_3z_3 + \beta_{i23}x_2x_3z_3
 \end{aligned} \tag{4-9}$$

donde las variables independientes son:

x_1 = %HR: % de humedad relativa

x_2 = Temperatura

x_3 = Tiempo

las variables dependientes corresponden a cada una de las respuestas evaluadas:

y_1 = % retención de capsaicinoides totales

y_2 = % retención de carotenoides totales

4.11 Simulación del proceso de encapsulación mediante secado por aspersión en ciclo cerrado

Para la simulación del proceso de encapsulación se utilizaron las ecuaciones reportadas por Aguirre-Alonso *et al.* (2019). En la Tabla 4-4 se muestran las propiedades utilizadas para la solución del modelo propuesto. Dichas propiedades térmicas fueron obtenidas de fuentes bibliográficas (Palencia *et al.*, 2002; Geankoplis, 2003). El valor de G_γ se estableció en 0.0135 kg s^{-1} acorde a lo reportado para el sistema en ciclo cerrado (Aguirre-Alonso *et al.*, 2018). Además, se asumió que los valores de Cp_{wv} , Cp_v , Cp_β y de la difusividad del agua en el interior de las gotas ($D_{w\beta}$) están en el orden de magnitud de alimentos en

general (Mujumdar, 2006). El sistema de ecuaciones fue resuelto por el método de Runge-Kutta de cuarto orden por medio del software de programación matemática Matlab (R2007b, Natick, MA, EE.UU). Los valores de estado iniciales son los descritos de los experimentos reportados en la sección 4.6. Se resolvió el modelo hasta que se alcanzó el estado estacionario, es decir, cuando las derivadas de las ecuaciones (2.22) - (2.27) son cero y, por lo tanto, el modelo predice los valores estables de las variables de salida.

TABLA 4-4. Propiedades utilizadas para la solución del modelo mecanicista propuesto por Aguirre-Alonso (2016).

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Cp_{γ}	$1000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$D_{w\beta}$	$6.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Cp_{β}	$1657 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$H_{w\beta}$	$2501 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1}$
Cp_w	$4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	k_{γ}	$0.031113 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Cp_e	$2832 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	μ_{γ}	$2.15 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Cp_{wv}	$1800 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	ρ_{β}	100 kg m^{-3}
Cp_{ev}	$1608 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$		

5 RESULTADOS Y DISCUSION

Para la obtención de microcápsulas de extractos de chile habanero, se planteó evaluar los procesos de secado por aspersión y precipitación en CO₂-SC como antisolvente, para lo cual se obtuvo un extracto etanólico concentrado por maceración en arreglo multietapas a contracorriente. Previo a realizar el proceso de extracción es necesario reducir la humedad del fruto fresco mediante secado convectivo. El efecto de las variables de operación de cada etapa mencionada, sobre la retención de compuestos bioactivos, fue evaluada. Los resultados obtenidos se discuten en las siguientes secciones.

5.1 Evolución de capsaicinoides totales durante la maduración del chile habanero

El monitoreo del contenido de capsaicinoides durante la maduración del chile habanero comenzó 13 días después del florecimiento del fruto y continuó hasta el día 76 cuando se alcanzó un estado de sobremaduración. En este estado, el fruto presenta pérdida de agua (deshidratación) y un color intenso con respecto a las primeras etapas. En la Tabla 5-1 se muestra el cambio de la concentración de capsaicinoides totales y el color del fruto durante la maduración.

TABLA 5-1. Evolución del color y contenido de capsaicinoides totales durante la maduración.

Días desde la floración	Color del fruto	Capsaicinoides totales [mg g ⁻¹ fruto fresco]
13	Verde	0.15 ^a
20	Verde	0.36 ^a
27	Verde	0.78 ^b
34	Verde	1.28 ^c
41	Verde /Rojizo	1.18 ^c
48	Rojo	1.14 ^c
55	Rojo	1.33 ^c
62	Rojo	1.32 ^c
69	Rojo	1.23 ^c
76	Rojo/sobre maduro	1.23 ^c

Los valores que no comparten letra son significativamente diferentes ($p < 0.05$) ($n = 2$).

Se observa una máxima concentración de capsaicinoides a partir del día 30 desde la floración. Diversos autores reportan una correlación entre el cambio de color del fruto, con la concentración de capsaicinoides (Contreras-Padilla y Yahia, 1998, Pino *et al.*, 2006). Sin embargo, se observa que el máximo de capsaicina se alcanza antes del cambio de coloración del fruto, de una etapa inmadura (verde) al color rojo homogéneo.

Las variedades de *Capsicum chinense* son conocidas por su alto contenido de capsaicinoides por gramo de fruto fresco, en comparación con el resto de las variedades de *Capsicum* spp. (Giuffrida *et al.*, 2013; Antonious *et al.*, 2009). En el presente trabajo, las muestras de chile habanero rojo bajo condiciones de invernadero, alcanzaron una concentración de 1.325 ± 0.128 mg g⁻¹ de fruto fresco.

En la Figura 5.1 se presenta la evolución de los capsaicinoides individuales. Se puede observar que la capsaicina (C), es el capsaicinoide mayoritario (> 80%); la concentración de capsaicina + dihidrocapsaicina representa > 95% de los capsaicinoides presentes en el chile habanero. Este resultado es consistente con el comportamiento generalmente observado para la composición de capsaicinoides en las variedades de *C. chinense* (Chinn *et al.*, 2011, Giuffrida *et al.*, 2013).

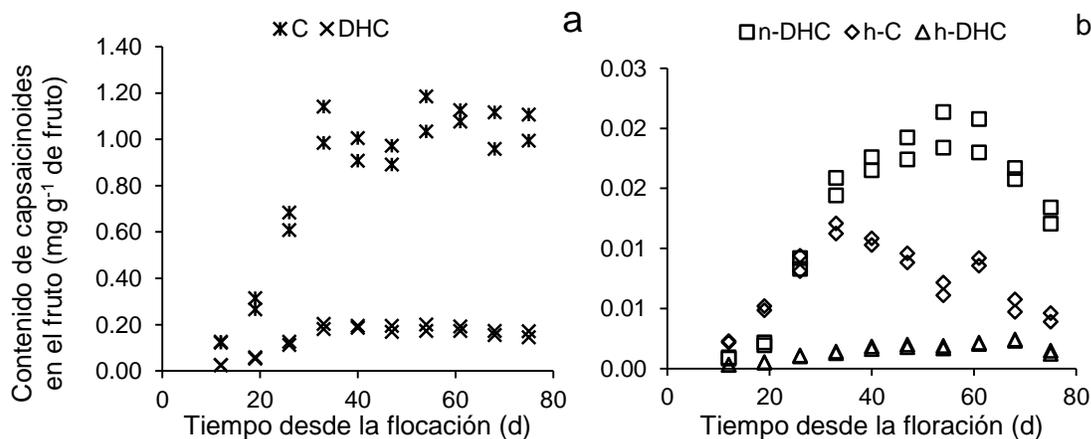


FIGURA 5.1. Evolución de capsaicinoides mayoritarios (a) y minoritarios (b) durante la maduración del fruto. (C; dihidrocapsaicina, DHC; nordihidrocapsaicina, n-DHC; homocapsaicina, h-C y homodihidrocapsaicina, h-DHC)

Contreras-Padilla y Yahia (1998) reportaron la evolución de capsaicinoides durante la maduración de frutos de chile habanero en dos tipos de cultivo, invernadero (IN) y a campo abierto (CA). Los frutos alcanzaron el máximo contenido de capsaicinoides (IN, 0.20

mg g⁻¹ fruto fresco y CA, 0.12 mg g⁻¹ fruto fresco) entre 45 y 50 días después de la floración, seguido de un decremento drástico hasta el día 80. Este comportamiento fue relacionado con el incremento de la actividad de las peroxidases en el fruto, reportado desde el día 45 después de la floración hasta la senescencia del fruto.

En el presente trabajo, tanto la C como la DHC alcanzan un máximo a partir del día 34. Esta concentración se mantiene constante hasta que se alcanza la etapa de senescencia del fruto. n-DHC y h-C, presentan un máximo al día 33 y 54 respectivamente, seguido del decremento en la concentración con respecto al tiempo de maduración. La reducción en la concentración se le atribuye a la actividad de las peroxidases. Dicho comportamiento ha sido reportado para otras variedades de chiles (Bernal *et al.*, 1993, Contreras-Padilla y Yahia, 1998, Barbero *et al.*, 2014, Fayos *et al.*, 2017).

La capsaicina y la dihidrocapsaicina tienen propiedades biológicas y picantes muy similares, con pequeñas diferencias en las unidades de pungencia Scoville (SHU) entre ellas. La capsaicina tiene 16,000,000, mientras que la dihidrocapsaicina es de 15,000,000 (SHU) (Suzuki e Iwai, 1984). Los otros tres capsaicinoides tienen valores de pungencia más bajos, 9,100,000 SHU para n-DHC y 8,600,000 SHU para h-C y h-DHC (Krajeska y Powers, 1998). En la Figura 5.2 se muestra el porcentaje relativo de los cinco principales capsaicinoides presentes en el chile habanero.

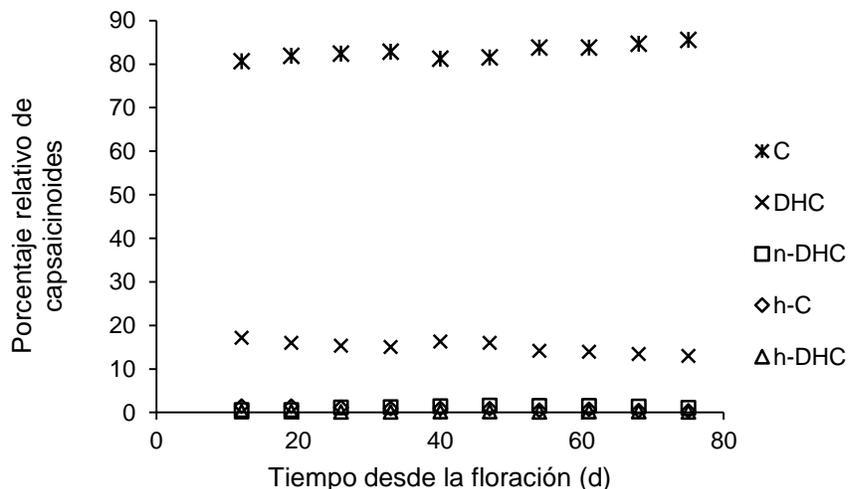


FIGURA 5.2. Contenido relativo de capsaicinoides durante la maduración de chile habanero.

Se puede observar que el contenido relativo de capsaicina es constante durante la maduración del fruto. Este resultado contrasta con el comportamiento que se encuentra en otras variedades, como el pimiento de cayena (*C. annum* L.) en la que se observa una mayor variabilidad del porcentaje relativo de los capsaicinoides individuales durante la maduración del fruto (Barbero *et al.*, 2014).

Los resultados demuestran que bajo condiciones de cultivo controladas el chile habanero alcanza un máximo de concentración de capsaicinoides en el fruto, a partir del día 34 de desarrollo y no se observó una disminución drástica hasta alcanzar la etapa de senescencia del fruto.

5.2 Secado por bandejas de rodajas de chile habanero

Debido a la falta de información sobre el secado convectivo de chile habanero, se realizó un estudio del efecto del secado convectivo sobre el contenido de capsaicinoides totales (capsaicina + dihidrocapsaicina) y carotenoides totales. De igual forma, se evaluó la dinámica de humedad durante el secado y las propiedades termodinámicas que describen el proceso.

En la Figura 5.3 se presentan los resultados de humedad de las cinéticas de secado de rodajas de chile habanero. Como se esperaba, una menor temperatura de aire de secado conlleva a tiempos de proceso más largos, mientras que, a temperaturas más altas, se requirió de un menor tiempo, esto debido al aumento del gradiente de temperatura entre el aire de secado y el producto. Valores similares de humedad se alcanzaron a distintos tiempos de secado en función de la temperatura del aire, 13.3, 5.0 y 1.5 h para 50, 60 y 70 °C, respectivamente. Faustino *et al.*, (2007) reportaron para rodajas de chile campana verde (*C. annum*) con un espesor de 3 - 4 mm, tiempos de secado de 36.5 h a 30 °C y 5 h a 70 °C, sin embargo, a pesar de evaluar una geometría y condiciones de operación similares a las evaluadas en este trabajo es notorio los prolongados tiempos de secado. Estas diferencias pueden deberse a las propiedades fisicoquímicas de los diferentes materiales vegetales (composición, cultivar y estado de madurez).

La modelación y simulación del proceso de secado proporciona información que permite la optimización del mismo. Para ello, es necesario definir la geometría y dimensión del sistema, lo cual implica la dirección de la transferencia de calor y masa (difusividad del vapor de agua) en la geometría dada (Castro *et al.*, 2018).

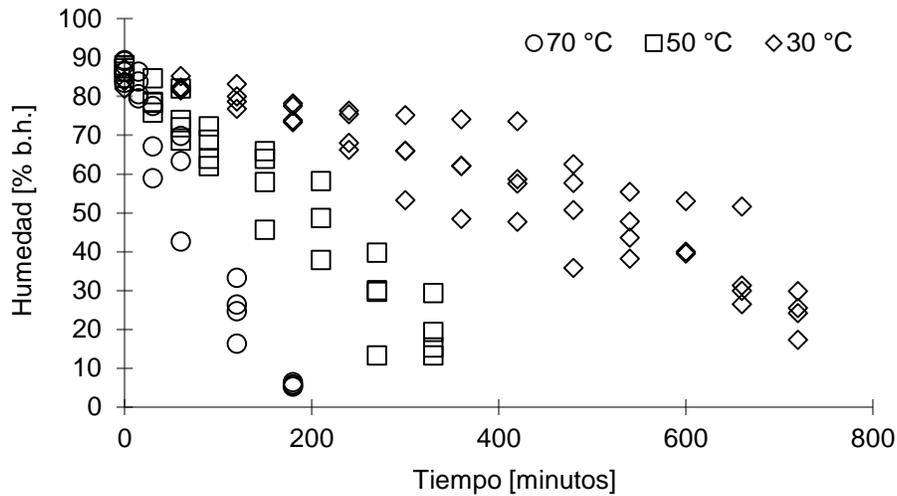


FIGURA 5.3. Evolución de la humedad durante el secado de rodajas de chile habanero ($n = 3$) a 30, 50 y 70 °C y 1.5 m s^{-1} .

5.2.1 Coeficientes de difusividad efectiva y energía de activación

Es importante tener en cuenta que para dar solución analítica a la ecuación de transferencia de masa se debe seleccionar el sistema de coordenadas que mejor represente a las muestras y se debe seleccionar la longitud adecuada, de lo contrario, la difusividad promedio sería sobreestimadas o subestimadas (Ruiz-López *et al.*, 2011). Para el presente caso de estudio (rodajas huecas de chile habanero), el espesor promedio de la pared de las rodajas fue de 0.76 mm y la altura promedio del corte fue de 4.59 mm.

En la Tabla 5-2 se presentan los coeficientes de difusividad efectiva promedio del agua a las temperaturas evaluadas, los cuales se determinaron de la zona lineal de los datos experimentales del gráfico $\ln \Psi$ vs t (Figura 5.4) con un intervalo del 95% de confianza, empleando las ecuaciones 4-4 a 4-6.

TABLA 5-2. Intervalo de confianza (95%) de la difusividad efectiva (D) a diferentes temperaturas del aire de secado.

Temperatura	Intervalo de confianza de $D \times 10^{11} \left(\frac{m^2}{s}\right)$		
	Límite inferior	Estimado	Límite superior
30	1.661	1.848	2.035
50	4.098	4.620	5.143
70	9.674	11.551	13.428

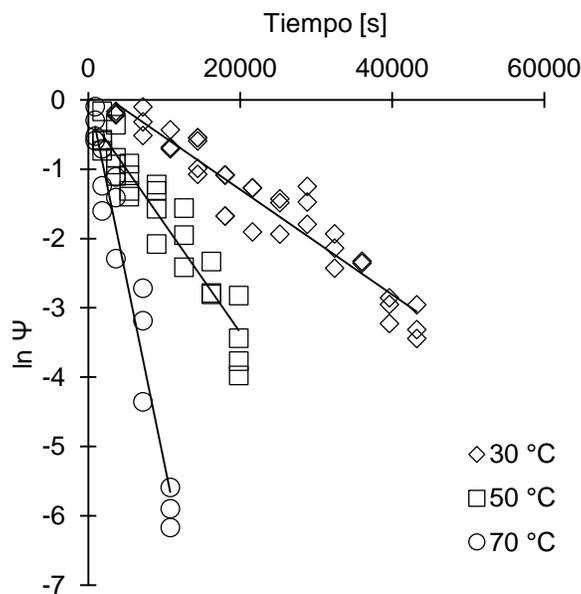


FIGURA 5.4. Logaritmo natural de Ψ con respecto al tiempo a diferentes temperaturas de secado ($n = 3$).

Los coeficientes estimados mediante este método muestran que la temperatura tiene un efecto significativo ($p < 0.05$) porque todos los intervalos de confianza se superponen. El incremento de D con respecto al incremento de la temperatura del aire de secado, demuestra que hay una disminución en el tiempo de residencia del producto durante el proceso de secado a temperaturas más altas.

El efecto de la temperatura sobre la difusividad fue expresado por la ecuación de Arrhenius, donde el logaritmo de la difusividad exhibió un comportamiento lineal contra el recíproco de la temperatura absoluta. En la Figura 5.5 se presenta el logaritmo de D contra

el inverso de la temperatura, de acuerdo a la ecuación 4-7. De la pendiente del grafico se calculó la energía de activación del proceso en $39.575 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

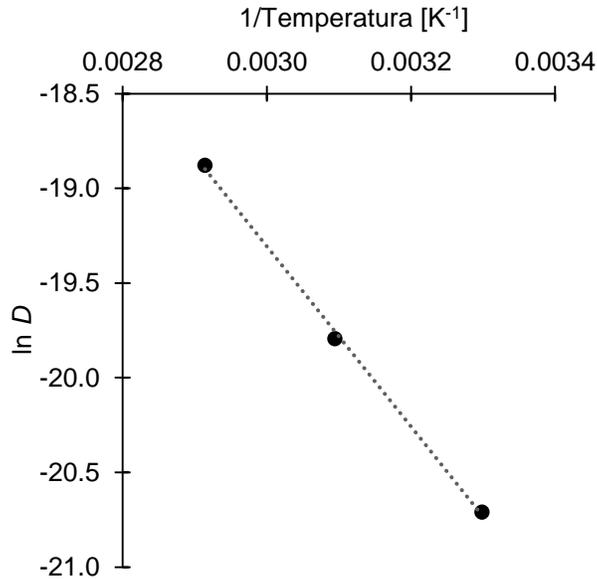


FIGURA 5.5. Logaritmo negativo de la difusividad promedio de agua frente a la temperatura de aire de secado.

En la Tabla 5-3 se presentan los valores de energía de activación y difusividad efectiva promedio del agua durante el proceso de secado de diferentes variedades de chiles. Como se puede observar, los valores de D obtenidos en este trabajo difieren de los reportados por otros autores. Es posible especular que las diferencias se deben a la forma y al tamaño de la muestra. En ambos casos, el tamaño de la muestra (longitud característica de difusión) puede calcularse incorrectamente, por ejemplo los valores reportados por Vega *et al.*, (2007) donde utiliza cubos de 1 cm. Sin embargo, aunque existen diferencias entre los valores promedio de difusividad en el presente trabajo y los valores reportados en la literatura, la energía de activación (la dependencia de la temperatura) es similar, lo cual indica que las diferencias en los valores de difusividad pueden deberse a la forma y tamaño de las muestra seleccionadas.

TABLA 5-3. Difusividad efectiva y energía de activación para diferentes variedades de chile a diferentes temperaturas del aire de secado.

Autor	Variedad	Temperatura de secado (°C)	Ea (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	D x 10 ¹¹ (m ² s ⁻¹)	Geometría usada	Ecuación utilizada
Faustino <i>et al.</i> , 2007	Chile campana verde	30 °C – 70 °C	47.10	90.0 – 800.0	Rodajas de 2.5 cm de diámetro y 3 – 4 mm de espesor	$\Psi = \frac{4}{b_1^2} e^{-D \frac{b_1^2}{r^2} t}$
Vega <i>et al.</i> , 2007	Chile campana verde (Var. Lamuyo)	50 °C – 80 °C	39.70	320.0 – 1120.0	Cubos de 1 cm sin semillas ni placenta	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$
Presente trabajo	Chile habanero rojo	30 °C – 70 °C	39.57	1.7 – 13.4	Rodajas de 2.7 cm de diámetro, 5 mm de altura, 1.92 mm de espesor de la pared	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D \frac{\pi^2 t}{4l^2}}$

D: Difusividad efectiva; Ea: Energía de activación.

El secado de alimentos implica una transferencia simultánea de calor y masa en la que las propiedades de transferencia de calor se entienden bien y, por lo tanto, el diseño del proceso requiere la estimación de las propiedades de transferencia de masa (\bar{D}) (Herman-Lara *et al.*, 2005; Hernández-Díaz *et al.*, 2013; García-Alvarado *et al.*, 2014).

Las propiedades de transferencia de masa para el secado de chile habanero obtenidas mediante la ecuación 4-7 (sesión 4.4.1) se pueden aplicar directamente en la simulación de secado en lecho por lotes y su análisis térmico a través de las ecuaciones de Luikov-García (García-Alvarado *et al.*, 2014) resueltas conjuntamente con balances de calor y masa en aire de secado (Herman-Lara *et al.*, 2005) y ecuaciones de energía (Hernández-Díaz *et al.*, 2013).

5.2.2 Simulación del secado en lecho fijo de chile habanero

La principal diferencia entre el secado de partículas y el lecho discontinuo son las variables de aire: en el secado de partículas, la temperatura del aire y la humedad pueden considerarse constantes porque el flujo de masa de aire es en exceso mayor que la partícula sólida. En el caso del secado en lecho discontinuo, el agua evaporada produce un aumento de la humedad del aire y el calor latente de la evaporación produce una disminución de la temperatura del aire. En este sentido, existe en la literatura cierta confusión sobre la estimación de las propiedades termodinámicas entre el secado de partículas y el secado en lecho discontinuo (Vega *et al.*, 2007; Castañeda-Pérez *et al.* 2017). Vega *et al.*, (2007)

describieron el secado por lotes en lecho de chile rojo (*C. annumm* L.) (carga de 7 kg m⁻²) y utilizaron la Ecuación 4-2 para la estimación de la difusividad. Del mismo modo, Castañeda-Pérez *et al.* (2017) describieron el secado por lotes de lecho vibro-fluidizado para la estimación de la difusividad. Por lo tanto, la difusividad determinada del secado del lecho fijo tiene un error en la temperatura del aire y en los supuestos de resistencia de la interfaz.

Con el fin de demostrar el efecto descrito, se realizó un secado por lote en lecho fijo de chile habanero y se monitoreo la temperatura de salida del aire durante el proceso. Además, el proceso se simuló utilizando las ecuaciones de Luikov-García conjuntamente con los balances de masa y energía en el aire de secado y las difusividades determinadas en la sección anterior.

Las ecuaciones de Luikov-García (García-Alvarado *et al.*, 2014) en una coordenada rectangular 1D expresada en una coordenada de tiempo adimensional (τ), en la coordenada axial (ξ) y en una etapa mixta ideal (j) de un secador de lecho fijo, se describen a continuación:

Balance de transferencia de masa y energía

$$\frac{\partial T_{\beta j}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\alpha \frac{\partial T_{\beta j}}{\partial \xi} \right) \quad \text{in} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (5-1)$$

$$\frac{\partial X_{\beta j}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\phi \frac{\partial X_{\beta j}}{\partial \xi} \right) \quad \text{in} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (5-2)$$

$$\text{Donde, } \tau = \frac{D_{ref} t}{l^2} \quad \xi = \frac{z}{l} \quad \phi = \frac{D_0 e^{-E_a/RT}}{D_{ref}} \quad \alpha = \frac{k_{\beta}}{C_p \rho_{\beta} D_{ref}}$$

Transferencia de calor y masa en la interfaz,

$$-\frac{\partial T_{\beta ji}}{\partial \xi} = \frac{hl(T_{\beta ji} - T_{\gamma j}) + k_c l \rho_{\gamma} (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda_{wv}}{k_{\beta}} \quad \text{a} \quad \xi = 1 \quad (5-3)$$

$$-\frac{\partial X_{\beta ji}}{\partial \xi} = \frac{k_c l \rho_\gamma (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j})}{D_0 e^{-E_a/RT} \rho_{\beta s}} \quad \text{a} \quad \xi = 1 \quad (5-4)$$

La temperatura ($T_{\beta ji}$) y la humedad ($X_{\beta ji}$, $X_{\gamma ji}$) en la interfaz están relacionadas con la ley de Raoult en la interfaz (García-Alvarado *et al.*, 2014) (ecuación 5-5), con la ecuación de la isoterma de sorción de Henderson-García (García-Alvarado *et al.*, 1995) (ecuación 5-6) y la ecuación de Antoine extendida (Perry *et al.*, 1997) para la presión de vapor de agua (5-7),

$$X_{\gamma ji} = \frac{a_{wj} P_{wj} / P}{1 - a_{wj} P_{wj} / P} \quad (5-5)$$

$$a_{wj} = 1 - e^{-k_1 T_{\beta ji}^{k_2} X_{\beta ji}^{k_3 + k_4 + k_5 T_{\beta ji}^2}} \quad (5-6)$$

$$P_{wj} = e^{73.649 - 7258.2/T_{\beta ji} - 7.3037 \ln T_{\beta ji} + 4.1653 \times 10^{-6} T_{\beta ji}^2} \quad (5-7)$$

Los balances de masa y energía en aire de secado describen la dinámica de temperatura y humedad la cual es despreciada en aquellos estudios donde se estimaron las difusividades a partir de la ecuación 4-2 mediante cinéticas en lecho fijo. Los balances referidos en aire de secado expresados en tiempo adimensional en una etapa mixta ideal de secador de lecho fijo son (Hernan-Lara *et al.*, 2005):

$$\frac{\partial H_{\gamma j}}{\partial \tau} = \frac{k_c l^2 \rho_\gamma a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref}} + \frac{h l^2 a (T_{\beta ji} - T_{\gamma j})}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref}} + \dots \quad (5-8)$$

$$\frac{\partial X_{\gamma j}}{\partial \tau} = \frac{k_c l^2 \rho_\gamma a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j})}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref}} - \frac{G_\gamma l^2 (X_{\gamma j} - X_{\gamma j-1})}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref} V_j} \quad \text{in} \quad V_\gamma \quad (5-9)$$

$$\frac{h_{out} a_{out} l^2 (T_{\gamma j} - T_{out})}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref}} - \frac{G_\gamma l^2 (H_{\gamma j} - H_{\gamma j-1})}{\varepsilon \rho_\gamma D_{ref} V_j} \quad \text{in} \quad V_\gamma \quad (5-10)$$

Donde la entalpía del aire se define como,

$$H_{\gamma j} = C p_a T_{\gamma j} + (H_{wv}^0 + C p_{wv} T_{\gamma j}) X_{\gamma j} \quad (5-11)$$

La energía requerida para el calentamiento del aire de secado se determino mediante (Hernández-Díaz *et al.*, 2013),

$$E_0 = \int_0^t G_{\gamma} (H_{\gamma 0} - H_{\gamma out}) dt \quad (5-12)$$

La energía aplicada para la evaporación del agua.

$$E_1 = \int_0^t \sum_{j=1}^n k_c \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda dt \quad (5-13)$$

Por lo tanto la ecuación 5-13 puede expresarse como,

$$\frac{dE_1}{d\tau} = \sum_{j=1}^N \frac{k_c l^2 \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda}{D_{ref}} \quad (5-14)$$

La eficiencia térmica global es la relación entre la energía aplicada en la evaporación del agua sobre la energía requerida para calentar el aire de secado, por lo tanto:

$$\eta = \frac{E_1}{E_0} \quad (5-15)$$

Las ecuaciones 5-1 a 5-4 fueron discretizadas en la derivada y se resolvieron conjuntamente con las ecuaciones 5-8, 5-9 y 5-14 como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE). Las ecuaciones 5-1 a 5-15 se resolvieron para cada etapa mixta ideal (j) suponiendo que el lecho fijo está representado por 1 (j), 5 (j) y 10 (j) etapas mixtas ideales. El total de propiedades requeridas y las condiciones experimentales se enumeran en la Tabla 5-4. La temperatura del aire de salida experimental conjuntamente con la simulada en, 1 ($N=1$), 5 ($N=5$) y 10 ($N=10$) se representan en la Figura 5.6. Es evidente que la temperatura del aire de salida difiere de la temperatura de entrada

prácticamente hasta el final del secado. No hay evidencia que $N = 5$ produzca resultados diferentes que $N = 10$ y por lo tanto, el resto de los resultados se obtuvieron a $N = 5$.

TABLA 5-4. Propiedades termodinámicas y de transferencia utilizadas para las ecuaciones 5-1 a 5-15

Propiedad o variable	Valor o ecuación.	Referencia
D_{ref}	$1.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Experimental
D_0, E_a	$e^{-9.03} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, 3.96 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{gmol}^{-1}$	Experimental
k_β	$0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Herman <i>et al.</i> , (2005)
h, k_c	$100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, 0.05 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Herman <i>et al.</i> , (2005)
k_1, k_3 Eq.(13)	$e^{-0.964}, 0.723$	Ajustado a los datos experimentales de Di Scala y Crapiste, (2008)
k_2, k_4, k_5 Eq.(13)	0, 0, 0	Estimado
$\rho_{\beta s}$	$400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Calculado
ρ_γ	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Calculado
Cp_w, Cp_β	4185, 2000 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Herman <i>et al.</i> , (2005)
Cp_a, Cp_{wv}	1000, 1609 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Herman <i>et al.</i> , (2005)
H_{wv}^0	$2.501 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	Herman <i>et al.</i> , (2005)
λ	$H_\gamma - Cp_w T$	Ecuación 5-15
l, l_y, r, r	0.0005, 0.0025, 0.0127 m	Experimental
ε	0.76	Experimental
a	$(1-\varepsilon)A_\beta/V_\beta \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	Calculada
A_β	$2\pi(2r+2l)2l_y \text{ m}^2$	Cilindro hueco
V_β	$\pi((r+2l)^2 - r^2)2l_y \text{ m}^3$	Cilindro hueco
V_j	$7.9925 \times 10^{-4} / Nm^3$	Experimental
G_λ	$1.43 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$	Experimental
$T_{\gamma 0}, X_{\gamma 0}$	70 °C, 0.017 $\text{kg} \cdot \text{kg} \text{ dm}^{-1}$	Experimental
T_{out}	28 °C	Experimental

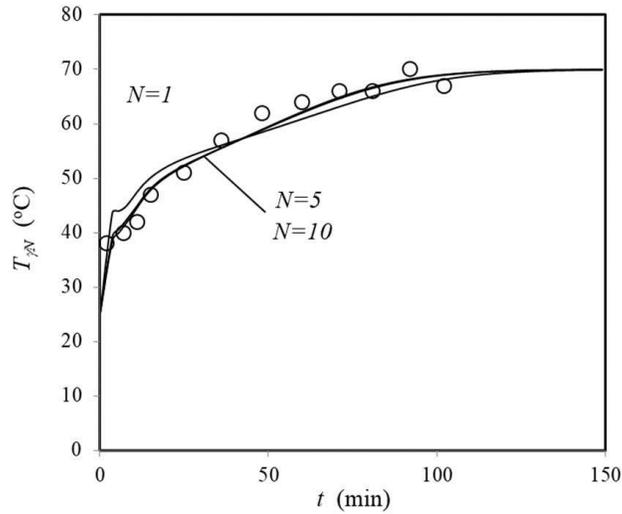


FIGURA 5.6. Temperatura experimental (o) y simulada (a $N = 1$, $N = 5$ y $N = 10$) del aire de secado de un secado en lecho fijo de chile habanero.

La media de la humedad simulada del chile habanero $X_{\beta j avg} = \int_0^1 X_{\beta j} d\xi$ se representa en la Figura 5.7, en la cual se evidencia las diferentes humedades alcanzadas en diferentes etapas mixtas ideales debido a las variaciones en la temperatura y la humedad del aire de secado.

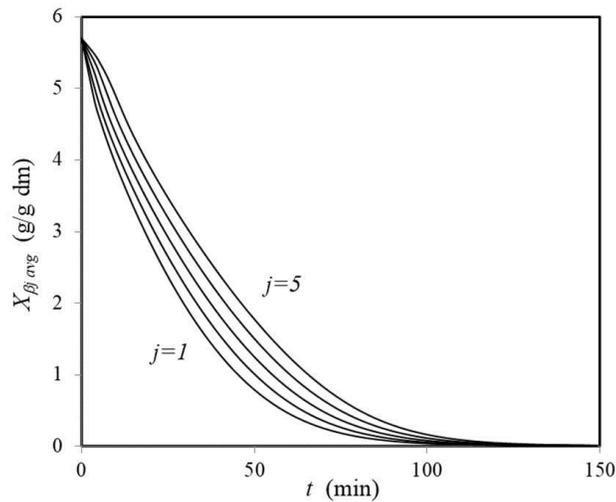


FIGURA 5.7. Humedad promedio simulada durante el secado de chile habanero en lecho fijo con $N = 5$ etapas mixtas ideales.

Este efecto es fundamental para la eficiencia térmica general, representado en la Figura 5.8. Al comienzo del secado, la eficiencia térmica es alta (hasta 60%) debido a la alta humedad en el producto, pero el proceso es incompleto. La eficiencia térmica global disminuye con la humedad del producto y, por lo tanto, el proceso de secado debe detenerse en un punto óptimo, en el que las humedades del producto sean homogéneas, por debajo de un valor requerido y conserven la máxima eficiencia térmica posible.

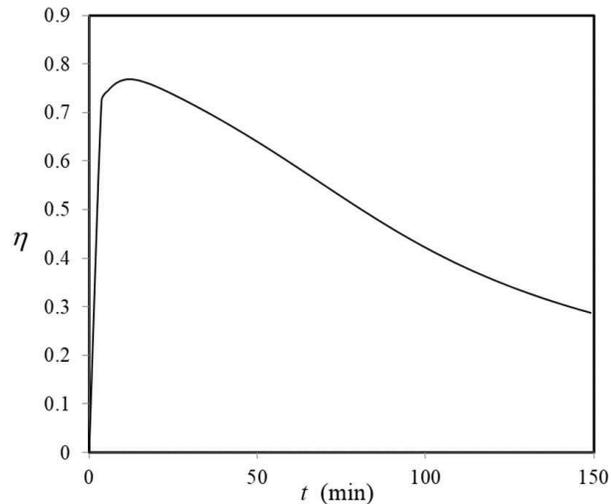


FIGURA 5.8. Eficiencia térmica de un secado en lecho fijo por lote de chile habanero.

Las difusividades estimadas en este trabajo pueden utilizarse para diseñar un proceso óptimo de secado térmico. Sin embargo, es necesario evaluar el efecto de la temperatura sobre las propiedades fisicoquímicas del chile habanero.

5.2.3 Evolución de los capsaicoides totales durante el secado

En la Figura 5-9 se representa la evolución de los capsaicoides durante el secado convectivo a distintas temperaturas de aire. Se observó una disminución del $19.04 \pm 0.93\%$ de capsaicoides al inicio ($t < 100$ min) de secado a 30 y 50 °C, pero los capsaicoides permanecieron constantes durante el resto del proceso.

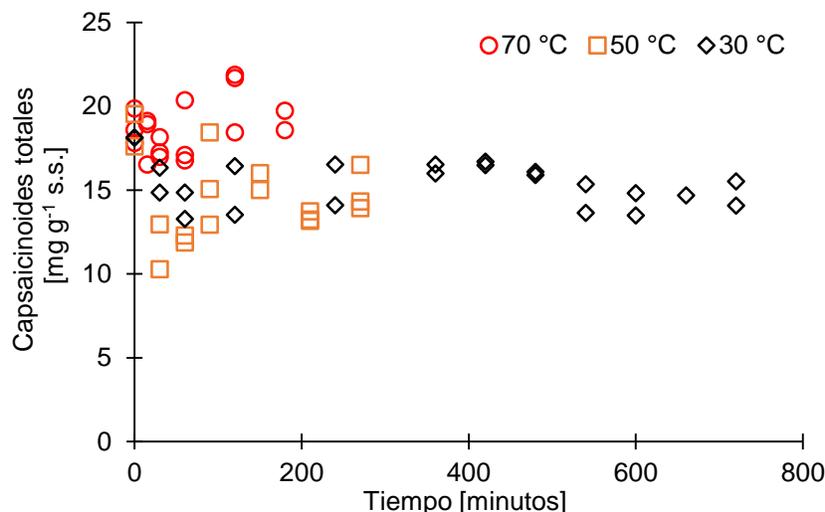


FIGURA 5.9. Evolución de los capsaicinoides totales durante el secado convectivo de chile habanero ($n = 2$).

Este comportamiento fue observado por Montoya-Ballesteros *et al.*, (2017) durante el secado de chile chiltepin (*Capsicum annum* L. var. glabrio), y llegaron a la conclusión de que el efecto podría deberse a la actividad de las peroxidases (PODs). A 30 y 50 °C, la actividad de las PODs explica la disminución inicial de los capsaicinoides, pero la pérdida de agua durante el secado produce la inactivación de las PODs (Bernal *et al.*, 1993). Estos resultados son consistentes con los resultados de otros autores, donde reportan que en los procesos de secado artificial a temperaturas entre 40 y 90 °C la reducción total de capsaicinoides es menor debido al corto tiempo del proceso (Yaldiz *et al.*, 2010; Daood *et al.*, 2006).

5.2.4 Evolución de los carotenoides totales durante el secado

El característico color rojo intenso del chile habanero se debe a los carotenoides capsantina y capsirrubina (Menichini *et al.*, 2009). Las concentraciones iniciales de carotenoides totales de las muestras en el proceso de secado fueron $141.2 \pm 6.1 \mu\text{g g}^{-1}$ de materia seca. Esta concentración es mayor en comparación con los valores reportados por Segura-Campos *et al.* (2013) para diferentes genotipos de chile habanero, con valores de 10.0 a $12.6 \mu\text{g g}^{-1}$ de muestra o lo reportado por Howard *et al.* (2000) de $86.6 \mu\text{g g}^{-1}$ de muestra seca.

En la Figura 5.10 se presenta la evolución de los carotenoides durante el proceso de secado. La concentración total de carotenoides aparentemente aumenta durante el secado convectivo a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas la concentración total de carotenoides se observan variaciones. Estos resultados son consistentes con los reportados por otros autores, quienes sugieren que hay una síntesis y degradación de carotenoides durante el secado, además se ha reportado que durante el secado de chiles rojos, la degradación es preferentemente hacia la fracción de carotenoides amarillos (Pérez-Gálvez *et al.*, 2000). Por lo cual, el contenido de carotenoides de intensidad roja (capsorrubina y capsantina) y amarilla (zeaxantina, β -criptoxantina y β -caroteno) incrementan o decrecen a lo largo del proceso de secado (Kevrešan *et al.*, 2009; Mínguez-Mosquera *et al.*, 2000; Topuz *et al.*, 2009; Mínguez-Mosquera *et al.*, 1994).

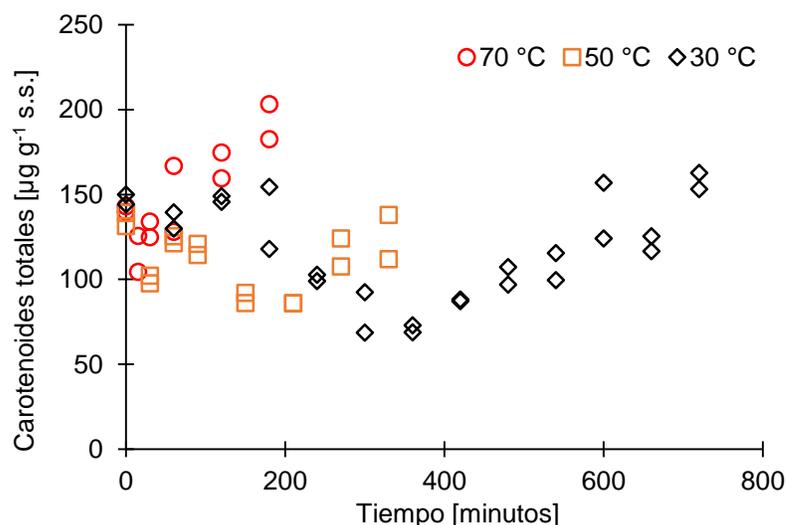


FIGURA 5.10. Evolución de los carotenoides totales durante el secado convectivo de Chile habanero ($n = 2$).

Diversos autores han reportado una mayor concentración de carotenoides al aumentar la temperatura del proceso, debido principalmente a tiempos cortos de secado, es decir, a tiempos cortos de residencia, se observa mayor estabilidad de los carotenoides totales (Mínguez-Mosquera *et al.*, 1994; Di Scala y Crapiste, 2008).

A la vista de los resultados obtenidos, se observa que para optimizar la retención de compuestos bioactivos no es necesario emplear un modelo matemático para la evolución

de los mismos, debido a que estos compuestos permanecen constantes (o aumentan) al secarse entre 40 y 70 °C. Las mejores condiciones para el acondicionamiento de la muestra antes del proceso de extracción son 70 °C y 1.5 m s⁻¹ de temperatura y velocidad de aire de secado respectivamente, con un tiempo de proceso de 150 minutos. En la siguiente sección se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades termodinámicas del proceso de extracción.

5.3 Obtención del extracto etanólico de chile habanero mediante maceración multietapas a contracorriente

Una vez determinadas las mejores condiciones de secado como pretratamiento para el proceso de extracción, se determinaron las propiedades termodinámicas del proceso de extracción de chile habanero con etanol como disolvente.

5.3.1 Determinación de las propiedades termodinámicas del proceso de extracción

Olguin-Rojas (2014) evaluó las propiedades termodinámica del proceso de extracción de chile habanero, determinando las constantes de distribución de sólidos extraíbles al equilibrio (k_{eq}) y la solución retenida específica (M), con base al modelo de optimización reportado por Castillo-Santos *et al.* (2016). Una vez resuelto dicho modelo, se obtuvo un extracto hidroalcohólico de chile habanero mediante maceración multietapas a contracorriente (MMCC). Utilizando dicha metodología se alcanza una eficiencia de extracción del 94% y una concentración final del extracto (x_{E_2}) de 0.038 ± 0.003 .

Con la finalidad de evaluar el efecto de la hidratación del disolvente sobre el contenido de compuestos bioactivos y sólidos extraíbles en el extracto, se utilizó la misma metodología para obtener un extracto etanólico de chile habanero. Mediante extracciones exhaustivas, se determinó la composición de la alimentación, F (rodajas secas de chile habanero) con los dos tipos de disolventes utilizados. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5-5, donde x_{F_2} representa la fracción de sólidos extraíbles de la alimentación, es decir la fracción de sólidos de la alimentación que puede ser removida por el disolvente a una temperatura determinada.

TABLA 5-5. Caracterización de las rodajas secas de chile habanero.

Componente	Rodajas secas		Rodajas secas trituradas
	disolvente etanol:agua (70:30)	disolvente etanol absoluto	
Fracción de sólidos inertes (x_{F1})	0.352 ± 0.084	0.645 ± 0.014	0.436 ± 0.012
Fracción de sólidos extraíbles (x_{F2})	0.553 ± 0.089	0.260 ± 0.010	0.472 ± 0.014
Agua (x_{F3})	0.094 ± 0.005	0.094 ± 0.005	0.092 ± 0.002
Fracción de agua en el disolvente (x_{S3})	0.30	< 0.01	< 0.01
g CT g ⁻¹ sólidos extraíbles	0.028 ± 0.005	0.069 ± 0.006	0.039 ± 0.006

Los valores son las medias ± desviaciones estándar ($n = 3$). CT, capsaicinoides totales (capsaicina + dihidrocapsaicina).

Debido a la polaridad del agua, la adición de un 30% en el disolvente de extracción incrementa la fracción de sólidos extraíbles (~2 veces) de la muestra. Debido a la baja capacidad extractiva del sistema evaluado (etanol como disolvente), se propuso otra estrategia para incrementar el contenido de sólidos extraíbles en el extracto.

Desde un punto de vista de ingeniería, la extracción sólido-líquido de los alimentos es una operación de transferencia de masa en estado no estacionario multicomponente y multifase. Los parámetros del proceso a considerarse son el tipo de disolvente, la temperatura de operación y la geometría del sólido. El incremento de la temperatura de operación y el incremento del área de contacto de la fase sólida, mediante la reducción del tamaño de la muestra, aumentan la transferencia de solutos de la fase sólida al disolvente (Aguilera, 2003; Vetal *et al.*, 2012; Wijngaard *et al.*, 2012).

Debido al disolvente utilizado, incrementar la temperatura del proceso provocaría condiciones indeseables, como evaporación del disolvente, lo que podría generar altas presiones en el reactor. Por este motivo se optó por reducir el tamaño de partícula del sólido. Como se puede observar en la Tabla 5-5, la fracción de extraíbles se incrementó ~1.8 veces.

En la Figura 5.11 se presenta la constante de distribución de sólidos extraíbles determinada con la ecuación 4-14, para ambas geometrías utilizadas, ($k_{eq} = 0.0215 \pm 0.0011$ para rodajas enteras y $k_{eq} = 0.0504 \pm 0.0061$ para rodajas trituradas), la cual

representa la relación de equilibrio termodinámico obtenida experimentalmente para extractos de chile habanero usando diferentes relaciones de alimentación (g chile habanero g^{-1} de disolvente) y etanol absoluto como disolvente.

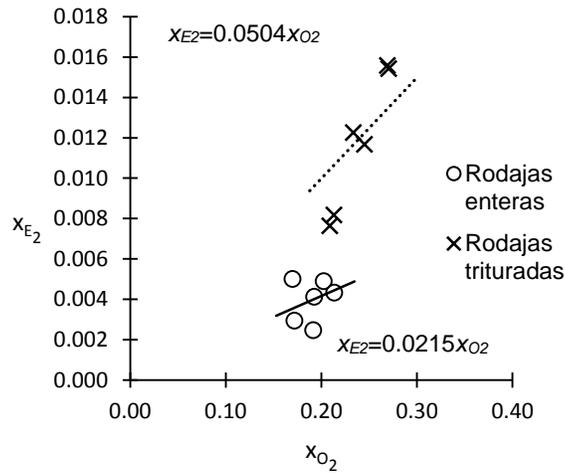


FIGURA 5.11. Constante de distribución de sólidos extraíbles k_{eq} determinada experimentalmente para rodajas de chile habanero enteras (\circ) y trituradas (\times) ($n = 2$).

El la Figura 5.12 se presenta la solución retenida específica (kg de solución retenida kg^{-1} de sólidos inertes) obtenida experimentalmente para ambas geometrías evaluadas.

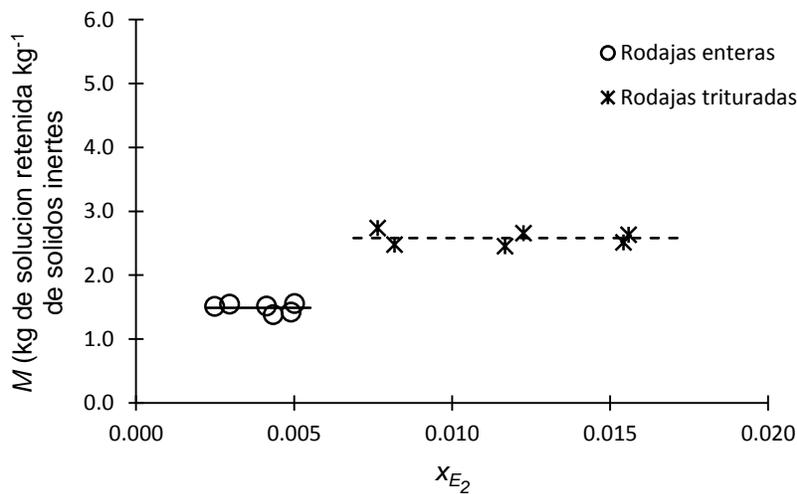


FIGURA 5.12. Solución retenida específica (M) a diferentes relaciones de alimentación ($n = 2$).

Se observa que la solución retenida específica en las proporciones evaluadas es constante, con un valor 1.49 ± 0.01 para rodajas enteras y 2.58 ± 0.11 para rodajas trituradas, por lo que se puede considerar que este valor no cambiará de una etapa a otra, es decir, que la misma cantidad de extracto se retiene en el refinado después de la separación de la fase sólida del extracto.

En comparación con otros sistemas de extracción, (EtOH-H₂O-vainas de vainilla), el valor de M con rodajas enteras es menor al reportado para vainas de vainilla (10 mm de largo), $M = 2.80 \pm 0.21$ (kg de solución retenida kg⁻¹ de sólidos no extraíbles de vainilla) (Castillo-Santos *et al.*, 2016). Bessa *et al.* (2017) reportaron para agregados de salvado de arroz de 5 mm x 10-15 mm (d x l) una M entre 0.39 y 0.40 (kg de solución retenida kg⁻¹ de sólidos de arroz no extraíbles). Vázquez-León, (2018) reportó el valor de solución retenida específica para el sistema (EtOH-H₂O-hojas de *Moringa*) con dos geometrías del sólido, hoja seca entera ($M = 5.68 \pm 0.21$ kg de solución retenida kg⁻¹ de sólidos no extraíbles de *Moringa*) y hoja seca triturada ($M = 6.86 \pm 0.19$ kg de solución retenida kg⁻¹ de sólidos no extraíbles de *Moringa*). El autor concluyó, que la reducción de tamaño de la matriz vegetal incrementa significativamente la cantidad de solución retenida específica. En un estudio previo, se reportó para el sistema (EtOH-H₂O-chile habanero) un valor de $M = 4.22 \pm 0.63$ (Olguin-Rojas, 2014).

Al comparar estos resultados se observa que la solución retenida específica depende de las características físicas del material vegetal (estructura del tejido, tamaño y morfología), y también puede relacionarse con las propiedades físicas del disolvente de extracción (densidad y viscosidad) (Zang *et al.*, 2002). A pesar de que el valor de M se incrementa cuando se emplean rodajas trituradas de chile habanero en comparación con rodajas enteras (~1.7 veces), es relativamente bajo comparado con otros sistemas reportados en la literatura, por lo que es posible inferir que las partículas están lo suficientemente separadas para que la sedimentación se lleve a cabo libremente (Perry *et al.*, 1984), y por lo tanto facilitar la separación de fases mediante decantación. Adicionalmente, la hidratación del disolvente de extracción tiene un impacto en M , a mayor concentración de agua, aumenta la solución retenida específica, por lo que se puede inferir que las fuerzas atractivas entre el disolvente y el sólido aumentan, aumentando la cantidad de solución que se adhiere a las fibras del material vegetal.

Teniendo en cuenta la composición inicial de la alimentación y las constantes termodinámicas (M y k_{eq}) al equilibrio, obtenida experimentalmente para los sistemas

anteriormente mencionados, se resolvió el modelo mecanicista conceptualizado por Castillo-Santos *et al.* (2016) para definir el rendimiento de extracción a diferente número de etapas ideales. En la Tabla 5-6 se presentan los valores de rendimiento alcanzados experimentalmente y los predichos con un error relativo promedio (Erp) menor al 10%. Dado que el modelo desarrollado por Castillo-Santos *et al.* (2016), es un modelo de predicción mecanicista, es decir sin ajustes estadísticos, se considera que describe aceptablemente el sistema etanol – agua – sólidos de chile habanero. Utilizando dicha metodología fue posible obtener un extracto alcohólico de chile habanero con una concentración de sólidos extraíbles de 2.22%. En la Figura 5.13 se muestra el incremento de la eficiencia del proceso en función del número de etapas ideales con ambas geometrías evaluadas.

TABLA 5-6. Simulación del proceso de extracción de chile habanero triturado por maceración en etapas múltiples a contra corriente. Alimentación (F): 1kg. Concentración del extracto final simulado (x_{E2}): 0.022.

Numero de etapas ideales	Disolvente [kg]	E_1 (kg)		x_{E2}	η (%)	
		Predicho	Experimental	Experimental	Predicho	Experimental
1	4.0	3.4	3.3 ± 0.1	0.024 ± 0.001	20.6	21.8 ± 1.1
2	10.7	10.9	10.5 ± 0.1	0.023 ± 0.001	64.4	65.7 ± 0.7
3	13.8	13.9	13.6 ± 0.3	0.021 ± 0.001	83.5	78.4 ± 5.2
4	15.8	15.8	15.5 ± 0.1	0.021 ± 0.001	95.3	91.1 ± 2.6

Los valores experimentales son las medias \pm desviaciones estándar ($n = 2$).

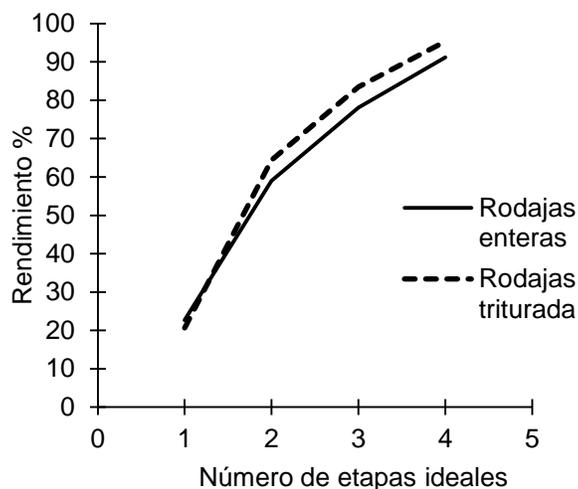


FIGURA 5.13. Simulación de extracción por lotes en etapas múltiples a contracorriente para rodajas enteras ($x_{E2} = 0.004$) y trituradas ($x_{E2} = 0.022$) de Chile habanero.

Los extractos anteriormente descritos se utilizaron para la formulación de la alimentación para los procesos de encapsulación. Los resultados obtenidos y la discusión de los mismos se presentan a continuación.

5.4 Efecto del secado por aspersión sobre la retención de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de Chile habanero

En el proceso de encapsulación por secado por aspersión, la correcta selección del material encapsulante, así como las condiciones de operación, temperaturas de entrada y salida del gas de secado, son necesarias para garantizar la estabilidad y la calidad del producto terminado (Georgetti *et al.*, 2008). A continuación, se muestran los resultados del secado por aspersión y su efecto sobre los compuestos bioactivos presentes en el extracto hidroalcohólico (EtOH:H₂O, 70:30) de Chile habanero.

Adicionalmente a los materiales de encapsulación mencionados, se evaluó el uso de la goma arábiga, sin embargo, se descartó porque las partículas producidas eran muy pegajosas y se adherían en la superficie de la cámara de secado. Esto puede deberse a la baja capacidad de dispersión que presenta la goma arábiga en soluciones con etanol-agua.

Los valores de los estimadores de los parámetros (β_i) fueron obtenidos a partir del modelo de ajuste (ecuación 4-9) de los datos experimentales (y_i) cuando se empleó como material encapsulante maltodextrina DE10 (MD), una mezcla de maltodextrina DE10:sílice precipitada (95:05) (MDSP) y una mezcla de goma arábica:sílice precipitada (95:05) (GASP). Estos estimadores fueron calculados por regresión lineal multivariable. Con los estimadores de los parámetros (β_i) se realizó el análisis de varianza multivariado (MANOVA) para determinar el efecto significativo de las variables del proceso de secado por aspersión sobre cada variable de respuesta (y_i). Los valores de las probabilidades (p) se utilizaron para definir la significancia de cada parámetro. Valores de $p < 0.05$ indicaron que los parámetros evaluados fueron significativo (Tabla 5-7 y 5-8). Los modelos obtenidos representan el comportamiento de cada variable de respuesta (y_i), con ellos se construyeron gráficos (Figuras 5.14 – 5.18.) para visualizar el comportamiento de cada variable de respuesta dependiendo de cada uno de los tratamientos. El análisis estadístico mostró evidencia de que las variables del proceso de secado por aspersión tienen efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el conjunto de variables de respuestas evaluado; a excepción de la actividad de agua y el rendimiento del proceso, los cuales no presentan variación significativa ($p < 0.05$) en las muestras obtenidas a partir de los diferentes tratamientos aplicados.

Tabla 5-7. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado para las respuestas humedad, a_w y rendimiento del proceso.

ME	Parámetro	Humedad		Actividad de agua		Rendimiento del proceso	
		EP	p	EP	P	EP	p
Maltodextrina DE10 (z_1)	β_{i0}	2.904	< 0.01	0.341	0.97	46.037	< 0.01
	β_{i1}	0.386	0.07	-0.003	0.85	-1.285	0.47
	β_{i2}	0.457	0.03	0.018	0.34	1.627	0.36
	β_{i3}	-0.642	< 0.01	0.012	0.51	-3.991	0.03
	β_{i12}	-0.326	0.12	0.026	0.17	3.225	0.08
	β_{i13}	-0.305	0.14	0.010	0.58	-0.188	0.92
	β_{i23}	-0.279	0.18	-0.005	0.79	0.337	0.84
Maltodextrina DE10: Sílice precipitada (95:05) (z_2)	β_{i0}	2.0926	< 0.01	0.032	< 0.01	54.753	< 0.01
	β_{i1}	0.407	0.06	-0.012	0.52	2.421	0.18
	β_{i2}	-0.038	0.85	0.023	0.22	2.088	0.24
	β_{i3}	-0.549	0.01	0.002	0.90	0.207	0.91
	β_{i12}	-0.267	0.20	-0.013	0.50	-0.271	0.88
	β_{i13}	-0.003	0.99	-0.020	0.28	2.889	0.11
	β_{i23}	0.200	0.33	-0.012	0.51	-0.252	0.89
Goma arábica: Sílice precipitada (95:05) (z_3)	β_{i0}	10.041	< 0.01	0.352	0.47	51.583	0.58
	β_{i1}	0.120	0.56	-0.001	0.97	3.223	0.08
	β_{i2}	0.921	< 0.01	-0.047	0.02	1.953	0.27
	β_{i3}	2.920	< 0.01	0.040	0.04	2.563	0.15
	β_{i12}	0.380	0.07	0.040	0.04	1.4369	0.42
	β_{i13}	-0.194	0.35	-0.025	0.18	-0.429	0.81
	β_{i23}	0.956	< 0.01	-0.021	0.26	1.927	0.28
Tipo de ME			< 0.01		0.21		< 0.01
Ajuste de regresión lineal			< 0.01		0.69		0.05

ME: Material encapsulante, EP: Estimador del parámetro. Los términos cuyo $p < 0.05$ se consideran estadísticamente significativos. x_1 : Temperatura de entrada, x_2 : Temperatura de salida, x_3 : % material encapsulante.

Tabla 5-8. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado para las respuestas de concentración y rendimiento de compuestos bioactivos.

ME	Parámetro	Retención de CT		Retención de CaT		Concentración de CT		Concentración de CaT	
		EP	ρ	EP	P	EP	ρ	EP	P
Maltodextrina DE10 (z_1)	β_{i0}	54.545	< 0.01	30.572	< 0.01	7.567	0.89	714.434	< 0.01
	β_{i1}	3.459	0.02	-2.486	0.17	0.636	0.20	-32.345	0.24
	β_{i2}	6.955	0.01	-1.273	0.02	0.741	0.01	-54.327	0.55
	β_{i3}	12.035	< 0.01	7.183	0.05	-2.926	< 0.01	46.445	< 0.01
	β_{i12}	6.785	0.08	2.529	0.20	0.463	0.02	-29.743	0.23
	β_{i13}	-0.158	0.38	-0.331	0.48	-0.229	0.95	16.196	0.88
	β_{i23}	2.197	0.06	-0.663	0.52	0.500	0.41	-14.782	0.75
Maltodextrina DE10: Sílice precipitada (95:05) (z_2)	β_{i0}	55.347	< 0.01	64.162	< 0.01	7.501	< 0.01	1310.22	< 0.01
	β_{i1}	-0.594	0.31	1.163	0.09	-0.266	0.82	-39.410	0.58
	β_{i2}	0.134	0.32	4.1348	0.25	-0.262	0.96	26.613	0.06
	β_{i3}	-	< 0.01	7.016	< 0.01	-3.163	< 0.01	-199.16	< 0.01
	β_{i12}	1.857	0.31	-2.615	0.05	0.267	0.49	-46.789	0.22
	β_{i13}	0.403	0.47	3.292	0.81	-0.189	0.88	5.575	0.13
	β_{i23}	-1.231	0.93	2.197	0.08	-0.022	0.65	40.816	0.30
Goma arábica: Sílice precipitada (95:05) (z_3)	β_{i0}	48.175	< 0.01	40.767	< 0.01	11.119	0.01	1290.7	0.02
	β_{i1}	7.399	< 0.01	2.906	0.81	0.971	0.01	-5.392	0.17
	β_{i2}	1.318	0.22	1.667	0.77	-0.321	0.62	6.611	0.43
	β_{i3}	-7.068	< 0.01	7.873	< 0.01	-4.707	0.01	-144.08	< 0.01
	β_{i12}	6.960	< 0.01	3.746	0.01	1.121	0.01	69.857	0.08
	β_{i13}	-1.591	0.07	1.436	0.07	-0.480	0.55	42.393	0.50
	β_{i23}	4.074	0.02	0.564	0.07	0.643	0.14	-42.198	0.79
Tipo de ME		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01	
Ajuste de regresión lineal		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01	

ME: Material encapsulante, EP: Estimador del parámetro, CT: Capsaicinoides totales, CaT: Carotenoides totales. Los términos cuyo $p < 0.05$ se consideran estadísticamente significativo. x_1 : Temperatura de entrada, x_2 : Temperatura de salida, x_3 : % material encapsulante.

5.4.1 Rendimiento del proceso de encapsulación de extractos hidroalcohólicos de chile habanero

Para calcular el rendimiento, se tomó en cuenta solo las micropartículas recolectadas en el contenedor ubicado después del ciclón del equipo de secado por aspersión. Aquellas retenidas en el ciclón, cámara de secado y filtro del equipo, fueron descartadas.

El rendimiento del proceso se ve influenciado por la humedad del producto, al tener un polvo más seco y fino, este no se retiene en el recolector y es arrastrado por el gas de secado hacia el filtro. Para el caso de la MD como material encapsulante, a bajas temperaturas de entrada del gas de secado y altas concentraciones de material encapsulante, se observaba una mayor adhesión de las gotas en la cámara del secador, debido a que con el flujo de gas utilizado no fue posible secar las gotas y formar la partícula, lo cual se ve reflejado en el rendimiento total del proceso. Estos resultados han sido reportados de igual manera para el secado por aspersión de polifenoles de myrica (Fang y Bhandari, 2011) y extractos de lippia (Fernandes *et al.*, 2012).

Mediante un análisis de varianza (ANOVA) se evaluó que la adición de sílice precipitada (SP) cuando se utilizó MD como material encapsulante, tuvo efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el rendimiento del proceso debido a que la SP tiene un efecto acarreador, es decir, da una mayor fluidez a la solución de alimentación, lo que reduce la adhesión de las partículas en la cámara de secado (Souza y Oliveira, 2006). La adición de SP mejora el flujo de las partículas durante el proceso de secado, esto debido a que existe una menor cantidad de enlaces de hidrogeno, lo que evita la cohesión entre partículas adyacentes (Muller *et al.*, 2008). Cuando se utilizaron las mezclas de MDSP y GASP como material encapsulante, no se observó efecto significativo de las variables del proceso evaluadas sobre el rendimiento total del proceso (43 - 62%) (Tabla 5-9).

TABLA 5-9. Contenido de humedad, actividad del agua y rendimiento del proceso en microcápsulas de extractos etanólicos de chile habanero obtenidas con secado por aspersión.

Numero de tratamiento	ME	Ten [°C]	Tsal [°C]	% ME	% humedad	a _w	% Rendimiento del proceso
1	Maltodextrina DE10	140	70	80.00	2.00 ^h	0.4 ^{ab}	50.43 ^{ab}
2		140	60	80.00	2.70 ^h	0.33 ^{ab}	30.71 ^b
3		130	70	80.00	2.26 ^h	0.34 ^{ab}	37.59 ^{ab}
4		130	60	80.00	1.48 ^h	0.37 ^{ab}	49.45 ^{ab}
5		140	70	66.67	4.85 ^{efgh}	0.35 ^{ab}	48.77 ^{ab}
6		140	60	66.67	3.63 ^{gh}	0.35 ^b	49.09 ^{ab}
7		130	70	66.67	3.72 ^{fgh}	0.35 ^{ab}	53.86 ^{ab}
8		130	60	66.67	3.87 ^h	0.33 ^{ab}	48.39 ^{ab}
9	Maltodextrina DE10: Sílice precipitada (95:05)	140	70	80.00	2.48 ^h	0.37 ^b	62.40 ^a
10		140	60	80.00	3.53 ^h	0.38 ^b	58.14 ^a
11		130	70	80.00	2.35 ^h	0.39 ^{ab}	51.19 ^{ab}
12		130	60	80.00	1.60 ^h	0.34 ^{ab}	48.11 ^{ab}
13		140	70	66.67	4.37 ^{gh}	0.36 ^{ab}	56.19 ^{ab}
14		140	60	66.67	3.86 ^{efgh}	0.31 ^b	52.58 ^{ab}
15		130	70	66.67	4.06 ^{gh}	0.36 ^{ab}	58.19 ^a
16		130	60	66.67	2.99 ^h	0.28 ^b	51.84 ^{ab}
17	Goma arábica: Sílice precipitada 95:05)	140	70	80.00	15.19 ^a	0.39 ^{ab}	61.74 ^a
18		140	60	80.00	10.59 ^{cd}	0.34 ^{ab}	52.15 ^{ab}
19		130	70	80.00	14.49 ^{ab}	0.26 ^b	54.32 ^{ab}
20		130	60	80.00	11.58 ^{bc}	0.57 ^a	48.38 ^{ab}
21		140	70	66.67	7.74 ^{de}	0.30 ^b	54.66 ^{ab}
22		140	60	66.67	7.13 ^{ef}	0.37 ^{ab}	50.69 ^{ab}
23		130	70	66.67	6.43 ^{efg}	0.27 ^b	43.43 ^{ab}
24		130	60	66.67	7.18 ^{de}	0.30 ^b	47.30 ^{ab}

ME: Material encapsulante, Tsal: temperatura de salida, Ten: temperatura de entrada. Valores que no comparten letra son significativamente diferentes ($p < 0.05$) ($n = 2$).

5.4.2 Contenido de humedad y actividad de agua de las micropartículas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero

El contenido de humedad y la actividad del agua de los tratamientos evaluados se muestran en la Tabla 5-9. Las variables del proceso evaluadas no tienen efecto significativo ($p < 0.05$) sobre la actividad del agua de las micropartículas obtenidas. Los valores obtenidos se encuentran en el rango de 0.21 – 0.43. De igual forma los valores de humedad alcanzados para los distintos agentes encapsulantes son: 1.6 – 4.9% para las micropartículas de MD y MDSP, y de 6.4 – 15.2% para la mezcla de GASP, considerándose

así como productos secos. Resultados similares fueron reportados por Rodríguez-Jimenes *et al.* (2014) para el secado por aspersion de jugo de ajo, donde el producto obtenido con goma arábica tenía los mayores contenidos de humedad.

De igual manera se puede observar que a mayor concentración de material encapsulante (ME) se obtiene un menor porcentaje de humedad en el producto. Para el caso de las micropartículas obtenidas con maltodextrina, a menor temperatura de entrada y salida del gas de secado, no hay efecto de la concentración del ME. Resultados similares han sido observados por diversos autores en el secado por aspersion de extractos de zanahoria negra (Ersus y Yurdagel, 2007), gac (Kha *et al.*, 2010) y ortosifón (Pang *et al.*, 2014).

5.4.3 Retención de los compuestos bioactivos de extractos hidroalcohólicos de chile habanero

Como ya se ha mencionado anteriormente, el extracto de chile habanero contiene dos grupos importantes de fitoquímicos o compuestos bioactivos, capsaicinoides y carotenoides. A continuación se presenta el efecto de las variables del proceso de secado por aspersion en ciclo cerrado sobre la retención de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de chile habanero.

5.4.3.1 Retención de capsaicinoides durante el proceso de encapsulación mediante secado por aspersion

En la Figura 5.14 se presenta el efecto de las variables del proceso de secado por aspersion sobre la retención de capsaicinoides totales (CT). La retención de los CT se ve afectada principalmente por la concentración de material encapsulante. Cuando se utiliza una menor concentración de material encapsulante hay una mayor retención de CT. En la mayoría de reportes encontrados en la literatura, se observa que la adición de material encapsulante, resulta en una mayor retención del compuesto bioactivo, esto debido al efecto protector del ME contra la temperatura o la oxidación, durante el secado por aspersion. Sin embargo, los resultados observados en el presente estudio muestran un efecto contrario. Una posible explicación es que la adición de material encapsulante no tiene un efecto termoprotector sobre los capsaicinoides, lo cual se explica debido a la termoestabilidad de los CT a las temperaturas de operación estudiadas (Topuz *et al.*, 2011).

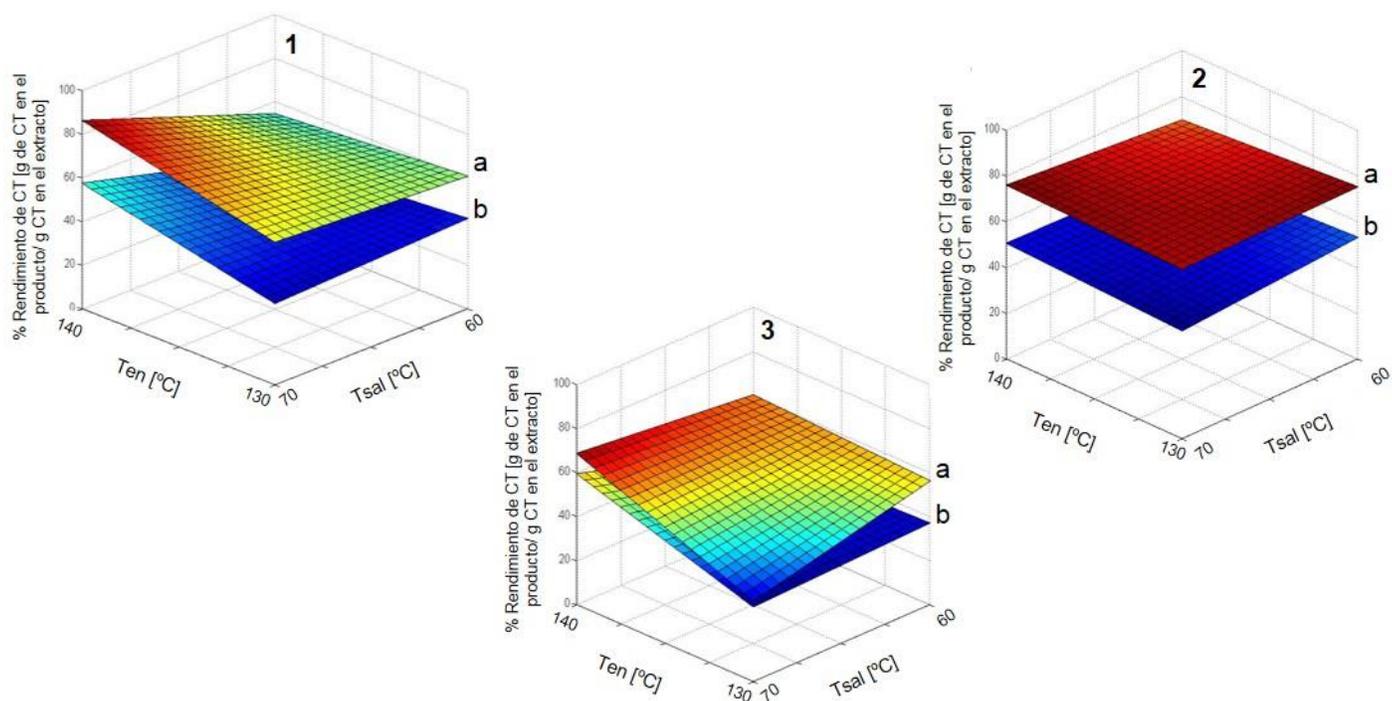


FIGURA 5.14. Retención de capsaicinoides totales durante el secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero, utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes (1) MD, (2) MDSP y (3) GASP.

Esto concuerda con lo reportado con Pang *et al.* (2014) y Piani *et al.* (2015) quienes reportan para la microencapsulación de compuestos fenólicos mediante secado por aspersión, que la adición de material encapsulante (maltodextrina) no representa un incremento en la retención de dichos compuestos. Por lo anterior, el efecto del ME sobre la retención de CT se puede explicar por el rendimiento del proceso, es decir, que al obtener cantidades similares de producto seco empleando distintas concentraciones de ME (Tabla 5-8) cuando se utiliza menor cantidad de ME, se obtiene una mayor concentración de sólidos de extracto en el producto final, por lo tanto una mayor cantidad de CT.

En la Figura 5.15 se presenta el efecto de las variables del proceso de microencapsulación por SACC sobre la concentración de capsaicinoides totales en el producto final. Como se esperaba, a mayor concentración de material encapsulante se observa una menor concentración de CT. Esto es debido a un efecto de dilución de los

compuestos, al contener una menor cantidad de sólidos de chile habanero por gramo de micropartícula.

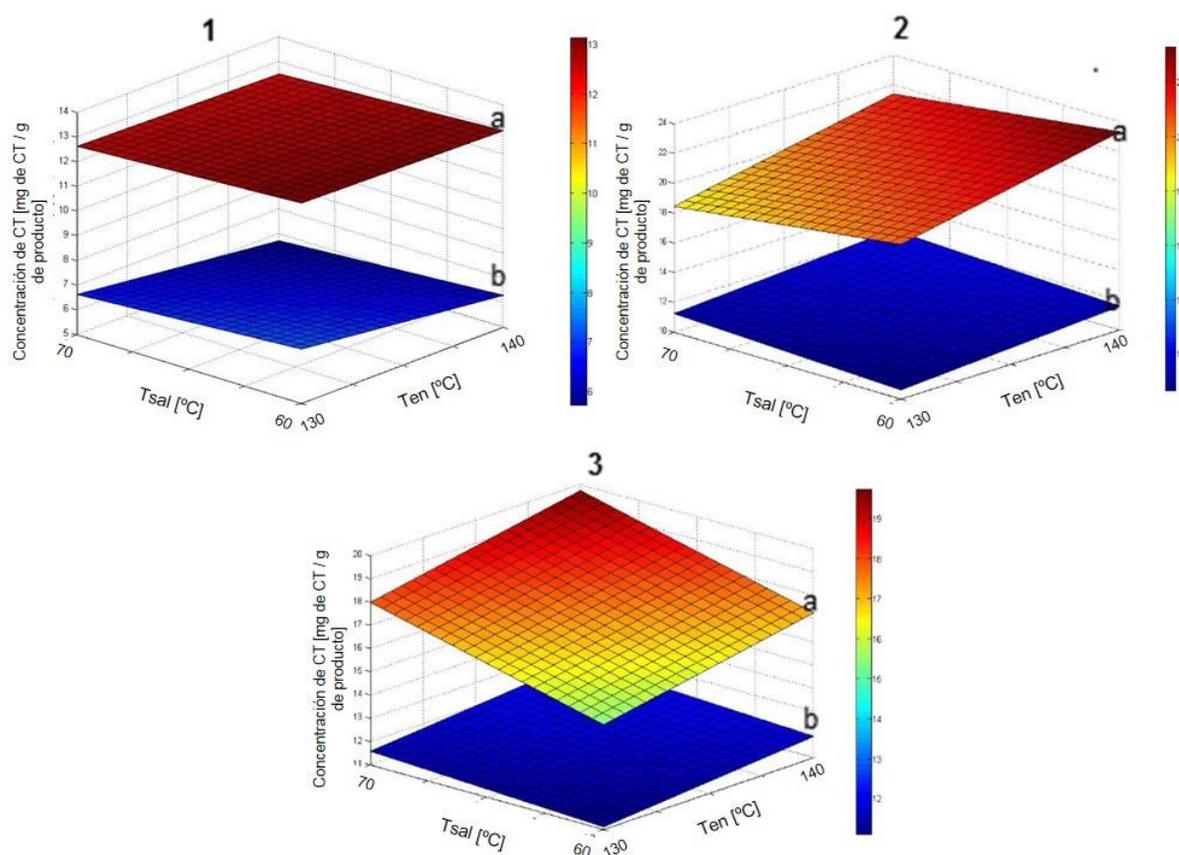


FIGURA 5.15. Efecto de las variables del proceso de secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero, sobre la concentración de capsaicina, utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes (1) MD, (2) MDSP y (3) GASP.

5.4.3.2 Retención de carotenoides durante el proceso de encapsulación por secado por aspersión

El contacto con compuestos ácidos, el tratamiento térmico y la exposición a la luz son la causa principal de la degradación de carotenoides durante el procesamiento y almacenamiento de alimentos, esto debido a la oxidación enzimática o no enzimática. Por ejemplo, la isomeración de los carotenoides de la forma *trans* a los isómeros *cis* promueve la decoloración en los alimentos (Rodríguez-Amaya, 2002).

En la Figura 5.16 se presenta el efecto de las variables del proceso de secado por aspersión sobre la retención de carotenoides totales (CaT). Se puede observar que la retención de CaT se incrementa a mayor concentración de material encapsulante y temperatura de entrada.

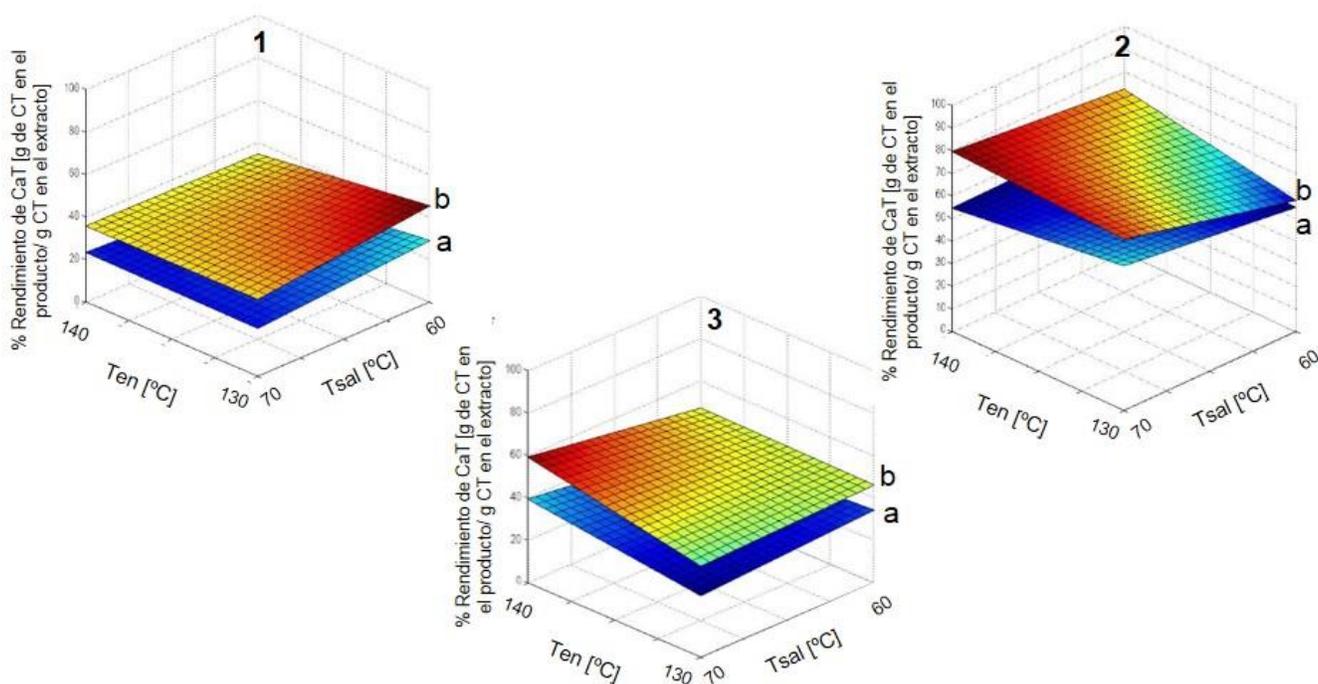


FIGURA 5.16. Retención de carotenoides totales durante el secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero utilizando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes (1) MD, (2) MDSP y (3) GASP.

Movahhed y Mohebbi (2016) evaluaron diferentes caudales de alimentación a diferentes temperaturas de entrada (120, 145 y 170 °C) para el secado por aspersión de jugo de zanahoria y apio, usando MD como material de soporte. Reportan que un aumento de la temperatura de entrada reduce la concentración de carotenoides en el producto obtenido, esto debido a reacciones de oxidación, por lo que reportan una temperatura de entrada óptima de 130 °C. Por el contrario, los resultados presentados por Rascón *et al.* (2011), para el secado por aspersión de oleorresina de paprika (*Capsicum annuum* L.) usando goma arábiga (80%) como material de soporte, mostraron que un aumento en la

temperatura del aire de entrada (Ten: 160 – 200 °C) incrementó en el contenido de carotenoides, siendo la fracción amarilla más estable que la roja.

Esto se puede explicar debido a que a mayor temperatura de entrada del gas de secado y mayor concentración de material encapsulante, se incrementa la velocidad de formación de la película en la superficie de la cápsula, lo que limita la migración del material del núcleo hacia la superficie y protege a los carotenoides de la temperatura del proceso durante el tiempo de residencia en el equipo.

Con respecto a los distintos tipos de materiales encapsulantes utilizados, los mayores rendimientos de CaT (> 50%) se obtuvieron usando MDSP. Un efecto contrario se observa cuando se utiliza MD como material encapsulante (rendimiento < 32%). Se ha reportado que la SP tiene capacidad de absorción de aceites o compuestos hidrofóbicos debido a su alta porosidad (Evonik, 2011), lo que finalmente permitiría la protección en su interior de compuestos lipofílicos como los carotenoides durante el secado por aspersión. Janiszewska-Turak *et al.* (2017) reportaron una mayor retención de carotenoides y mayor estabilidad del jugo de zanahoria seco usando goma arábica como material de soporte en comparación con MD. Sin embargo en el presente estudio, una limitante fue la dispersabilidad de la goma arábica en soluciones hidroalcohólicas, lo cual puede afectar las propiedades de la goma arábica como material encapsulante.

En la Figura 5.17 se presenta el efecto de las variables del proceso de microencapsulación por SACC sobre la concentración de CaT en el producto final. Como se ha observado para la concentración de CT en el producto final, a un mayor contenido de MS se observa una menor concentración de CaT en el producto final, por efecto de la dilución de los compuestos.

A pesar de no alcanzar altos rendimientos en comparación con la mezcla de MDSP, al utilizar GASP se obtienen altas concentraciones de CaT en el producto final, debido a la propiedad de formación de películas de la goma arábica y su afinidad con los carotenoides. No se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en la concentración de CaT en el producto ($\mu\text{g g}^{-1}$) obtenido usando 66.67% de MADSP y GASP como ME, en todas las condiciones evaluadas.

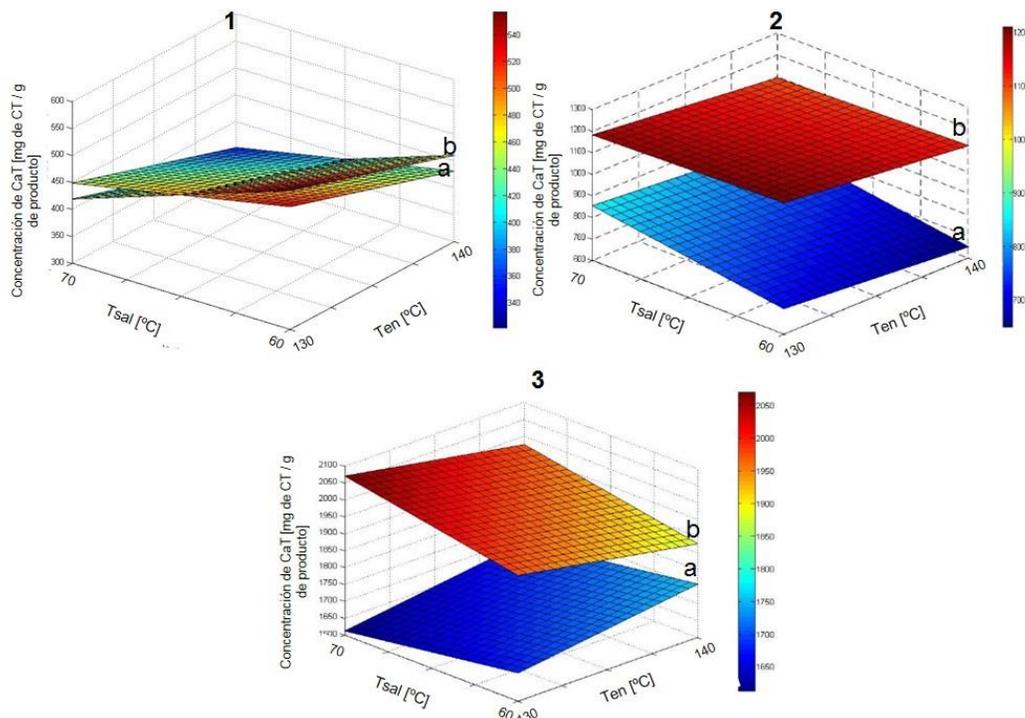


FIGURA 5.17. Efecto de las variables del proceso de secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero sobre la concentración de carotenoides totales empleando dos concentraciones (a, 66.7% y b, 80%) de diferentes materiales encapsulantes (1) MD, (2) MDSP y (3) GASP.

5.4.4 Efecto del secado por aspersión sobre la retención de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de chile habanero

Adicionalmente, se evaluó el secado por aspersión del extracto alcohólico (usando como disolvente etanol absoluto > 99%) de chile habanero, sobre la retención de compuestos bioactivos (CT), contenido de humedad y rendimiento del proceso.

Debido a que no es posible obtener una formulación con los ME utilizados para el SACC de extractos hidroalcohólicos (MD, MDSP y GASP), se usó PVP como ME, el cual ha sido ampliamente utilizado como agente encapsulante cuando se utiliza etanol como disolvente (Corrigan *et al.*, 1985; Corrigan *et al.*, 2002; Guaman-Balcazar *et al.*, 2019).

En la Tabla 5-10 se presentan los estimadores y la significancia de los parámetros del proceso SACC de extractos etanólicos de chile habanero. Se puede observar que las

variables evaluadas (Ten y Tsal) tienen efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el conjunto de respuestas, a excepción de la concentración de CT en el producto obtenido, cuyo contenido se encontró en el rango de 21.71 y 34.48 mg de CT g^{-1} de producto seco obtenido.

TABLA 5-10. Estimadores y significancia de los parámetros del proceso SACC de extractos etanólicos de chile habanero.

Parámetro	Humedad		Rendimiento del proceso		Rendimiento de CT		Concentración de CT	
	EP	p	EP	P	EP	p	EP	p
β_{i0}	1.837	< 0.01	21.406	< 0.01	20.566	<0.01	27.212	< 0.01
β_{i1}	0.343	0.02	-1.094	0.10	-0.981	0.04	0.109	0.92
β_{i2}	0.010	0.92	2.656	0.01	4.231	< 0.01	2.226	0.10
β_{i12}	0.412	0.01	0.781	0.21	-0.407	0.29	-1.509	0.22
Ajuste de regresión lineal		< 0.01		< 0.01		< 0.01		< 0.01

EP: Estimador del parámetro, CT: Capsaicinoides totales (capsaicina + dihidrocapsaicina). Los términos cuyo $p < 0.05$ se consideran estadísticamente significativo. x_1 : Temperatura de entrada, x_2 : Temperatura de salida.

En la Figura 5.18 se presenta el efecto de las variables del proceso de SACC del extracto etanólico seco de chile habanero sobre las respuestas evaluadas. La humedad del producto obtenido se encontró en un rango de 1.84 – 2.88%, por lo que se pueden considerar productos secos. Se puede observar (Figura 5.19a) que la temperatura de entrada tiene un efecto significativo ($p < 0.05$).

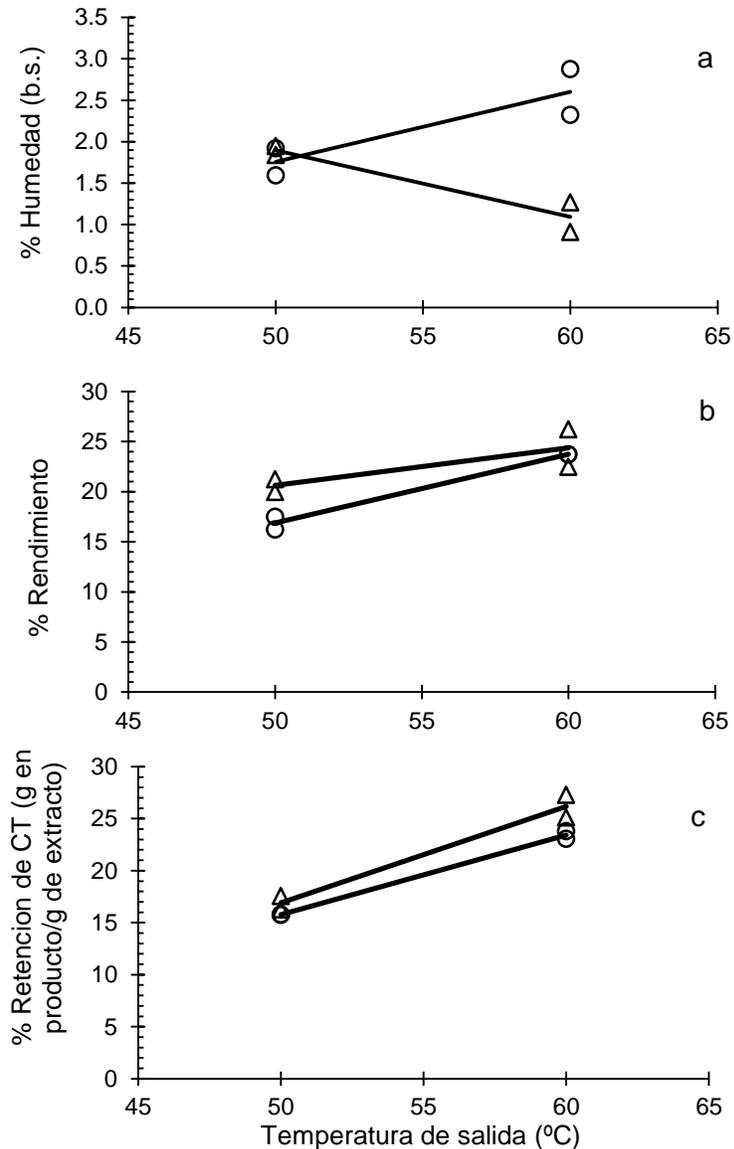


FIGURA 5.18. Efecto de la temperatura de salida del SACC sobre las propiedades del extracto etanólico seco de chile habanero. a) Contenido de humedad, b) rendimiento del proceso, c) retención de CT. Valores experimentales a Ten: 100 °C (○) y 90 °C (△). La línea continua representa los valores simulados.

A mayor Ten y menor Tsal, se obtiene una mayor humedad en el producto final, sin embargo se observa que a menor Ten y mayor Tsal, se alcanzan los menores contenidos de humedad. Esto se puede explicar a que para ajustar la Tsal es necesario regular el caudal de alimentación, lo que genera que para un diferencial de temperatura de 30 °C (Ten: 90 °C, Tsal: 60 °C) se requieran caudales muy bajos, por lo tanto el tiempo de residencia de la gota es mayor, lo que resulta en partículas más secas.

El rendimiento del proceso se alcanzó en valores de 16.3 – 26.3%. Los bajos rendimientos se explican por la adhesión de las partículas al ciclón y al filtro del equipo de secado. Debido a los bajos contenidos de humedad en las partículas obtenidas, el sistema de separación de los sólidos secos y el gas de secado fue ineficiente, es decir, parte del producto seco no logro quedarse en el recipiente recolector y termino en el filtro del sistema. Se puede observar en la Figura 5.18b que a menor T_{sal} , menor es el rendimiento del proceso. Esto puede ser debido a la pérdida de calor en el sistema y el uso de EtOH como disolvente, que hizo necesario utilizar altos caudales de alimentación, lo que generó incrustaciones del producto en la entrada al ciclón del equipo.

En la Figura 5.18c se observa la retención de CT durante el proceso de SACC del extracto etanólico de chile habanero. La retención de CT tiene un comportamiento similar al del rendimiento del proceso. Como ya se ha mencionado en la sección 5.4.3.1, los CT son termoestables en la región evaluada, por lo tanto, la retención de los mismos depende principalmente de la cantidad de producto recuperado (rendimiento del proceso).

Dado que para este proceso se parte de un extracto con una composición mayor de CT y menor de sólidos extraíbles (Tabla 5-4), debido al proceso de extracción utilizado (Sección 5.3.1), no es posible comparar el producto obtenido mediante esta metodología con aquellos obtenidos con extractos hidroalcohólicos. Sin embargo, es posible comparar estos resultados con aquellos obtenidos por el método SAS a partir de extractos etanólicos de chile habanero.

5.4.5 Representación dinámica del secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos hidroalcohólicos de chile habanero

El modelo propuesto por Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) se resolvió tomando como valores iniciales de las variables de estado los correspondientes al conjunto experimental desarrollado en el presente trabajo. El secador por aspersión en ciclo cerrado se hizo funcionar hasta que se alcanzó el estado estacionario. En total se desarrollaron experimentalmente 24 conjuntos de dinámicas de secado por duplicado bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 5-11.

TABLA 5-11. Variables de estado para el funcionamiento del secador por aspersión en ciclo cerrado.

Numero de tratamiento	$X_{w\beta 0}$ (kg kg ⁻¹)	$X_{e\beta 0}$ (kg kg ⁻¹)	G_{β} (kg kg ⁻¹)	Ten (°C)	Tsal (°C)
1	8.52	3.84	1.21E-05	140	70
2	8.52	3.84	1.57E-05	140	60
3	5.85	6.41	3.75E-06	130	70
4	5.85	6.41	7.31E-06	130	60
5	8.52	3.84	1.69E-05	140	70
6	8.52	3.84	2.14E-05	140	60
7	5.85	6.41	7.61E-06	130	70
8	5.85	6.41	1.25E-05	130	60
9	8.52	3.84	8.23E-06	140	70
10	8.52	3.84	9.84E-06	140	60
11	5.85	6.41	4.50E-06	130	70
12	5.85	6.41	7.14E-06	130	60
13	8.52	3.84	1.77E-05	140	70
14	8.52	3.84	3.07E-05	140	60
15	5.85	6.41	8.56E-06	130	70
16	5.85	6.41	1.50E-05	130	60
17	8.04	5.65	1.10E-05	140	70
18	8.04	5.65	1.60E-05	140	60
19	8.04	5.65	6.69E-06	130	70
20	8.04	5.65	1.36E-05	130	60
21	13.40	9.41	4.97E-06	140	70
22	13.40	9.41	9.29E-06	140	60
23	13.40	9.41	4.49E-06	130	70
24	13.40	9.41	7.45E-06	130	60

$X_{w\beta 0}$: contenido de humedad del producto, $X_{e\beta 0}$: contenido de humedad del nitrógeno de secado, G_{β} : caudal de la alimentación, Ten: temperatura de entrada, Tsal: temperatura de salida.

Otro parámetro reportado por Aguirre-Alonso *et al.*, (2019) es el valor del flujo másico del N₂ en el sistema SACC, $G_{\gamma} = 0.0135 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Debido a que las trayectorias de las gotas no se conocen, se estimó el valor de \mathcal{E} para cada material encapsulante, el cual representa la fracción volumétrica de la fase dispersa. La Figura 5.19 muestra la dinámica experimental

y simulada del secado por aspersión en función de la temperatura de salida de la fase continua con $\varepsilon = 0.99$.

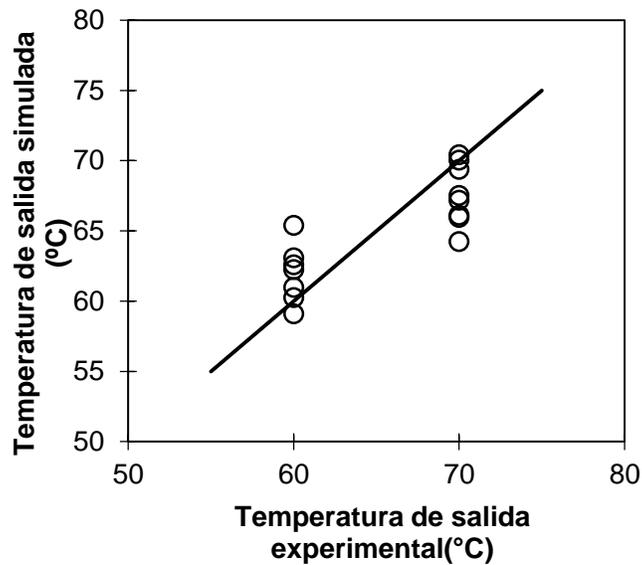


FIGURA 5.19. Temperatura de salida del gas de secado experimental y simulada ($\varepsilon = 0.99$). La línea continua representa el ajuste entre los valores.

En la Figura 5.20 se presentan los valores simulados de la humedad de la fase discontinua y los valores obtenidos experimentalmente. Se pueden observar algunas desviaciones de la dinámica de simulación con respecto al experimental, tanto en la Figura 5.19 y 5.20. Esto puede ser debido a que la simulación de la dinámica de secado esta en función del caudal de alimentación (Tabla 5-11) y este es particular para cada dinámica de secado. El modelo descrito por Aguirre-Alonso *et al.* (2019) se resolvió de modo más simplificado, es decir manteniendo constantes todas las propiedades durante el proceso, sin embargo, muchas de las propiedades como la transferencia de calor externa, la difusividad interna de la humedad de la fase dispersa, el radio de las gotas y la fracción de

volumen de la fase continua (ϵ) pueden variar durante el proceso de secado por aspersión (Palencia *et al.*, 2002).

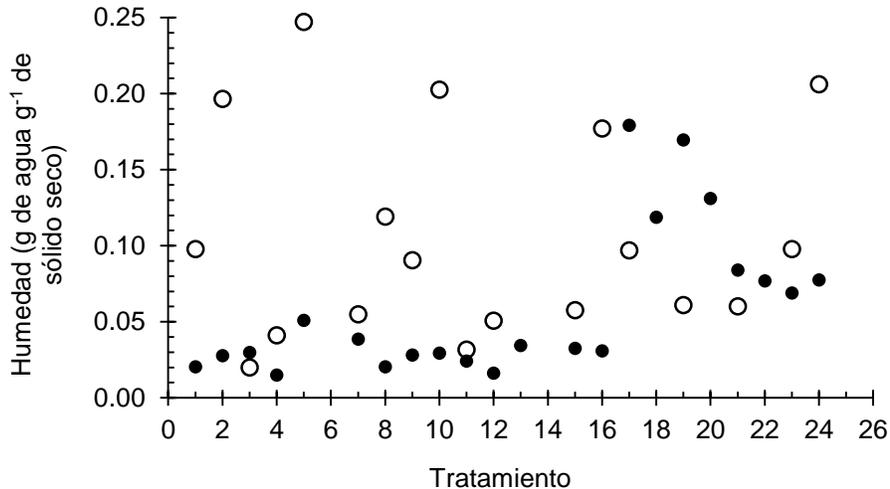


FIGURA 5.20. Valores experimentales (○) y simulados (•) de la humedad de extractos secos de chile habanero.

5.4.5.1 Consumo de energía durante el secado por aspersión con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero

Resuelto el modelo descrito por Aguirre-Alonso *et al.* (2019) empleando como variables de inicio las reportadas en la Tabla 5-10, se determinó el consumo de energía por kg de extracto seco obtenido (kW h kg⁻¹). En la Figura 5.22 se representa el consumo de energía total del proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado, es decir, acoplado una bomba de calor al secador por aspersión.

El consumo de energía total de los tratamientos evaluados está en un rango de 7.8 a 190.2 kW h por kg de extracto seco obtenido. Un criterio de selección importante es el rendimiento del proceso, por lo cual se descartaron los tratamientos donde el rendimiento fuera menor al 50% (tratamientos: 2, 3, 5, 6, 8, 20, 23, 24). Dado que el objetivo principal de la encapsulación es la retención de los compuestos bioactivos, se seleccionaron los tratamientos con un rendimiento de CB > 50%: tratamientos, 4, 9, 12-17. Teniendo como criterio la mayor concentración de CB y el menor consumo de ME, se puede determinar que con el tratamiento 13 se alcanza una mayor retención de CB (74.6% de CT y 54.6 de CaT),

con una concentración de 10.6 mg de CT g⁻¹ de extracto seco y un rendimiento de proceso del 56.2%, con un consumo de energía de 30.61 kWh por kg de extracto seco obtenido.

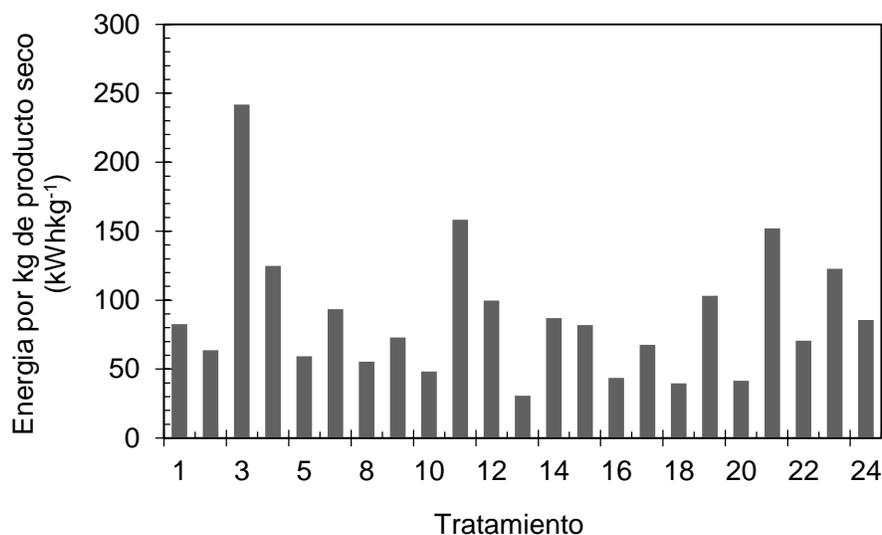


FIGURA 5.21. Consumo de energía durante el secado por aspersion de extractos etanolicos de chile habanero.

En términos comerciales, es importante garantizar la estabilidad y funcionalidad de las micropartículas obtenidas durante el almacenamiento. En este contexto, se evaluó el cambio en la concentración de capsaicinoides y carotenoides durante el almacenamiento a diferentes condiciones de humedad relativa (% HR: 25, 50 y 75%) y temperatura (T: 25 y 50 °C). Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente sección.

5.5 Estabilidad durante el almacenamiento de las micropartículas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero

En la Tabla 5-12 se presentan los coeficientes de regresión y su significancia para cada variable de respuesta evaluada durante la estabilidad de microcápsulas de extractos de chile habanero. Las variables evaluadas tuvieron un efecto significativo ($p < 0.05$) sobre la concentración de CB, a excepción de la temperatura de almacenamiento.

TABLA 5-12. Coeficientes de regresión para cada variable de respuesta evaluada durante la estabilidad de microcápsulas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero.

ME	Parámetro	Retención de CT		Retención de CaT	
		EP	ρ	EP	ρ
Maltodextrina DE10 (z_1)	β_{i0}	61.41	0.01	68.15	0.52
	β_{i1}	-33.84	< 0.01	-24.20	< 0.01
	β_{i2}	-3.18	0.02	-1.57	0.17
	β_{i3}	-30.05	< 0.01	-26.01	< 0.01
	β_{i12}	-1.55	0.20	-1.68	0.11
	β_{i13}	-28.87	< 0.01	-24.64	< 0.01
	β_{i23}	-1.80	0.31	-1.96	0.20
Maltodextrina DE10: Sílice precipitada (95:05) (z_2)	β_{i0}	68.74	< 0.01	68.93	< 0.01
	β_{i1}	-27.62	< 0.01	-25.78	< 0.01
	β_{i2}	0.25	0.85	-1.12	0.32
	β_{i3}	-28.27	< 0.01	-27.17	< 0.01
	β_{i12}	0.97	0.42	-0.51	0.63
	β_{i13}	-25.31	< 0.01	-24.46	< 0.01
	β_{i23}	0.38	0.83	-0.80	0.60
Goma arábica: Sílice precipitada (95:05) (z_3)	β_{i0}	67.89	0.29	70.33	0.44
	β_{i1}	-28.28	< 0.01	-26.07	< 0.01
	β_{i2}	0.89	0.50	-2.50	0.03
	β_{i3}	-28.66	< 0.01	-23.77	< 0.01
	β_{i12}	1.15	0.34	-3.17	< 0.01
	β_{i13}	-26.89	< 0.01	-25.73	< 0.01
	β_{i23}	-1.20	0.50	-2.21	0.15
Tipo de ME		< 0.03		< 0.71	
Ajuste de regresión lineal		< 0.01		< 0.01	

ME: Material encapsulante, EP: Estimador del parámetro, CT: Capsaicinoides totales (capsaicina + dihidrocapsaicina), CaT: Carotenoides totales (capsantina + zeaxantina + β -caroteno). Los términos cuyo $\rho < 0.05$ se consideran estadísticamente significativo.

No se observaron cambios significativos en la concentración de CB a 25% HR, sin embargo, esta disminuyó cuando las partículas se almacenaron a 50% y 75% de HR a ambas temperaturas. Esto puede explicarse por el colapso de la partícula, lo que expone a los compuestos bioactivos a la oxidación. El fenómeno de colapso da lugar al cambio en la estructura del producto debido a la migración de solutos hacia la superficie de las partículas generando desde agregados de tamaño reducido, los cuales pueden romperse fácilmente, hasta complejos muy fuertes que necesitan acción mecánica para ser dispersados (Mosquera *et al.*, 2010). La estabilidad de la partícula es un atributo que es esencial para garantizar una baja permeabilidad al gas, una mejor protección y retención de los compuestos bioactivos (Rascón *et al.*, 2015). A partir del 50% de HR, la estructura original de la micropartícula se pierde completamente debido a la disolución del material de la pared, lo que conduce a la licuefacción de las partículas (Figura 5.22).

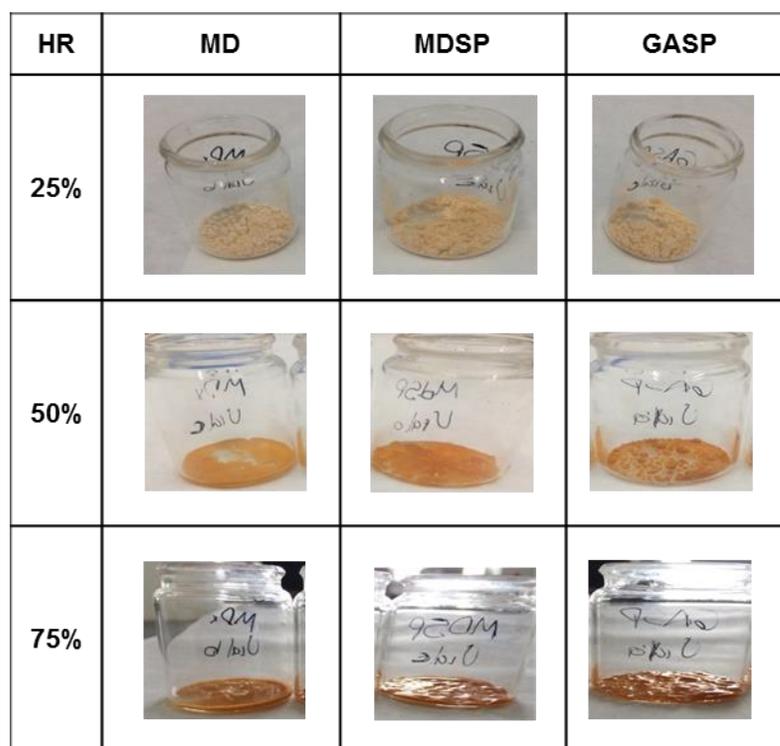


Figura 5.22. Micropartículas de extractos de chile habanero obtenidas mediante secado por aspersión en ciclo cerrado almacenadas a 25 °C y diferentes humedades relativas (HR). MD: maltodextrina DE-10; MDSP: maltodextrina:sílice precipitada 95:5; GASP: goma arábica:sílice precipitada 95:5 .

Por lo tanto, se puede suponer que un mecanismo de movilidad de agua incrementa a una a_w por encima de 0.515, con el agua actuando como un plastificante de la matriz de

la pared de carbohidratos que conduce al flujo viscoso, y un colapso de la estructura final (Chuy y Labuza, 1994). El efecto prooxidante del agua es debido al aumento de la movilidad de los reactivos. (Bonilla *et al.*, 2010; Leung, 1987). De los grupos de compuestos bioactivos importantes estudiados, la capsaicina y la capsantina son los compuestos mayoritarios en los capsaicinoides y carotenoides respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos se evaluó la cinética de degradación de la capsaicina y capsantina (Figuras 5.22 y 5.23). Los valores se ajustaron a la siguiente ecuación (ecuación 5.10).

$$\ln \frac{[CB]}{[CB]_0} = -k \cdot t \quad (5.10)$$

Donde $[CB]$ es la concentración del compuesto bioactivo (capsaicina o capsantina) a un tiempo dado, $[CB]_0$ es la concentración del compuesto bioactivo al inicio del almacenamiento, k es la constante cinética de primer orden y t es el tiempo en días.

Se observó que a mayor %HR hay una mayor degradación de los CB (41.57 – 45.89%, para capsantina y 39.08 – 53.75% para capsaicina). Se asume que las moléculas de agua se unen a sitios hidrófilos específicos cuando los valores de actividad del agua son bajos (25% HR), pero a valores de actividad del agua más altos la adsorción del agua se acompaña de cambios de conformación y de hinchazón de la partícula (aglomeración). La degradación de los compuestos bioactivos está estrechamente relacionada con las interacciones entre la humedad y el material encapsulante. (Rascón *et al.*, 2015; Bonilla *et al.*, 2010).

Con base a los resultados obtenidos, se propone que las mejores condiciones de almacenamiento para todos los materiales encapsulantes evaluados son, 25% de HR y 25 °C, conservando así las propiedades físicas de las micropartículas, además de la retención de los CB principales (capsaicina y capsantina), alcanzando un tiempo medio de vida de 119 – 150 días y 127 – 196 días, respectivamente. Cabe resaltar que en los experimentos realizados, las muestras se almacenaron sin ningún empaque, por lo que resultaría de interés evaluar el efecto de un material de empaque y las condiciones de almacenamiento sobre la estabilidad de las micropartículas.

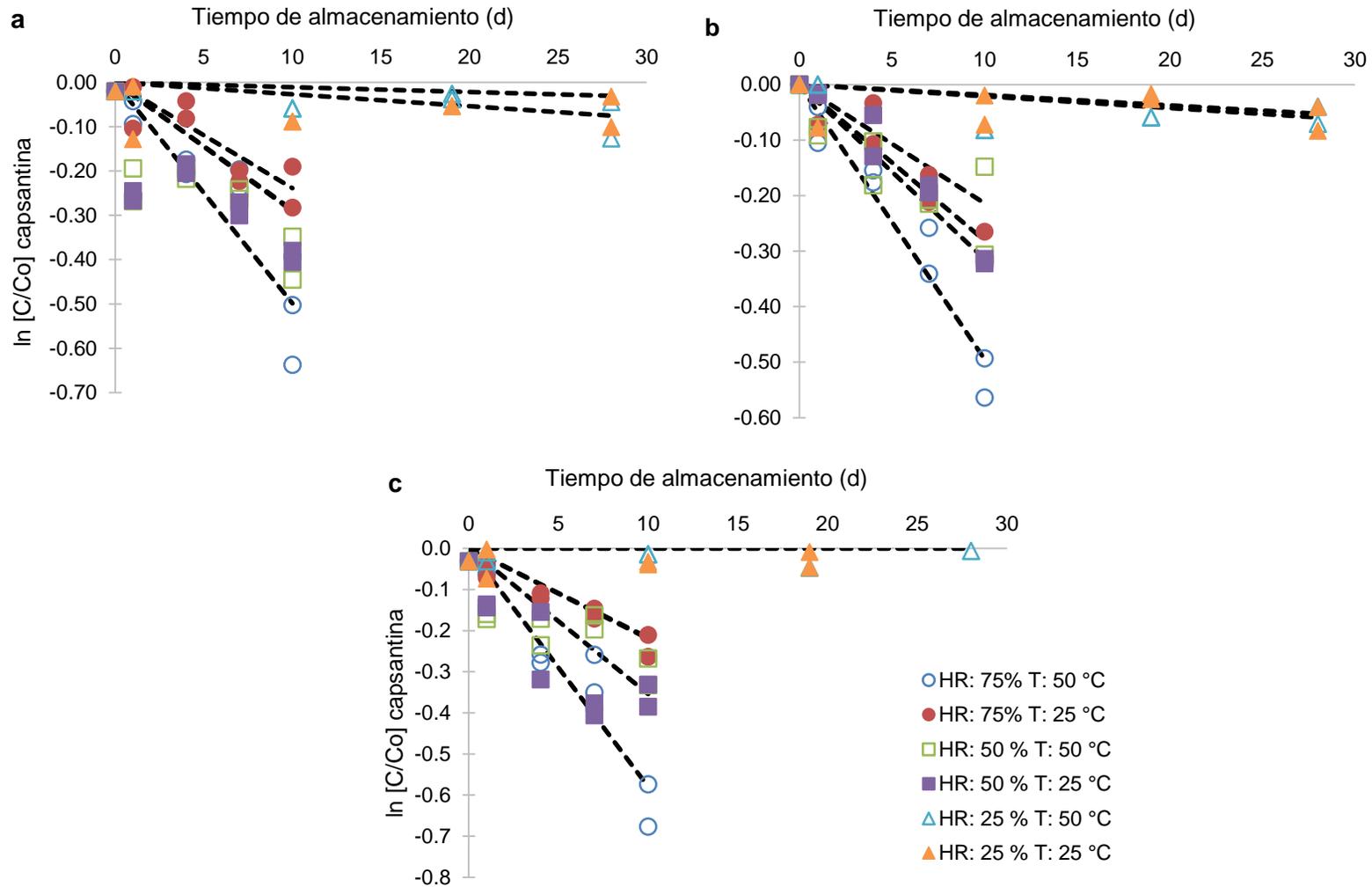


FIGURA 5.23. Cinética de degradación de capsantina durante el almacenamiento de micropartículas de extractos de chile habanero usando diferentes materiales encapsulantes: MD (a), MDSP (b) y GASP (c).

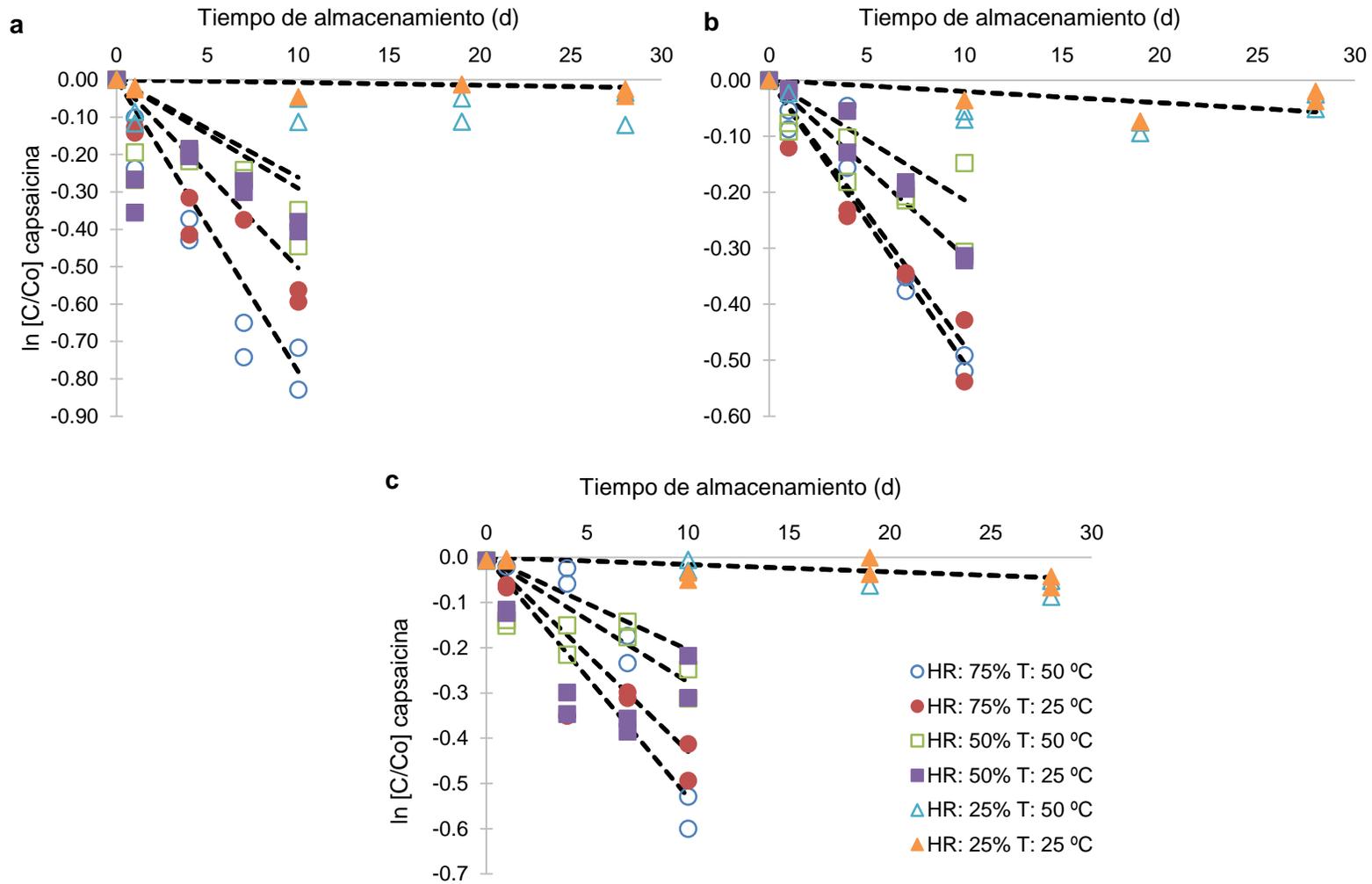


FIGURA 5.24. Cinética de degradación de capsaicina durante el almacenamiento de micropartículas de extractos de chile habanero usando diferentes materiales encapsulantes: MD (a), MDSP (b) y GASP (c).

El secado por aspersión en ciclo cerrado es una alternativa prometedora para la encapsulación de compuestos bioactivos de extractos etanólicos de chile habanero, principalmente debido a las ventajas que presenta el proceso, tales como la incorporación de gases inertes en recirculación. Esto permite que se usen soluciones orgánicas como alimentación, sin riesgo de explosión y degradación de los compuestos bioactivos por reacciones de oxidación. La mayoría de reportes en la literatura se basan en la precipitación/encapsulación de compuestos puros. Recientemente se ha evaluado la encapsulación de extractos vegetales mediante precipitación en CO₂-SC como antidisolvente (Santos, 2011, Chinnarasu *et al.*, 2015, Guamán-Balcázar *et al.*, 2019). Aunque existen antecedentes de encapsulación de capsaicinoides (Aguiar A. *et al.*, 2014), no existen reportes que evalúen extractos alcohólicos del chile habanero.

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos de la precipitación de extractos etanólicos de chile habanero en CO₂-SC, y el efecto de las variables de operación sobre la retención de los compuestos bioactivos y morfología de la micropartícula.

5.6 Efecto de las variables de operación de la precipitación de extractos etanólicos de chile habanero sobre la retención de compuestos bioactivos

Para desarrollar el proceso de encapsulación con CO₂-SC como antidisolvente, es necesario considerar las condiciones del antidisolvente (presión, temperatura y caudal), así como la formulación de la alimentación, para lo cual se debe considerar: el disolvente debe ser miscible con el antidisolvente y los solutos deben ser solubles en el disolvente pero no deben ser solubles en el antidisolvente. Para el caso del material encapsulante, la mayoría de polímeros son insolubles en CO₂-SC aun a altas presiones. En todos los tratamientos evaluados, se realizó el siguiente procedimiento: se fijaron las condiciones de operación, se programó la temperatura y presión del sistema, y se alimentó CO₂ al reactor a un flujo constante. Una vez alcanzadas las condiciones de operación (presión y temperatura), se bombeó etanol para alcanzar un régimen permanente a un caudal constante. Posteriormente se bombeó la solución de alimentación y una vez alimentado un volumen definido, se dejaba el equipo durante una hora (tiempo de lavado) fluyendo CO₂-SC con la finalidad de remover el disolvente de los sólidos precipitados.

5.6.1 Diseño de un sistema SAS

Para realizar el proceso de precipitación es necesario poner en contacto una solución con los sólidos de interés y el CO₂-SC, el cual funge como antidisolvente, para lo cual fue necesario realizar modificaciones al sistema de extracción por fluidos supercríticos SEPAREX 500. Se diseñaron y adquirieron aditamentos de acero inoxidable (SS-316). En la Figura 5.24 se presentan las modificaciones realizadas. Se diseñó una tapa para la celda de extracción, a la cual se le acopló una boquilla (Nozzle, 0.008" x 1/8" NPTF; Waters S.A. de C.V. México) para realizar la aspersion del extracto en la cámara de precipitación (Figura 5.24a). Adicionalmente, se acopló un tubo coaxial de 1/8 de pulgada (cédula 40) para introducir el extracto a la cámara de extracción (Figura 5.24b). Para introducir el extracto y el CO₂-SC en co-corriente, se colocó un copleé tipo "T" a la tapa de la cámara de extracción (Figura 5.24c).

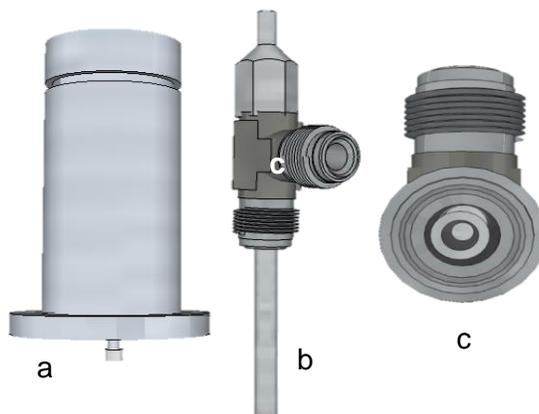


FIGURA 5.25. Aditamentos acoplados al sistema de extracción supercrítico SEPAREX 500. a) Tobera acoplada a la tapa de la cámara de extracción, b) tubo coaxial para la administración del extracto, c) copleé tipo "T" para la introducción del extracto y antidisolvente a la cámara de extracción.

Para la obtención de micropartículas con el método SAS, se utilizó inicialmente el extracto hidroalcohólico obtenido por EMCC, sin embargo, en la mayoría de experimentos propuestos no fue posible precipitar los sólidos del extracto, principalmente debido a la presencia de una fase líquida en el filtro de recuperación del producto (Figura 5.25c). Adicionalmente se evaluó la adición de polietilenglicol (PEG) como material encapsulante. De igual forma se observó que el proceso se interrumpía debido al taponamiento del filtro de recuperación de los sólidos precipitados, lo que impedía el libre flujo del antidisolvente, ocasionando un incremento en la presión del sistema, lo cual hizo inviable el proceso. A pesar

de existir reportes donde presentan la precipitación de sólidos de soluciones disolvente orgánico-agua, estos autores se limitan a reportar que la ineficiencia del proceso es debido a la baja solubilidad del CO_2 en la mezcla. Con base a lo observado, se puede inferir que los reportes encontrados en literatura (Tom *et al.*, 1993; Reverchon, 1999) plantean el uso de las mezclas agua-disolvente orgánico con solutos puros, por lo cual la precipitación está asegurada bajo ciertas regiones, donde el CO_2 -SC disuelve el agua y anti-solubiliza los solutos presentes. En el caso particular de los extractos hidroalcohólicos de chile habanero, el agua como disolvente solubiliza compuestos indeseables de alta polaridad (azúcares o compuestos glucosidados), los cuales, debido a su peso molecular tienden a formar un tapón en el filtro del equipo, lo que imposibilita el paso de la mezcla solvente-antisolvente, reteniendo una fase líquida en el fondo de la celda de precipitación (Figura 5.25c).



FIGURA 5.26. Sistema de precipitación en fluidos supercríticos Thar Technologies 200. a) celda de precipitación, b) canastilla, c) filtro de separación.

Debido a lo comentado anteriormente, se decidió optar por un extracto alcohólico de chile habanero, el cual es descrito en la sección 5.3.2 Como material encapsulante se empleó polivinilpirrolidona (PVP), el cual es un polímero ampliamente usado en la fabricación de fármacos, principalmente por su alta solubilidad en etanol.

En la Tabla 5-13 se presentan las condiciones experimentales evaluadas, así como el contenido de CT y el tamaño medio de las partículas obtenidas. Se puede observar que la presión tiene un efecto significativo sobre la factibilidad del proceso de precipitación. En todos los experimentos realizados a una presión de 80 bar no fue posible precipitar los sólidos presentes. Una explicación sería la cercanía del antisolvente del punto crítico (73.8 bar), lo cual puede implicar que en esa región el CO₂ no es lo suficientemente soluble en la mezcla de alimentación, y requiera un mayor tiempo de contacto para remover la fase líquida del producto precipitado. Se puede concluir que las presiones cercanas o subcríticas no son adecuadas para lograr la precipitación (Uzun *et al.*, 2011). En las regiones comprendidas entre 120 - 160 bar, 35 - 55 °C, agregando PVP como material de encapsulación, se logró un exitoso proceso SAS.

TABLA 5-13. Condiciones experimentales del proceso de encapsulación por SAS de extractos etanólicos de chile habanero.

Tratamiento	Presión (bar)	Temperatura (°C)	% PVP	% Rendimiento	mg CT g ⁻¹ de producto	d50 (µm)
1	120	55	50.0	4.1	3.7	390.0
2	120	45	66.7	16.3	98.2	17.6
3	160	45	75.0	5.2	83.3	31.0
4	120	45	66.7	16.7	106.8	16.3
5	80	45	75.0	--	--	--
6	160	45	50.0	3.5	0.9	170.0
7	120	35	50.0	5.2	9.6	55.6
8	120	45	75.0	3.9	104.0	2.1
9	80	45	50.0	--	--	--
10	80	55	66.7	--	--	--
11	160	35	66.7	17.6	35.6	22.1
12	160	55	66.7	16.0	31.6	10.8
13	120	35	75.0	1.5	56.8	4.6
14	120	45	66.7	18.4	98.9	17.9
15	80	35	66.7	--	--	--

CT: Capsaicinoides totales (capsaicina + dihidrocapsaicina). -- Precipitación no lograda.

5.6.2 Caracterización de las micropartículas de extractos etanólicos de chile habanero

Las micropartículas obtenidas mediante el proceso de precipitación en CO₂-SC como antidisolvente fueron caracterizadas en el contenido de los compuestos bioactivos mayoritarios (capsaicinoides totales) y distribución y tamaño de partícula. Los datos obtenidos se presentan a continuación.

5.6.2.1 Distribución y tamaño de partícula de las micropartículas

El control del tamaño de las partículas es una característica importante en situaciones en las que un medicamento se administra a través de la piel, por ejemplo, en la provisión de analgésicos y vasodilatadores, como los parches de capsaicina, utilizados como un medio para tratar y acelerar la curación de esguinces y daños musculares (Janiszewska *et al.*, 2017). La velocidad de disolución de dichos materiales aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula, lo que corresponde a una mayor área superficial. Adicionalmente, la encapsulación con polímeros conduce a una mejora en la biodisponibilidad o la cinética de absorción (Fernández-Ponce., 2015). La distribución del tamaño de las micropartículas obtenidas es una característica importante ya que generalmente se buscan procesos que permitan obtener una distribución normal del tamaño de la partícula (Wang *et al.*, 2006). En la Figura 5.26 se presenta el efecto de las variables del proceso sobre el tamaño medio de la partícula obtenida.

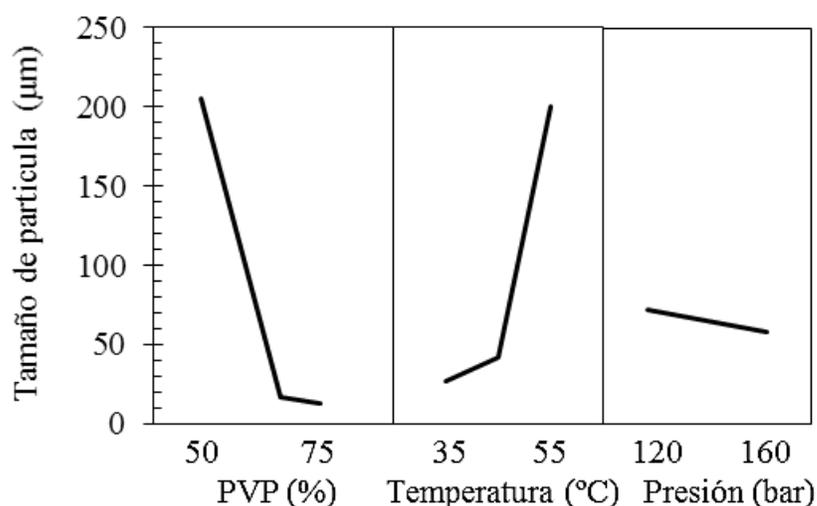


FIGURA 5.27. Efecto de las variables del proceso sobre el tamaño medio de la partícula (d50).

Como se puede observar en la Figura 5.26 a mayor concentración de material encapsulante se alcanza un menor tamaño de partícula. Cuando se utiliza un 50% de PVP con respecto al total de sólido de la alimentación, se observan partículas de mayor tamaño debido principalmente a fenómenos de aglomeración (T 7, Figura 5.27).

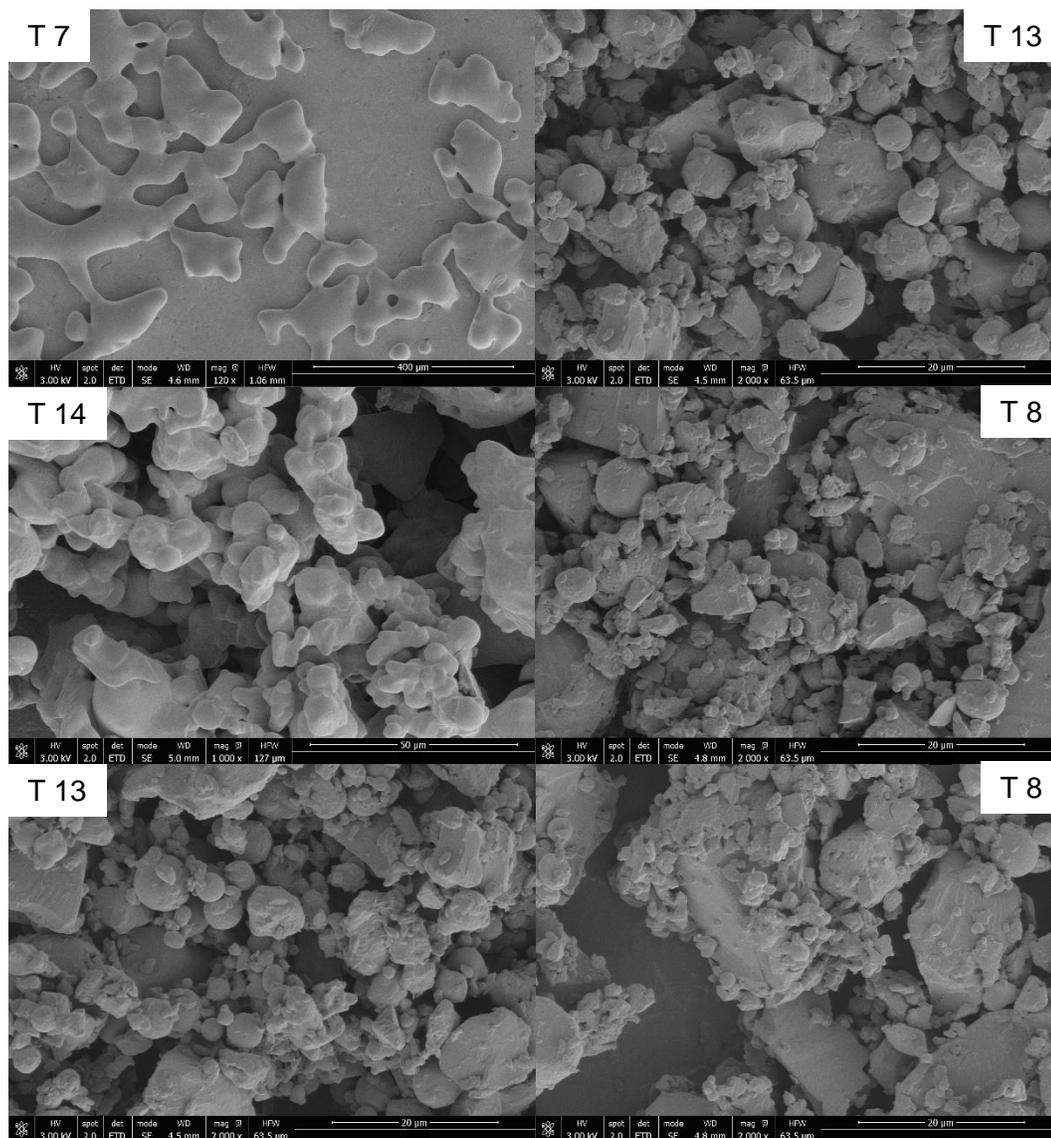


FIGURA 5.28. Micrografías de los micropartículas de extractos de chile habanero obtenidas mediante precipitación en CO_2 SC usando PVP como material encapsulante, a diferentes condiciones de operación. T: tratamientos de la Tabla 5.13.

El fenómeno de aglomeración en el proceso SAS puede deberse principalmente a dos mecanismos, el primero se puede definir como una aglomeración física y se caracteriza por una interacción partícula-partícula, por ejemplo, por impacto durante el proceso de precipitación. Un segundo mecanismo es de naturaleza química, en este caso, las partículas pueden interactuar con el disolvente líquido y el resultado es la fusión de partículas en grupos en los que la partícula única ya no tiene una identidad distinta (Winters *et al.* 1996; Reverchon, 1999). Dada la composición y naturaleza del extracto de chile habanero, cuando se utiliza una relación del 50% de PVP, no es posible encapsular los sólidos presentes en el extracto, por lo cual tienden a aglomerarse formando partículas de mayor tamaño (Figura 5.28).

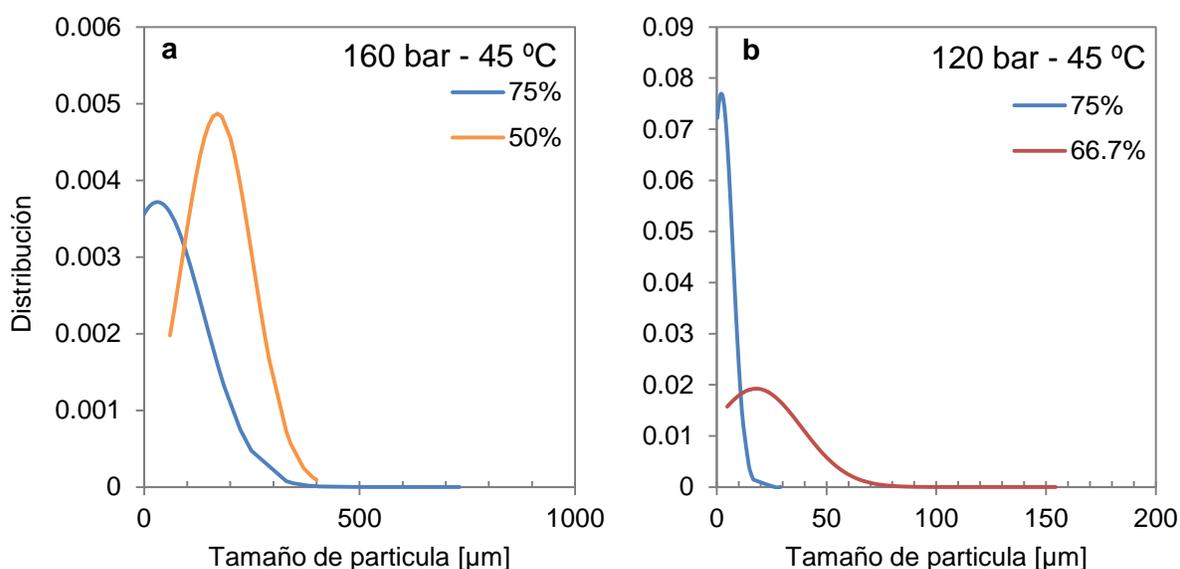


FIGURA 5.29. Distribución del tamaño de partícula de las micropartículas obtenidas con el proceso de encapsulación SAS.

El comportamiento coalescente de la precipitación de extractos de chile habanero se podría explicar debido a la composición y naturaleza de los sólidos presentes en extracto. La oleorresina de *Capsicum* es un extracto de naturaleza aceitosa con un contenido de aceites esenciales y compuestos de bajo peso molecular (Pérez-Galván 2006), cuando se usó el 50% de PVP, no fue posible encapsular los sólidos presentes en el extracto por lo que tienden a formar aglomerados.

La temperatura es otro parámetro clave para una precipitación exitosa con el proceso SAS (Martín *et al.*, 2004). Los resultados obtenidos muestran que un aumento a la temperatura aumentó el tamaño de partícula (Figura 5.26). Cuando la temperatura aumenta, se incrementa la solubilidad del soluto en etanol, por lo tanto, la capacidad de solvatación de CO₂-SC se reduce, disminuyendo la sobresaturación y produciendo partículas más grandes (Prosapio *et al.*, 2015). Bajo las condiciones de 120 bar de presión, 45 °C de temperatura del CO₂-SC y 66.7% de concentración del material encapsulante, se obtiene un tamaño medio (d₅₀) de 17.2 ± 0.9 µm.

5.6.2.2 Retención de capsaicinoides durante el proceso de precipitación de extractos etanólicos de chile habanero en CO₂-SC como antidisolvente

Como se puede observar en la Figura 5.29, cuando incrementa la concentración de PVP en la formulación, se alcanza una mayor concentración de CT en la partícula obtenida. La temperatura del proceso tiene un óptimo de 45 °C en la región evaluada. Esto se puede explicar debido a que la solubilidad de los CT en la fase supercrítica aumenta cuando incrementa la temperatura a 55 °C (Aguiar *et al.*, 2014).

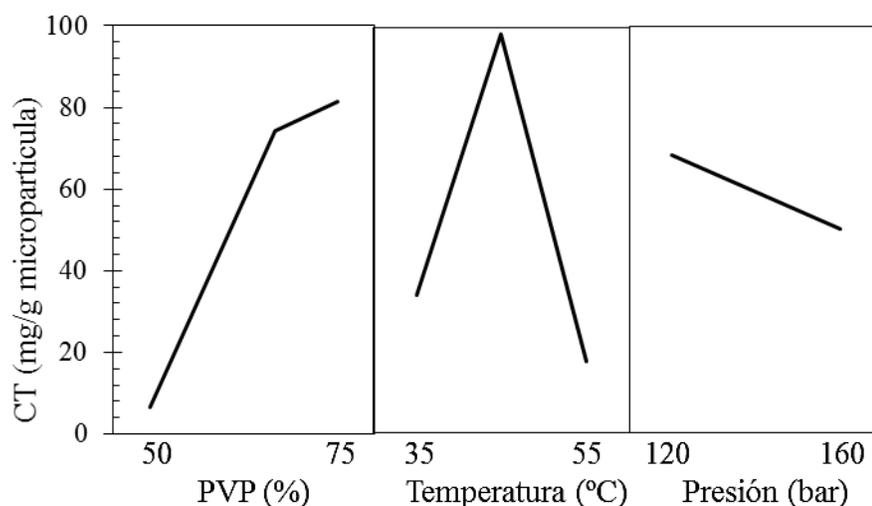


FIGURA 5.30. Efecto de las variables del proceso sobre la concentración de CT en la partícula.

Bajo las condiciones evaluadas, se logró obtener partículas con una concentración de CT en el intervalo 0.9 – 106 mg g⁻¹ de producto (Tabla 5-13). La mayor concentración de CT se alcanzó a 120 bar de presión y 45 °C de temperatura del CO₂-SC. Bajo las condiciones evaluadas, cuando se utiliza un 66.7% de PVP es posible encapsular los CT presentes en el extracto etanólico de chile habanero, evitando así su arrastre por la mezcla CO₂-EtOH. Las partículas obtenidas a 120 bar de presión, 45 °C de temperatura del CO₂-SC y 66.7% de concentración del material encapsulante tienen un contenido de capsaicinoides totales de 101.3 ± 4.7 mg g⁻¹ de producto.

5.6.2.3 Simulación del proceso de precipitación de extractos etanólicos de chile habanero en CO₂-SC como antidisolvente

La determinación del equilibrio de fases entre la solución alimentada y el antidisolvente, se ha empleado como una herramienta para determinar la factibilidad del proceso de precipitación (Reverchon *et al.*, 2007). Sin embargo, la predicción del equilibrio de fases en procesos de co-precipitación de mezclas complejas (extractos vegetales) mediante el proceso SAS, aplicada en sistemas: aceites de semillas de maracuyá (Oliveira *et al.*, 2017), aceites de uva (Boschetto *et al.*, 2013) o extractos de té verde (Sosa *et al.*, 2011, no representa la factibilidad del proceso, es decir, aunque se alcanza el punto crítico de la mezcla, no se logra la precipitación de los sólidos.

Los resultados obtenidos muestran que el proceso de encapsulación por precipitación en CO₂ (SAS) en la región evaluada (120 – 160 bar y 35 – 55 °C), resulta en bajos rendimiento de recuperación y retenciones de CT. Estos resultados indican que no es viable emplear un modelo matemático para la simulación de la retención de estos compuestos mediante el proceso SAS.

En la Figura 5.30 se presenta la solubilidad de los sólidos de la alimentación en la fase líquida cuando es expandida en presencia del CO₂-SC (antidisolvente) durante el proceso de encapsulación en CO₂-SC. Se puede observar que el incremento del material encapsulante en la alimentación favorece la precipitación, debido a la baja solubilidad de los polímeros en CO₂-SC, por lo cual se alcanza rápidamente la saturación de los solutos en la fase líquida.

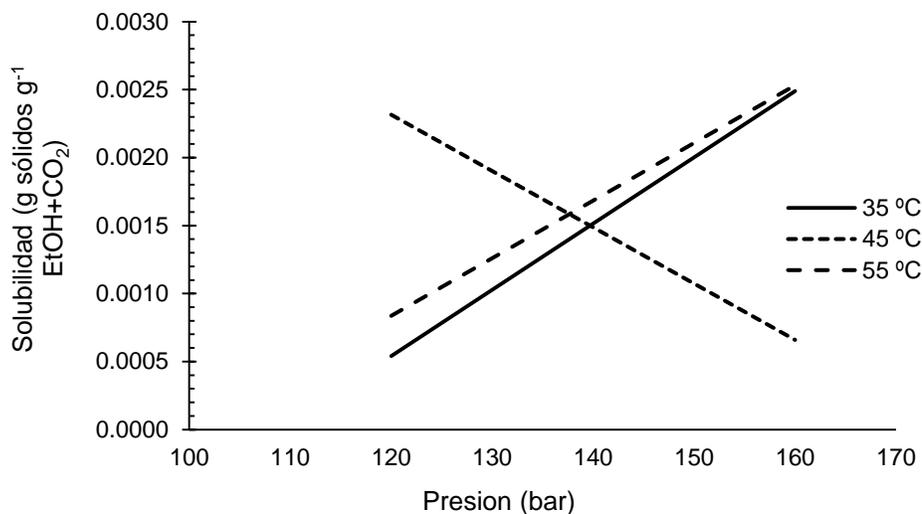


FIGURA 5.31. Solubilidad de sólidos de alimentación a diferentes presiones y temperatura de operación.

Durante la adición de la alimentación en CO₂-SC, una cantidad inicial de soluto se disuelve en CO₂-SC, donde el disolvente funge como co-disolvente, hasta que se alcanza la saturación del polímero en la mezcla de CO₂-SC + disolvente. La alimentación continúa de la solución en CO₂-SC resulta en la saturación del polímero en la mezcla de CO₂-SC y disolvente, lo que da lugar a un proceso de nucleación y precipitación, formando una fina capa de recubrimiento del polímero. Sin embargo, un proceso SAS real se complica debido a la termodinámica, la transferencia de masa, y los efectos hidrodinámicos (Wang *et al.*, 2004).

6 CONCLUSIONES

La concentración de capsaicinoides totales incrementa con el desarrollo del chile habanero, alcanzando un máximo a los 35 días después de la floración. La capsaicina es el capsaicinoide mayoritario (> 80%).

La mayor retención de compuestos bioactivos se logró con altas temperaturas de secado (70 °C), estos resultados indican que las condiciones óptimas del secado en bandeja de rodajas de chile habanero dependen directamente del consumo de energía, debido a que los compuestos bioactivos permanecen constantes entre 30 y 70 °C. Por lo tanto, las difusividades de vapor de agua estimadas con la geometría y tamaño correcto de la rodaja de chile, son las propiedades más relevantes requeridas para predecir la dinámica y eficiencia térmica del secado de chile habanero.

La temperatura de entrada y de salida del gas de secado, la concentración y tipo de material encapsulante en el proceso de secado por aspersion, mostraron efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el conjunto de variables de respuestas evaluadas, a excepción de la actividad de agua y el rendimiento. La concentración del material encapsulante tiene un efecto positivo sobre la retención de carotenoides totales, a diferencia de la retención de capsaicinoides totales, donde se observa un efecto inverso.

Las micropartículas de extractos hidroalcohólicos de chile habanero obtenidas por secado por aspersion mantienen su estabilidad física a 25% de humedad relativa. La estabilidad física de la partícula garantiza la retención y estabilidad de los compuestos bioactivos.

El modelo termodinámico descrito por Aguirre-Alonso *et al.* (2019) representa satisfactoriamente el proceso de secado por aspersion con nitrógeno en ciclo cerrado de extractos hidroalcohólicos de chile habanero, utilizando variables de estado definidas experimentalmente y las interacciones termodinámicas de los sólidos de la alimentación.

Es posible obtener micropartículas de extractos etanólicos de chile habanero mediante precipitación en CO₂-SC utilizando una presión ≥ 120 bar y empleando como material encapsulante PVP. La proporción de material encapsulante tiene un efecto significativo sobre la retención de capsaicinoides totales y el tamaño medio de partícula (d₅₀).

RECOMENDACIONES

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones:

- Evaluar la variación de los carotenoides individuales presentes en el chile habanero durante el secado en bandejas durante el proceso de secado.
- Evaluar diferentes materiales de empaque que permitan mantener las propiedades físicas de las micropartículas de extractos de chile habanero.
- Evaluar la temperatura de transición vítrea de las micropartículas obtenidas para determinar las mejores condiciones de almacenamiento del producto.
- Resulta evidente que es necesario profundizar en el estudio del proceso de precipitación en CO₂-SC, evaluando las condiciones del antisolvente (presión y temperatura) así como la configuración del sistema y la formulación de la alimentación.

LISTA DE REFERENCIAS

- An, Y.P., Yan, X.X., Li, B. y Li, Y. 2014. Microencapsulation of capsaanthin by self-emulsifying nanoemulsions and stability evaluation. *European Food Research and Technology* **239**(6):1077-1085.
- Antonious, G.F., Berke, T. y Jarret, R.L. 2009. Pungency in *Capsicum chinense*: Variation among countries of origin. *Journal of Environmental Science and Health Part B* **44**(2):179-184.
- Aguiar, A.C., Barrales, F.M., Rezende, C.A. y Martínez, J. 2014. Microparticle formation of biquinho pepper (*Capsicum chinense*) extract and poly(L-lactide) acid by the supercritical antisolvent technique. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais do XX COBEQ, 2014.
- Aguirre-Alonso, R. O., Huesca-Osorio, C. A., Salgado-Cervantes, M. A., Tejero-Andrade, J. M., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. 2019. State-space thermodynamic modeling of vanilla ethanolic extract spray drying with heat pump and N₂. *Journal of Food Engineering*, **243**: 70-81.
- AOAC. 2006. Official Methods of Analysis. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists.
- Araújo, R.R., Teixeira, C.C.C. y Freitas, L.A.P. 2010. The Preparation of Ternary Solid Dispersions of an Herbal Drug via Spray Drying of Liquid Feed. *Drying Technology*, **28**(3):412-421.
- Arslan, D., & Özcan, M. M. (2011). Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annuum* L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content. *Food and Bioproducts Processing*, **89**(4), 504-513.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N. y Omar, A.K.M. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, **117**(4):426-436.
- Badui, D.S. 1997. Química de los alimentos, 3^o ed. México: Ed. Pearson educación.
- Barbero, F.G. 2007. Extracción, Análisis, Estabilidad y Síntesis de Capsaicinoides. Departamento de Química Analítica. Cadiz, España: Universidad de Cádiz.
- Barbero, G. F., Liazid, A., Palma, M., & Barroso, C. G. 2008. Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers. *Talanta*, **75**(5), 1332-1337.
- Barbero, G.F., Ruiz, A.G., Liazid, A., Palma, M., Vera, J.C. y Barroso, C.G. 2014. Evolution of total and individual capsaicinoids in peppers during ripening of the Cayenne pepper plant (*Capsicum annuum* L.). *Food Chemistry*, **153**:200-206.
- Barbero, G.F., Aguiar, A.C., Carrera, C., Olachea, Á., Ferreiro-González, M., Martínez, J., Palma, M. y Barroso Carmelo, G. 2016. Evolution of Capsaicinoids in Peter Pepper (*Capsicum annuum* var. *annuum*) During Fruit Ripening. *Chemistry & Biodiversity*, **13**(8):1068-1075.

- Basu, S.K., De, A.K. y De, A. 2003. *Capsicum*: historical and botanical perspectives. *Capsicum: the genus Capsicum*. p. 1-15.
- Benelli, P., Rosso Comim, S.R., Vladimir Oliveira, J., Pedrosa, R.C. y Ferreira, S.R.S. 2014. Phase equilibrium data of guaçatonga (*Casearia sylvestris*) extract + ethanol + CO₂ system and encapsulation using a supercritical anti-solvent process. *The Journal of Supercritical Fluids* **93**(0):103-111.
- Bernal, M.A., Calderon, A.A., Pedreno, M.A., Munoz, R., Ros Barcelo, A. y Merino de Caceres, F. 1993. Capsaicin oxidation by peroxidase from *Capsicum annuum* (variety Annuum) fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **41**(7):1041-1044.
- Bernhoft, A. 2010. A brief review on bioactive compounds in plants. Bioactive compounds in plants-benefits and risks for man and animals. Oslo,Norway.: Proceedings from a symposium held at The Norwegian Academy of Science and Letters.
- Bessa, L. C., Ferreira, M. C., Rodrigues, C. E., Batista, E. A., & Meirelles, A. J. 2017. Simulation and process design of continuous countercurrent ethanolic extraction of rice bran oil. *Journal of Food Engineering*, **202**: 99-113.
- BETE. 2005. Spray Dry Manual. Fog Nozzle, Inc. p. 24.
- Bonilla E, Azuara E, Beristain CI, Vernon-Carter EJ (2010) Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloid* **24**:633–640
- Boyadzhiev, L., Kancheva, D., Guiraud, P. y Gourdon, C. 1999. On carotenoids and capsaicin extraction from red paprika (*Capsicum annum* L.) fruits. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry* **27**(1):37-41.
- Bringas-Lantigua, M. y Pino, J.A. 2012. Microencapsulacion de saborizantes mediante secado por atomizacion. *Instituto De Investigaciones Para La Industria Alimentaria*, **11**(2): 34–68
- Büchi. 2002. Training papers spray drying. Labortechnik AG. p. 19.
- Burns, J., Fraser, P.D. y Bramley, P.M. 2003. Identification and quantification of carotenoids, tocopherols and chlorophylls in commonly consumed fruits and vegetables. *Phytochemistry*, **62**(6):939-947.
- Busso, C., Schebor, C., Zamora, M.C. y Chirife, J. 2007. Glass transition temperatures and some physical and sensory changes in stored spray-dried encapsulated flavors. *LWT - Food Science and Technology*, **40**(10):1792-1797.
- Castillo-Santos, K., Aguirre-Alonso, R.O., Rodríguez-Jimenes, G.C., Robles-Olvera, V.J., Salgado-Cervantes, M.A. y García-Alvarado, M.A. 2016. An optimization based algorithm for solving design problems of counter-current multistage batch solid–liquid extractors for complex systems: Application to vanilla extract. *Computers & Chemical Engineering*, **89**: 53-61.
- Castro, A.M., Mayorga, E.Y. y Moreno, F.L. 2018. Mathematical modelling of convective drying of fruits: A review. *Journal of Food Engineering*, **223**:152-167.
- Cevallos Ferriz, S.R. 2011. Los chiles de México y su distribución. *Revista Fitotecnia Mexicana*, **34**(1):2-3.

- Chinn, M. S., Sharma-Shivappa, R. R., y Cotter, J. L. 2011. Solvent extraction and quantification of capsaicinoids from *Capsicum chinense*. *Food and Bioproducts Processing*, **89**(4), 340-345.
- Chuy LE, Labuza TP. 1994. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *J Food Sci* 59:43–6.
- Cichewicz, R.H. y Thorpe, P.A. 1996. The antimicrobial properties of chile peppers (*Capsicum* species) and their uses in Mayan medicine. *Journal of ethnopharmacology*, **52**(2):61-70.
- Cocero, M.J., Martín, Á., Mattea, F. y Varona, S. 2009. Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, **47**(3):546-555.
- Collera-Zúñiga, O., García Jiménez, F. y Meléndez Gordillo, R. 2005. Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of *Capsicum annuum* L. *Food Chemistry*, **90**(1):109-114.
- Conforti, F., Statti, G.A. y Menichini, F. 2007. Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Capsicum annuum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. *Food Chemistry*, **102**(4):1096-1104.
- Contreras-Padilla, M. y Yahia, E.M. 1998. Changes in Capsaicinoids during Development, Maturation, and Senescence of Chile Peppers and Relation with Peroxidase Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**(6):2075-2079.
- Corrigan, D. O., Healy, A. M., & Corrigan, O. I. 2002. The effect of spray drying solutions of polyethylene glycol (PEG) and lactose/PEG on their physicochemical properties. *International journal of pharmaceutics*, **235**(1-2), 193-205.
- Corrigan, O.I., 1995. Thermal-analysis of spray-dried products. *Thermochim. Acta* **248**, 245–258.
- Crisótomo, M.P. 2012. Caracterización nutrimental de chile habanero (*Capsicum chinense* Jacq) deshidratado cultivado bajo condiciones de invernadero. Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias. Orizaba-Cordoba: Universidad Veracruzana.
- Chinnarasu, C., Montes, A., Ponce, M.T.F., Casas, L., Mantell, C., Pereyra, C. y de la Ossa, E.J.M. 2015. Precipitation of antioxidant fine particles from *Olea europaea* leaves using supercritical antisolvent process. *The Journal of Supercritical Fluids*, **97**(0):125-132.
- Chronakis, I.S. 1998. On the Molecular Characteristics, Compositional Properties, and Structural-Functional Mechanisms of Maltodextrins: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **38**(7):599-637.
- Chunab, N.C., Duch, E.S., Castillo, L.O. y Burgos, J.I.R. 2011. Evaluación de la calidad en la industrialización del chile habanero (*Capsicum chinense*). *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, **12**(2):222-226.
- Da Silva, F.C., Da Fonseca, C.R., De Alencar, S.M., Thomazini, M., Balieiro, J.C.d.C., Pittia, P. y Favaro-Trindade, C.S. 2013. Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems. *Food and Bioproducts Processing*, **91**(1):28-36.

- Daood, H.G., Kapitány, J., Biacs, P. y Albrecht, K. 2006. Drying temperature, endogenous antioxidants and capsaicinoids affect carotenoid stability in paprika (red pepper spice). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**(14):2450-2457.
- Del Valle, E. y Galan, M. 2005. Supercritical fluid technique for particle engineering: drug delivery applications. *Reviews in Chemical Engineering*, **21**(1):33-69.
- Deli, J. y Tóth, G. 1997. Carotenoid composition of the fruits of *Capsicum annuum* cv. Bovet during ripening. *Z Lebensm Unters Forsch*, **205**(5):388-391.
- Deng, L.-Z., Yang, X.-H., Mujumdar, A. S., Zhao, J.-H., Wang, D., Zhang, Q., . . . Xiao, H.-W. 2017. Red pepper (*Capsicum annuum* L.) drying: Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, antioxidant capacity, and microstructure. *Drying Technology*, 1-15.
- Desai, K.G.H. y Jin Park, H. 2005. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients. *Drying Technology*, **23**(7):1361-1394.
- Di Scala, K., & Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT - Food Science and Technology*, **41**(5), 789-795.
- Elvassore, N., Baggio, M., Pallado, P. y Bertucco, A. 2001. Production of different morphologies of biocompatible polymeric materials by supercritical CO₂ antisolvent techniques. *Biotechnology and bioengineering*, **73**(6):449-457.
- Ersus, S. y Yurdagel, U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, **80**(3):805-812.
- Estrada, B., Bernal, M.A., Díaz, J., Pomar, F. y Merino, F. 2002. Capsaicinoids in Vegetative Organs of *Capsicum annuum* L. in Relation to Fruiting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(5):1188-1191.
- Evonik. 2011. SIPERNAT® and AEROSIL® as Flow Aid and Anticaking Agent. Technical Information 1351. p. 12.
- Ezhilarasi, P.N., Karthik, P., Chhanwal, N. y Anandharamakrishnan, C. 2013. Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, **6**(3):628-647.
- Fang, Z. y Bhandari, B. 2011. Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chem*, **129**(3):1139-1147.
- Faustino, J.M.F., Barroca, M.J. y Guiné, R.P.F. 2007. Study of the Drying Kinetics of Green Bell Pepper and Chemical Characterization. *Food and Bioprocess Processing*, **85**(3):163-170.
- Fayos, O., de Aguiar, A.C., Jiménez-Cantizano, A., Ferreiro-González, M., Garcés-Claver, A., Martínez, J., Mallor, C., Ruiz-Rodríguez, A., Palma, M. y Barroso, C.G. 2017. Ontogenetic variation of individual and total capsaicinoids in Malagueta peppers (*Capsicum frutescens*) during fruit maturation. *Molecules*, **22**(5):736.
- Fernandes, L.P., Candido, R.C. y Oliveira, W.P. 2012. Spray drying microencapsulation of *Lippia sidoides* extracts in carbohydrate blends. *Food and Bioprocess Processing*, **90**(3):425-432.
- Fernández, M.P.R., Gracia, I., de Lucas, A. y Rodríguez, J.F. 2012. Extraction of *Capsicum annuum* Oleoresin by Maceration and Ultrasound-Assisted Extraction: Influence of

- Parameters and Process Modeling. *Journal of Food Process Engineering*, **36**(3):343-352.
- Fernández-Ponce, M. T., Masmoudi, Y., Djerafi, R., Casas, L., Mantell, C., de La Ossa, E. M., & Badens, E. 2015. Particle design applied to quercetin using supercritical anti-solvent techniques. *The Journal of Supercritical Fluids*, **105**, 119-127.
- Fernández, T.J.P. 2007a. Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante I. Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones. *Grasas y aceites*, **58**(3).
- Fernández, T.J.P. 2007b. Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante II. Peligros y puntos de control crítico y requerimientos comerciales. *Grasas y aceites*, **58**:4.
- Frujtier, C. 2012. The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica—A nanostructured material. *Toxicology*, **294**(2-3):61-79.
- Fuji Chemical Industry Co., L. 2012. Spray Drying Technology. p. 2.
- Gamas, F.Y.C., Cruz, A.I.C., Rivera, R.R. y Rodríguez, F.J.H. 2011. Conservación de la calidad poscosecha en chile habanero (*Capsicum chinense* J.) mediante atmósferas modificadas. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, **12**(1):80-86.
- Garcés Claver, A. 2007. Estudio de los componentes del carácter picante en el pimiento (*Capsicum spp.*): técnicas de evaluación, análisis genético y molecular. Centro de Investigación y Tecnología Agroalimentaria. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- García-Alvarado, M. A., Pacheco-Aguirre, F. M., & Ruiz-López, I. I. 2014. Analytical solution of simultaneous heat and mass transfer equations during food drying. *Journal of Food Engineering*, **142**(Supplement C), 39-45.
- Georgetti, S.R., Casagrande, R., Souza, C.R.F., Oliveira, W.P. y Fonseca, M.J.V. 2008. Spray drying of the soybean extract: Effects on chemical properties and antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, **41**(8):1521-1527.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. y Saurel, R. 2007. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, **40**(9):1107-1121.
- Gil, M.A., Millán, L.d.J., Sanabria, C.C., Londoño, J. y González, M.I. 2013. Aplicación de la páprika extraída por fluidos supercríticos y microencapsulada por spray-drying en un producto embutido. Una alternativa como colorante natural. *Revista Lasallista de Investigación*, **9**(2).
- Giuffrida, D., Dugo, P., Torre, G., Bignardi, C., Cavazza, A., Corradini, C. y Dugo, G. 2013. Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry*, **140**(4):794-802.
- Gouin, S. 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, **15**(7-8):330-347.
- Greenspan, L. 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **81**(1):89-96.
- Guadayol, C.J.M. 1994. Estudio de los parámetros para la determinación de los compuestos orgánicos volátiles de la oleorresina de pimentón.

- Guamán-Balcázar, M. C., Montes, A., Pereyra, C., & de la Ossa, E. M. 2019. Production of submicron particles of the antioxidants of mango leaves/PVP by supercritical antisolvent extraction process. *The Journal of Supercritical Fluids*, **143**, 294-304.
- Guzman, I., Hamby, S., Romero, J., Bosland, P.W. y O'Connell, M.A. 2010. Variability of carotenoid biosynthesis in orange colored *Capsicum* spp. *Plant Science*, **179**(1):49-59.
- Hayman, M. y Kam, P.C.A. 2008. Capsaicin: A review of its pharmacology and clinical applications. *Current Anaesthesia & Critical Care*, **19**(5-6):338-343.
- Huang, L., Kumar, K. y Mujumdar, A.S. 2004. Simulation of a Spray Dryer Fitted with a Rotary Disk Atomizer Using a Three-Dimensional Computational Fluid Dynamic Model. *Drying Technology*, **22**(6):1489-1515.
- Huang, L. y Mujumdar, A.S. 2007. Simulation of an Industrial Spray Dryer and Prediction of Off-Design Performance. *Drying Technology*, **25**(4):703-714.
- Hsia, S.-M., Lee, W.-H., Yen, G.-C. y Wu, C.-H. 2016. Capsaicin, an active ingredient from chilli peppers, attenuates glycolytic stress and restores sRAGE levels in diabetic rats. *Journal of Functional Foods*, **21**:406-417.
- Islam, A. M., Phillips, G. O., Slijivo, A., Snowden, M. J., & Williams, P. A. 1997. A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, **11**(4), 493-505.
- Iwai, K., Suzuki, T. y Fujiwake, H. 1979. Formation and Accumulation of Pungent Principle of Hot Pepper Fruits, Capsaicin and Its Analogues, in *Capsicum annuum* var. *annuum* cv. Karayatsubusa at Different Growth Stages after Flowering. *Agricultural and Biological Chemistry*, **43**(12):2493-2498.
- Janiszewska-Turak, E., Dellarosa, N., Tylewicz, U., Laghi, L., Romani, S., Dalla Rosa, M., Witrowa-Rajchert, D. 2017. The influence of carrier material on some physical and structural properties of carrot juice microcapsules. *Food Chemistry*, **236**, 134-141.
- Jarén-Galán, M. y Mínguez-Mosquera, M.I. 1999. Quantitative and Qualitative Changes Associated with Heat Treatments in the Carotenoid Content of Paprika Oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **47**(10):4379-4383.
- Jung, J. y Perrut, M. 2001. Particle design using supercritical fluids: literature and patent survey. *The Journal of Supercritical Fluids*, **20**(3):179-219.
- Kalani, M. y Yunus. 2011. Application of supercritical antisolvent method in drug encapsulation: a review. *International Journal of Nanomedicine*, **6**, 1429.
- Karaaslan, İ. y Dalgıç, A.C. 2012. Spray drying of liquorice (*Glycyrrhiza glabra*) extract. *Journal of Food Science and Technology*, **51**(11), 3014-3025.
- Kevrešan, Ž.S., Mandić, A.P., Kuhajda, K.N. y Sakač, M.B. 2009. Carotenoid content in fresh and dry pepper (*Capsicum annuum* L.): Fruits for paprika production. *Food Processing, Quality and Safety*, **36**(1-2):21-27.
- Kha, T.C., Nguyen, M.H. y Roach, P.D. 2010. Effects of spray drying conditions on the physicochemical and antioxidant properties of the Gac (*Momordica cochinchinensis*) fruit aril powder. *Journal of Food Engineering*, **98**(3):385-392.
- Krajewska, A.M., Powers, J.J., 1988. Sensory properties of naturally occurring capsaicinoids. *Journal of Food Science*, **53** (3), 902-905.

- Krishnan, S., Bhosale, R. y Singhal, R.S. 2005. Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and a modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers* **61**(1):95-102.
- Kumar, P., Duduku, K. y Awang, B. 2008. Selection of optimum process, solvent and drying method for extraction of antioxidants. *Jurnal Teknologi* **48**(F):85-98.
- Labuschagne, P. 2018. Impact of wall material physicochemical characteristics on the stability of encapsulated phytochemicals: A review. *Food Research International*. **107**, 227-247.
- Labuza, T. P., y Altunakar, B. 2007. Water activity prediction and moisture sorption isotherms. In *Water activity in foods: Fundamentals and applications* (pp. 109–154). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Laine, P., Kylli, P., Heinonen, M., & Jouppila, K. 2008. Storage stability of microencapsulated cloudberry (*Rubus chamaemorus*) phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**(23), 11251-11261.
- Lim, T.K. 2013. Edible medicinal and non-medicinal plants. Netherlands: Springer.
- Ledesma, C.A. 2011. Efecto de la extracción sobre las características antioxidantes de los extractos obtenidos de cortezas de limón persa *Citrus latifolia* Tanaka. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Veracruz. Veracruz, México.
- Leung H. 1987. Influence of water activity on chemical reactivity. In: Rockland LB, Beuchat LR, editors. *Water activity: Theory and applications to food*. IFT Basic Symposium Series. New York: Marcel Dekker Inc. p 27–54.
- Lopez-Espinosa, T. S., Latournerie-Moreno, L., Castanon-Najera, G., Ruiz-Sanchez, E., Gomez-Leyva, J. F., Andueza-Noh, R. H., & Mijangos-Cortes, J. O. (2018). Genetic diversity of habanero pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) using issr. *Revista Fitotecnia Mexicana*, **41**(3), 227-236.
- Luna-Solano, G., Salgado-Cervantes, M.A., Rodríguez-Jimenes, G.C. y García-Alvarado, M.A. 2005. Optimization of brewer's yeast spray drying process. *Journal of Food Engineering* **68**(1):9-18.
- Luo, X.-J., Peng, J. y Li, Y.-J. 2011. Recent advances in the study on capsaicinoids and capsinoids. *European Journal of Pharmacology* **650**(1):1-7.
- Ma Y.-Q., Chen J.-C., Liu D.-H., Ye X.-Q. Simultaneous extraction of phenolic compounds of citrus peel extracts: Effect of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009, **16** (1): 57-62.
- Martín, A., Mattea, F., Gutiérrez, L., Miguel, F. y Cocero, M.J. 2007. Co-precipitation of carotenoids and bio-polymers with the supercritical anti-solvent process. *The Journal of Supercritical Fluids* **41**(1):138-147.
- Martín, Á., Varona, S., Navarrete, A. y Cocero, M.J. 2010. Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: applications with essential oils. *Open Chemical Engineering Journal* **4**(1):31-41.
- Materska, M. y Perucka, I. 2005. Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **53**(5):1750-1756.

- Melo, J. C. S., Pereira, E. D., Oliveira, K. P., Costa, C. H., & Feitosa, R. M. 2015. Estudo da cinética de secagem da pimenta de cheiro em diferentes temperaturas. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, **10**(2), 09-14.
- Miguel, F., Martín, A., Gamse, T. y Cocero, M.J. 2006. Supercritical anti solvent precipitation of lycopene: Effect of the operating parameters. *The Journal of Supercritical Fluids* **36**(3):225-235.
- Mínguez-Mosquera, M., Jarén-Galán, M. y Garrido-Fernández, J. 1994. Competition between the processes of biosynthesis and degradation of carotenoids during the drying of peppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**(3):645-648.
- Mínguez-Mosquera, M.I. y Hornero-Mendez, D. 1994. Changes in Carotenoid Esterification during the Fruit Ripening of *Capsicum annum* Cv. Bola. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**(3):640-644.
- Mínguez-Mosquera, M.I., Pérez-Gálvez, A. y Garrido-Fernández, J. 2000. Carotenoid Content of the Varieties Jaranda and Jariza (*Capsicum annum* L.) and Response during the Industrial Slow Drying and Grinding Steps in Paprika Processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**(7):2972-2976.
- Monforte-González, M., Guzmán-Antonio, A., Uuh-Chim, F. y Vázquez-Flota, F. 2010. Capsaicin accumulation is related to nitrate content in placentas of habanero peppers (*Capsicum chinense* Jacq.). *Journal of the Science of Food and Agriculture* **90**(5):764-768.
- Montoya-Ballesteros, L. C., Gonzalez-Leon, A., García-Alvarado, M. A., & Rodríguez-Jimenes, G. C. 2014. Bioactive compounds during drying of chili peppers. *Drying technology*, **32**(12), 1486-1499.
- Montoya-Ballesteros, L.C., González-León, A., Martínez-Núñez, Y.J., Robles-Burgueño, M.R., García-Alvarado, M.A. y Rodríguez-Jimenes, G.C. 2017. Impact of open sun drying and hot air drying on capsaicin, capsanthin, and ascorbic acid content in chiltepin (*Capsicum annum* L. var. glabriusculum). *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **16**(3):813-825.
- Moraga, G., Igual, M., García-Martínez, E., Mosquera, L. H., & Martínez-Navarrete, N. 2012. Effect of relative humidity and storage time on the bioactive compounds and functional properties of grapefruit powder. *Journal of Food Engineering*, **112**(3), 191-199.
- Morán-Bañuelos, S.H., Aguilar-Rincón, V.H., Corona-Torres, T., Castillo-González, F., Soto-Hernández, R.M. y Miguel-Chávez, S. 2008. Capsaicinoides en chiles nativos de Puebla, México. *Agrociencia* **42**(7):807-816.
- Mosquera, L. H., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. 2010. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, **97**(1), 72-78.
- Movahhed, M., & Mohebbi, M. 2016. Spray drying and process optimization of carrot–celery juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, **40**(2), 212-225.
- Mujumdar, A.S. 2006. Handbook of industrial drying. Philadelphia, EUA: CR Press Taylor and Francis Group.
- Müller, A.K., Ruppel, J., Drexel, C.P. y Zimmermann, I. 2008. Precipitated silica as flow regulator. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **34**(4-5):303-308.

- Navarro, L.A.A., López, J.F.J., López, D.J.P., López, R.L., Hernández, M.B.R., Ramírez, M.J.A.R., Colorado, A.R.M. y Sánchez, A.M. 2008. Estudio para determinar zonas de alta potencialidad del cultivo del chile habanero (*Capsicum chinense Jacq.*) en el estado de Tabasco. Tabasco: SAGARPA.
- Olguín-Rojas, J.A. 2014. Optimización del proceso de extracción de oleorresinas de chile habanero (*Capsicum chinense*). UNIDA. Veracruz México: Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Olguín-Rojas J.A., Vázquez-León, L.A., Salgado-Cervantes, M.A., Gerardo F. Barbero, Díaz-Pacheco, A., García-Alvarado, M.A., Rodríguez Jimenes, G.C. "Water and phytochemicals dynamic during drying of red habanero chili pepper (*Capsicum chinense*) slices". Aceptado para publicación en la Revista Mexicana de Ingeniería Química.
- Orellana-Escobedo, L., Garcia-Amezquita, L. E., Olivas, G. I., Ornelas-Paz, J. J., y Sepulveda, D. R. 2013. Capsaicinoids content and proximate composition of Mexican chili peppers (*Capsicum* spp.) cultivated in the State of Chihuahua: *CyTA-Journal of Food*, **11**(2), 179-184.
- Palencia, C., Nava, J., Herman, E., Rodríguez-Jimenes, G.C. y García-Alvarado, M.A. 2002. Spray drying dynamic modeling with a mechanistic model. *Drying Technology* **20**(3):569-586.
- Pang, S.F., Yusoff, M.M. y Gimbin, J. 2014. Assessment of phenolic compounds stability and retention during spray drying of *Orthosiphon stamineus* extracts. *Food Hydrocolloids* **37**:159-165.
- Papadakis, S.E., Gardeli, C. y Tzia, C. 2006. Spray drying of raisin juice concentrate. *Drying Technology* **24**(2):173-180.
- Paradkar, A., Ambike, A. A., Jadhav, B. K., & Mahadik, K. R. 2004. Characterization of curcumin-PVP solid dispersion obtained by spray drying. *International Journal of Pharmaceutics*, **271**(1-2), 281-286.
- Páramo, D.E. 2005. Efecto de la adición de goma arábiga y maltodextrina sobre las propiedades del ajo deshidratado por aspersion. Veracruz, México: Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Páramo, D., García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V. J., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. 2010. Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. *Journal of Food Engineering*, **99**(3), 276-283.
- Paudel, A., Worku, Z.A., Meeus, J., Guns, S. y Van den Mooter, G. 2013. Manufacturing of solid dispersions of poorly water soluble drugs by spray drying: Formulation and process considerations. *International Journal of Pharmaceutics* **453**(1):253-284.
- Pavón-García, L. M. A., Pérez-Alonso, C., Orozco-Villafuerte, J., Pimentel-González, D. J., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. 2011. Storage stability of the natural colourant from *Justicia spicigera* microencapsulated in protective colloids blends by spray-drying. *International Journal of Food Science & Technology*, **46**(7), 1428-1437.
- Peng, D.-Y. y Robinson, D.B. 1976. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **15**(1):59-64.

- Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E., & Vernon-Carter, E. J. 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, **77**(4), 753-760.
- Pérez-Gálvez A, Jarén-Galán M, Mínguez-Mosquera Ml. 2000. Effect of high-temperature degradative processes on ketocarotenoids present in paprika oleoresins. *Journal Agriculture and Food Chemistry* **48**:2966–2971
- Pérez-Gálvez, A., Jarén-Galán, M. y Isabel, M. 2006. Processing of red pepper fruits (*Capsicum annuum* L.) for production of paprika and paprika oleoresin. In: Hui, Y.H., editor). Handbook of fruits and fruit processing. p. 565.
- Pérez Castañeda, L.M., Castañón Nájera, G. y Mayek Pérez, N. 2008. Diversidad morfológica de chiles (*Capsicum spp.*) de Tabasco, México. *Cuadernos de biodiversidad*, n° 27 (septiembre 2008); pp. 11-22.
- Perry, R.H., Green, D.W. y Maloney, J.O. 1984. Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th ed. McGraw-Hill.
- Paini, M., Aliakbarian, B., Casazza, A. A., Lagazzo, A., Botter, R., & Perego, P. (2015). Microencapsulation of phenolic compounds from olive pomace using spray drying: a study of operative parameters. *LWT-Food Science and Technology*, **62**(1), 177-186.
- Pino, J., González, M., Ceballos, L., Centurión-Yah, A.R., Trujillo-Aguirre, J., Latournerie-Moreno, L. y Sauri-Duch, E. 2007. Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan. *Food Chemistry* **104**(4):1682-1686.
- Pino, J., Sauri-Duch, E. y Marbot, R. 2006. Changes in volatile compounds of Habanero chile pepper (*Capsicum chinense* Jack. cv. Habanero) at two ripening stages. *Food Chemistry* **94**(3):394-398.
- Pinto Reis, C., Neufeld, R.J., Ribeiro, A.J. y Veiga, F. 2006. Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2**(1):8-21.
- Priamo, W.L., de Cezaro, A.M., Ferreira, S.R.S. y Oliveira, J.V. 2010. Precipitation and encapsulation of β -carotene in PHBV using carbon dioxide as anti-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids* **54**(1):103-109.
- Rafajlovska, V., Slaveska-Raicki, R., Klopcevska, J. y Srbinska, M. 2011. Extraction of Oleoresin from Pungent Red Paprika Under Different Conditions. *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes* **45**(2):318.
- Rascón, M. P., Bonilla, E., García, H. S., Salgado, M. A., González-Arno, M. T., y Beristain, C. I. 2015. Tg and aw as criteria for the oxidative stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin. *European Food Research and Technology*, **241**(2), 217-225.
- Rascón, M.P., Beristain, C.I., García, H.S. y Salgado, M.A. 2011. Carotenoid retention and storage stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin using gum Arabic and Soy protein isolate as wall materials. *LWT-Food Science and Technology* **44**(2):549-557.
- Reineccius, G.A. 2004. The Spray Drying of Food Flavors. *Drying Technol.* **22**(6):1289-1324.

- Restrepo, G.M. 2006. Oleorresinas de *Capsicum* en la industria alimentaria. *Revista Lasallista de Investigación* **3**(2).
- Reverchon, E., De Marco, I. y Torino, E. 2007. Nanoparticles production by supercritical antisolvent precipitation: A general interpretation. *The Journal of Supercritical Fluids* **43**(1):126-138.
- Reverchon, E. 1999. Supercritical antisolvent precipitation of micro-and nano-particles. *The journal of supercritical fluids*, **15**(1), 1-21.
- Reyes-Escogido, M.d.L., Gonzalez-Mondragon, E.G. y Vazquez-Tzompantzi, E. 2011. Chemical and pharmacological aspects of capsaicin. *Molecules* **16**(2):1253-1270.
- Rodriguez-Amaya, D.B. 2001. A guide to carotenoid analysis in foods. Washington, D. C.: ILSI press Washington eD. C DC.
- Rodríguez-Jimenes, G. C., Páramo-Calderón, D. E., Wall-Martínez, H. A., Robles-Olvera, V. J., Valerio-Alfaro, G., & García-Alvarado, M. A. (2014). Effect of process variables on spray-dried garlic juice quality evaluated by multivariate statistic. *Food and bioprocess technology*, **7**(8), 2434-2442.
- Rollyson, W.D., Stover, C.A., Brown, K.C., Perry, H.E., Stevenson, C.D., McNees, C.A., Ball, J.G., Valentovic, M.A. y Dasgupta, P. 2014. Bioavailability of capsaicin and its implications for drug delivery. *Journal of Controlled Release* **196**(0):96-105.
- Romo-Hualde, A., Yetano-Cunchillos, A. I., González-Ferrero, C., Sáiz-Abajo, M. J., & González-Navarro, C. J. 2012. Supercritical fluid extraction and microencapsulation of bioactive compounds from red pepper (*Capsicum annum* L.) by-products. *Food Chemistry*, **133**(3), 1045-1049.
- Roos, Y., & Karel, M. (1991). Phase transition of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress*, **7**, 49–53.
- Roustapour, O.R., Hosseinalipour, M. y Ghobadian, B. 2006. An Experimental Investigation of Lime Juice Drying in a Pilot Plant Spray Dryer. *Drying Technology* **24**(2):181-188.
- Ruiz-Lau, N., Medina-Lara, F., Minero-García, Y., Zamudio-Moreno, E., Guzmán-Antonio, A., Echevarría-Machado, I. y Martínez-Estévez, M. 2011. Water Deficit Affects the Accumulation of Capsaicinoids in Fruits of *Capsicum chinense* Jacq. *HortScience* **46**(3):487-492.
- Ruiz-López, I.I., Ruiz-Espinosa, H., Luna-Guevara, M.L. y García-Alvarado, M.A. 2011. Modeling and simulation of heat and mass transfer during drying of solids with hemispherical shell geometry. *Computers & Chemical Engineering* **35**(2):191-199.
- Saldaña, M. D., dos Reis Coimbra, J. S., & Cardozo-Filho, L. 2015. Recovery, encapsulation and stabilization of bioactives from food residues using high pressure techniques. *Current Opinion in Food Science*, **5**, 76-85.
- Santos, A.B.d., Fávaro-Trindade, C.S. y Grosso, C.R.F. 2005. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. *Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos*.
- Santos, D.T. y Meireles, M.A.A. 2013. Micronization and encapsulation of functional pigments using supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Process Engineering* **36**(1):36-49.

- Santos, D.T.d. 2011. Extração, micronização e estabilização de pigmentos funcionais: construção de uma unidade multipropósito para desenvolvimento de processos com fluídos pressurizados. Departamento de engenharia de alimentos. Campinas, Brasil.: Universidade Estadual de Campinas.
- Schwarz, W. 1990. PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone). CRC Press.
- Schweiggert, U., Kammerer, D.R., Carle, R. y Schieber, A. 2005. Characterization of carotenoids and carotenoid esters in red pepper pods (*Capsicum annuum* L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **19**(18):2617-2628.
- Segura Campos, M.R., Ramírez Gómez, K., Moguel Ordoñez, Y. y Betancur Ancona, D. 2013. Polyphenols, Ascorbic Acid and Carotenoids Contents and Antioxidant Properties of Habanero Pepper (*Capsicum chinense*) Fruit. *Food and Nutrition Sciences* **04**(08):47-54.
- Shirsath, S., Sonawane, S. y Gogate, P. 2012. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations - A review of current status. *Chemical Engineering and Processing* **53**:10-23.
- SIAP, Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera 2018. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, SAGARPA.
- Stefan, G. y Chantal, B. 2005. The Challenges of Chemical Stability Testing of Herbal Extracts in Finished Products Using State-of-the-Art Analytical Methodologies. *Current Pharmaceutical Analysis*, **1**(2):203-215.
- Soria, F., Tun, J., Trejo, R. y Terán, S. 2002. Paquete tecnológico para la producción de chile habanero (*Capsicum chinense* Jacq.). In: SEP-DGETA, editor). SEP-DGETA, Instituto Tecnológico Agropecuario. Tabasco: Instituto Tecnológico Agropecuario.
- Souza, C. y Oliveira, W. 2006. Powder Properties and System Behavior during Spray Drying of *Bauhinia forficata* Link Extract. *Drying Technology* **24**(6):735-749.
- Suzuki, T. y Iwai, K. 1984. Constituents of red pepper species: Chemistry, biochemistry, pharmacology, and food science of the pungent principle of *Capsicum* species. In: Brossi, A., editor). The alkaloids. United Kingdom. p. 227-299.
- Tabernerero, A., Martín del Valle, E.M. y Galán, M.A. 2012. Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **60**:9-25.
- To E.C. and Flink, J.M. 1978. Collapse, a structural transition in freeze-dried carbohydrates .1. Evaluation of analytical methods. *Journal of Food Technology*, **13** (6) 551-565.
- Tomasula, P.M. 2005. Supercritical Fluid Processing to Control Particle Size of Food Ingredients. In: Onwulata, C., editor). Encapsulated and powdered foods. Florida, Unites States of America: Taylor and Francis Group. p. 167.
- Tom, J. W., Lim, G. B., Debenedetti, P. G., & Prud'Homme, R. K. 1993. *Applications of supercritical fluids in the controlled release of drugs*. In ACS Symposium Series 514, pp. 238-257. Washington, DC: American Chemical Society.

- Topuz, A., Dincer, C., Özdemir, K.S., Feng, H. y Kushad, M. 2011. Influence of different drying methods on carotenoids and capsaicinoids of paprika (Cv., Jalapeno). *Food Chemistry* **129**(3):860-865.
- Topuz, A., Feng, H. y Kushad, M. 2009. The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. *LWT - Food Science and Technology* **42**(10):1667-1673.
- Trujillo-Aguirre, J. y Perez-Llanes, C.d.R. 2004. Chile habanero (*Capsicum chinense* Jacq) diversidad varietal. In: Sureste, C.d.I.R.d., editor). INIFAP ed. Centro Experimental Uxmal, Yucatan, México p. 5-23.
- Tsourouflis, S., Flink, J.M. and Karel, M. 1976. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions – effect of temperature, moisture-content and composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **27**(6) 509-519
- Uzun, İ. N., Sipahigil, O., & Dinçer, S. (2011). Coprecipitation of Cefuroxime Axetil–PVP composite microparticles by batch supercritical antisolvent process. *The Journal of Supercritical Fluids*, **55**(3), 1059-1069.
- Vázquez-León, L.A. 2013. Efecto de las variables del proceso de secado por aspersión sobre compuestos bioactivos de extracto de hojas de *Moringa oleifera*. Veracruz, México: Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Vázquez-León, L.A., Olguín-Rojas, J.A., Barbero, G.F., Aguirre-Lara, P., Cordero-Brizcón, M., Palma, M., Rodríguez-Jimenes, G.C. 2018, Preparación de muestras de microcápsulas de extractos vegetales secos mediante extracción asistida por ultrasonidos. XVI Reunión del Grupo Regional Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica. Granada, España.
- Vázquez-León, L.A. 2018. Termodinámica del proceso de obtención de extractos secos de *Moringa oleifera*. Veracruz, México: Tesis de Doctorado. Instituto Tecnológico de Veracruz.
- Vázquez, F.F., Miranda Ham, M., Monforte González, M., Gutiérrez Carbajal, G., Velázquez García, C. y Nieto Pelayo, Y. 2007. La biosíntesis de capsaicinoides, el principio picante del chile. *Revista Fitotecnia Mexicana* **30**(4):353-360.
- Vázquez, G.E., Ramírez, M.M., Mata, V.H., Ariza, F.R. y Alia, T.I. 2010. Atributos de calidad y vida de anaquel de frutos de cultivares de chile serrano en México. *Revista Fitotecnia Mexicana* **33**(SPE4):79-82.
- Vega, A., Fito, P., Andrés, A. y Lemus, R. 2007. Mathematical modeling of hot-air drying kinetics of red bell pepper (var. Lamuyo). *Journal of Food Engineering* **79**(4):1460-1466.
- Vehring, R. 2008. Pharmaceutical particle engineering via spray drying. *Pharmaceutical research* **25**(5):999-1022.
- Vetal, M.D., Lade, V.G. y Rathod, V.K. 2012. Extraction of ursolic acid from *Ocimum sanctum* leaves: Kinetics and modeling. *Food and Bioproducts Processing* **90**(4):793-798.
- Vinatoru, M. 2001. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry* **8**(3):303-313.
- Viñals, F.N., Ortega, R.G. y García, J.C. 1996. El cultivo de pimientos, chiles y ajíes. Mundi-Prensa Libros.

- Wagner, K.K. y Nolte, D.L. 2000. Evaluation of Hot Sauce as a Repellent for Forest Mammals. *Wildlife Society Bulletin (1973-2006)* **28**(1):76-83.
- Wahyuni, Y., Ballester, A.-R., Sudarmonowati, E., Bino, R.J. y Bovy, A.G. 2011. Metabolite biodiversity in pepper (*Capsicum*) fruits of thirty-two diverse accessions: Variation in health-related compounds and implications for breeding. *Phytochemistry* **72**(11):1358-1370.
- Wall, M.M., Waddell, C.A. y Bosland, P.W. 2001. Variation in β -carotene and total carotenoid content in fruits of *Capsicum*. *HortScience* **36**(4):746-749.
- Wang, Y., Dave, R.N. y Pfeffer, R. 2004. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process. *The Journal of Supercritical Fluids* **28**(1):85-99.
- Wang, Y., Wang, Y., Yang, J., Pfeffer, R., Dave, R., & Michniak, B. (2006). The application of a supercritical antisolvent process for sustained drug delivery. *Powder Technology*, **164**(2), 94-102.
- Wang, L. y Weller, C.L. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends Food Science Technologie*. **17**(6):300-312.
- William III, R.O., Watts, A.B. y Miller, D.A. 2012. Formulating poorly water soluble drugs. Springer.
- Wijngaard, H., Hossain, M.B., Rai, D.K. y Brunton, N. 2012. Techniques to extract bioactive compounds from food by-products of plant origin. *Food Research International* **46**(2):505-513.
- Winters, M.A., Knutson, B.L., Debenedetti, P.G., Sparks, H.G, Przybycien, T.M. Precipitation of proteins in supercritical carbon dioxide, *Journal Pharmacology Science*, **85** (1996) 586.
- Yaldiz, G., Ozguven, M. y Sekeroglu, N. 2010. Variation in capsaicin contents of different *Capsicum* species and lines by varying drying parameters. *Industrial crops and products* **32**(3):434-438.
- Zalipsky, S. 1995. Chemistry of polyethylene glycol conjugates with biologically active molecules. *Advanced Drug Delivery Reviews* **16**(2-3):157-182.
- Zamudio-Moreno, E., Echevarría-Machado, I., Medina-Lara, M.d.F., Calva-Calva, G., Miranda-Ham, M.d.L. y Martínez-Estévez, M. 2014. Role of peroxidases in capsaicinoids degradation in habanero pepper (*Capsicum chinense* Jacq.) plants grown under water deficit conditions. *Australian Journal of Crop Science*, **8**(3), 448.
- Zewdie, Y. y Bosland, P.W. 2000. Evaluation of genotype, environment, and genotype-by-environment interaction for capsaicinoids in *Capsicum annuum* L. *Euphytica* **111**(3):185-190.
- Zuidam, N.J. y Shimoni, E. 2010. Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. Springer. p. 3-29.

ANEXOS

ANEXO A. Curvas de calibración para la cuantificación de capsaicinoides por UHPLC.

Los capsaicinoides presentes en las muestras se determinaron mediante espectrometría de masas utilizando un UHPLC acoplado a un detector de masas de cuadrupolo de tiempo de vuelo (UHPLC-QToF-MS) (Synapt G2, Waters Corp., Milford, MA, EE.UU.). La separación cromatográfica se realizó en una columna analítica de fase reversa C18 (Acquity UPLC BEH C18, Waters, Milford, MA, EE.UU.) de 2.1 x 100 mm y 1.7 μm de tamaño de partícula. Se utilizó como fase móvil a un flujo de 0.5 mL min^{-1} : agua (0.1% ácido fórmico) como disolvente A y metanol (0.1% ácido fórmico) como disolvente B. El gradiente de separación usado fue (tiempo en minutos, % disolvente B): 0 min, 0% B; 0.85 min, 55% B; 1.60 min, 55% B; 1.95 min, 60% B; 2.45 min, 63% B; 2.80 min, 70% B; 3.00 min, 70% B; 4.00 min, 100% B; 5.00 min, 100% B. La temperatura de la columna se ha mantenido constante en 50 $^{\circ}\text{C}$ y se utilizó 3 μL de volumen de inyección. La determinación de los capsaicinoides se realizó mediante ionización por electrospray en modo positivo (ESI+) usando las siguientes condiciones de ionización: Flujo de gas de desolvatación = 850 L h^{-1} ; temperatura de desolvatación = 500 $^{\circ}\text{C}$; flujo de gas en el cono = 10 L h^{-1} ; temperatura de la fuente = 150 $^{\circ}\text{C}$; voltaje del capilar = 0.7 eV; voltaje del cono = 20 V; energía de colisión = 4 eV. El rango de masas cuantificadas fue entre 100-600 m/z y un tiempo de escaneo de 0.1 segundos. Para el procesamiento y tratamiento de datos se utilizó el software Masslynx versión 4.1. Los capsaicinoides se determinaron mediante los espectros de masa obtenidos (Figura A.1).

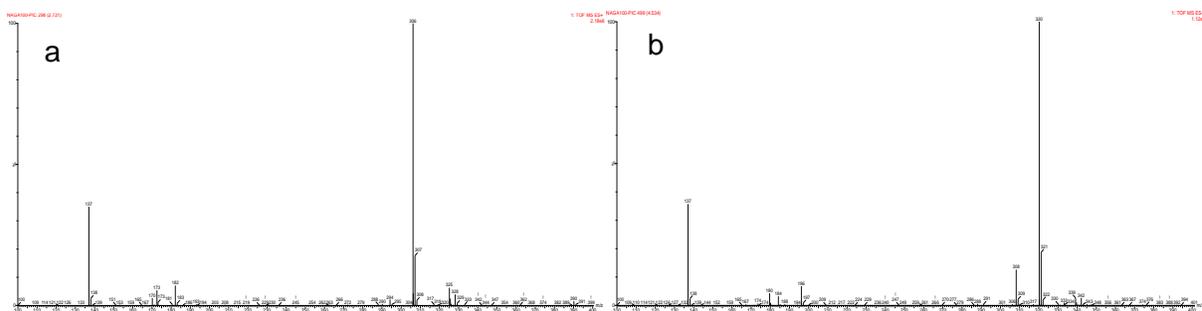


FIGURA A.1. Espectros de masas de los principales capsaicinoides presentes en las muestras. a, capsaicina; b, h-capsaicina; c, dihidrocapsaicina; d, h-dihidrocapsaicina; e, n-dihidrocapsaicina.

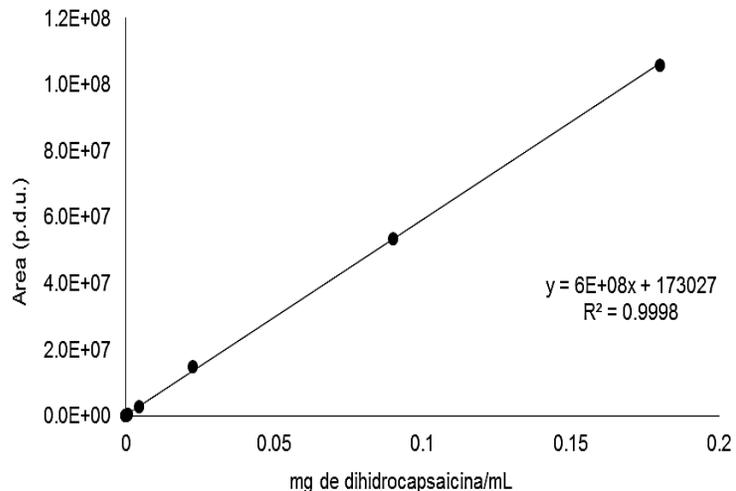


FIGURA A.3. Curva de calibración de dihidrocapsaicina (pureza: 90%) por UHPLC. Concentración de dihidrocapsaicina (mg mL^{-1}) VS área de los picos (en unidades definidas por procedimiento, p.d.u. por sus siglas en inglés). Inyección de $3 \mu\text{L}$.

La cuantificación de capsaicina y h-capsaicina se realizó con la curva de calibración A.2. dihidrocapsaicina, h-dihidrocapsaicina y n-dihidrocapsaicina se cuantificaron con la curva de calibración A.3. Se utilizó un detector de fluorescencia a una longitud de onda de 278 nm (excitación) y 310 nm (emisión).

Los límites de detección (0.054 mg L^{-1} para capsaicina y 0.046 mg L^{-1} para dihidrocapsaicina) y cuantificación (0.181 mg L^{-1} para capsaicina y 0.153 mg L^{-1} para dihidrocapsaicina) se determinaron como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar de la señal de los valores en blanco ($n = 10$) más 3 o 10 veces, respectivamente, dividida por la pendiente de la regresión lineal.

ANEXO B. Curvas de calibración para la cuantificación de carotenoides por HPLC.

Las curvas de calibración para la cuantificación de carotenoides (capsantina, zeaxantina y β -caroteno) se realizó con una solución madre de β -caroteno (Figura B.1) de 0.1 mg mL^{-1} la cual se diluyó a 0.05000 , 0.020 , 0.0050 , 0.0010 , 0.0005 , $0.0001 \text{ mg mL}^{-1}$.

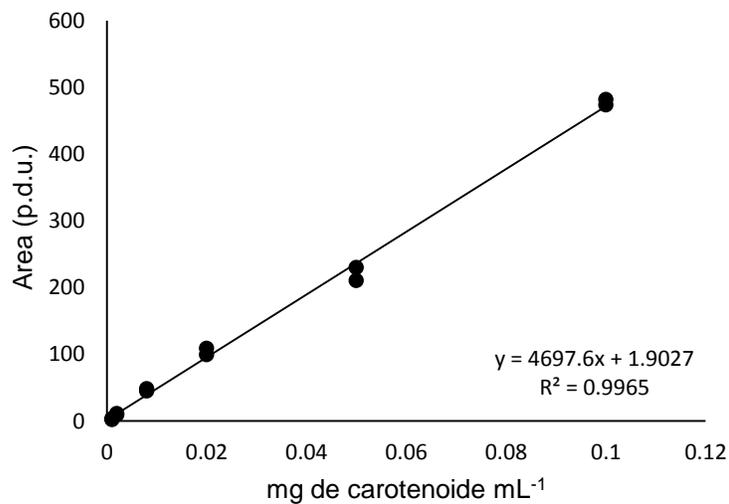


FIGURA B.2. Curva de calibración de β -caroteno (pureza: 96%) por HPLC. Concentración de β -caroteno (mg mL^{-1}) VS área de los picos (en unidades definidas por procedimiento, p.d.u. por sus siglas en inglés). Inyección de $10 \mu\text{L}$.



WATER AND PHYTOCHEMICALS DYNAMIC DURING DRYING OF RED HABANERO CHILI PEPPER (*Capsicum chinense*) SLICES

DINÁMICA DEL AGUA Y FITOQUÍMICOS DURANTE EL SECADO DE RODAJAS DE CHILE HABANERO ROJO (*Capsicum chinense*)

J.A. Olguín-Rojas^{1,2}, L.A. Vazquez-León^{1,2}, M.A. Salgado-Cervantes¹, G. Fernández Barbero², A. Díaz-Pacheco¹, M.A. García-Alvarado¹, G.C. Rodríguez-Jimenes^{1*}

¹Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Veracruz/ Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos (UNIDA). M.A. de Quevedo 2779, Col. Formando Hogar, Veracruz, Ver. C.P. 91860, México.

²Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Cadiz, Agrifood Campus of International Excellence (CeIA3), IVAGRO, P.O. Box 40, 11510 Puerto Real, Cadiz, Spain

Received: August 20, 2018; Accepted: October 15, 2018

Abstract

Habanero pepper (*Capsicum chinense*) is a source of phytochemicals or bioactive compounds that have shown benefits in human health. For phytochemicals extraction process, a prior drying is required. Therefore, the aim of this study was to evaluate the effect of drying temperature (30, 50 and 70 °C) on total capsaicinoids and total carotenoids, and the coefficients of water diffusivity during drying of sliced red habanero pepper. The results show that the bioactive compounds, present a major stability at high temperature (70 °C), the effective diffusivity increased with drying temperature and the activation energy of the process was calculated to 39.575 kJ mol⁻¹ K⁻¹. Several theoretical aspects of average water diffusivity are discussed.

Keywords: capsaicin, *Capsicum chinense*, carotenoids, convective drying, effective diffusivity, phytochemicals.

Resumen

El chile habanero (*Capsicum chinense*) es una fuente de fitoquímicos o compuestos bioactivos que han demostrado beneficios para la salud humana. El secado del fruto es una etapa importante previa a su extracción. Por lo tanto, el objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto de la temperatura de secado (30, 50 y 70 °C) sobre la evolución de los capsaicinoides y carotenoides totales además de evaluar la difusividad promedio del agua durante el secado de rodajas de chile habanero rojo. Los resultados muestran que los compuestos bioactivos presentan buena estabilidad a 70 °C, que fue la temperatura mas alta probada. La difusividad efectiva aumenta con la temperatura de secado y la energía de activación del proceso es de 39.575 kJ mol⁻¹ K⁻¹. Se discuten algunos aspectos teóricos de la difusividad promedio del agua.

Palabras clave: capsaicina, *Capsicum chinense*, carotenoides, secado convectivo, difusividad efectiva, fitoquímicos.

1 Introduction

Peppers (*Capsicum ssp.*) are important fruits that are widely used in food as a spice or as an ingredient. Capsicum fruits are a significant source of phytochemical compounds such as carotenoids and capsaicinoids. Different authors have shown that these compounds have antioxidant, antifungal and anticarcinogenic properties and, therefore, it is possible to use peppers in a wide variety of applications in the pharmaceutical, chemical and food industries (Chinn *et al.*, 2011; Giuffrida *et al.*, 2013; Reyes-

Escogido *et al.*, 2011; Segura Campos *et al.*, 2013; Wahyuni *et al.*, 2011). The hotness of capsicum fruits is due to the presence of capsaicinoids within the vegetable material. Capsaicin is the most abundant capsaicinoid and it usually represents 50-85% of this group of compounds (Giuffrida *et al.*, 2013). The *Capsicum chinense* (red habanero chili pepper) is a very important crop in Mexico, and demand for it is increasing in both national and international markets (Pino *et al.*, 2007; Ruiz-Lau *et al.*, 2011). *Capsicum oleoresin* is an important extract due to the content of bioactive compounds (capsaicinoids and carotenoids). Oleoresin must be extracted with solvent in solid-liquid extraction processes and these

* Corresponding author. E-mail: lupitarj@itver.edu.mx
<https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n3/Olguin>
issn-e: 2395-8472

require that water is first removed from the chili fruit (Fernández, Gracia *et al.*, 2012). Drying is one of the most traditional processes for food preservation and it is also used as a pretreatment of vegetable materials prior to extraction processes. However, it is well known that during hot-air drying, vegetables undergo physical, structural, chemical and nutritional changes that can affect quality attributes like texture, color, flavor, and nutritional value (Castañeda-Pérez *et al.*, 2018; Montoya-Ballesteros *et al.*, 2014). Drying involves simultaneous heat and mass transfer (Herman-Lara *et al.*, 2005; Hernández-Díaz *et al.*, 2013; García-Alvarado *et al.*, 2014). Heat transfer properties in food are well understood (Herman-Lara *et al.*, 2005; Hernández-Díaz *et al.*, 2013) and therefore the design of a drying process requires the estimation of mass transfer properties. In this respect it is important to carry out a correct analysis of the diffusivity of water in order to optimize the process, to reduce operating costs and to maximize the quality of the pepper fruit. The most important property is the average water diffusivity, which can be evaluated from drying dynamics in the linear zone of moisture vs semi-log time representation (Páramo *et al.*, 2010) and with the appropriate theoretical considerations with respect to product geometry. In addition to water diffusivity, it is important to evaluate the changes in the principal phytochemical compounds during the drying process to identify the appropriate conditions that result in the retention of phytochemicals. The drying dynamic both for mass transfer and phytochemical evolution is important in the development of an integrated approach for the drying process vs compounds that have human health benefits, i.e., to optimize nutrient retention. In the work reported here, the evolution of water and principal phytochemicals (capsaicin, dihydrocapsaicin and total carotenoids) of red habanero chili pepper (*Capsicum chinense*) fruits during a drying process at different temperatures (30, 50 and 70 °C) and a constant air velocity (1.5 ms⁻¹) were evaluated. The water dynamic was assessed in order to estimate the average water diffusivity. The lack of published work on the air-drying of red habanero chili pepper and the evolution of water and phytochemicals during drying justifies the interest in the present work.

2 Materials and methods

2.1 Chemicals

Hexane and acetone (analytical grade) were acquired from JT Baker (Ecatepec, Morelos, Mexico). Ethanol, NaCl and magnesium carbonate (analytical grade) were obtained from Golden Bell Reagents (Guadalajara, Jalisco, Mexico). The water was obtained from a Milli-Q water deionization system (Millipore, Bedford, MA, USA). The methanol used for the chromatographic separation was HPLC grade and was purchased from Merck (Darmstadt, Germany). The reference standards of capsaicinoids, i.e., capsaicin (97%) and dihydrocapsaicin (90%), were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA).

2.2 Plant material

Good-quality fresh red habanero chili pepper fruits were acquired from the local market of Veracruz, Ver., Mexico. The fruits were then washed with water to remove dust and stored at 4 °C. The fruits were sliced to 5 ± 1 mm with a mandolin vegetable slicer (METALTEX model 194875). The final sliced average dimensions were 26.66 mm of diameter and 1.92 mm of wall thickness.

2.3 Drying kinetics experiments

A tray dryer (Apex Water Systems & Lab Equipment, Model A39854-14, Chennai, Tamil Nadu, India) was used to perform the drying kinetic experiments. The air velocity was set at 1.5 ms⁻¹ and measured with a digital anemometer with turbine (PROVA, model AVM-01). The temperatures evaluated were 30, 50 and 70 °C. Pepper samples were dried in a thin layer. Representative samples were taken at different times in each drying process. The samples were immediately vacuum packed in polyethylene bag, using a vacuum food packer (FoodSaver 3800 series), and stored at -20 °C prior to analyses. Drying curves were obtained by periodic determination of the weight and moisture content of the red pepper samples. Each drying kinetic was replicated three times.

2.3.1 Water determination

1 g of red habanero chili pepper slices was placed in a vacuum oven (Lab-Line Instruments model 3618-1)

at 60 °C, 60 kPa until constant weight was achieved. The water content (dry or wet basis) was calculated by weight difference. The analysis was performed in triplicate.

2.3.2 Total capsaicinoids determination

Capsaicin and dihydrocapsaicin contents were determined according to the method reported by Barbero *et al.* (2008) with some modifications. 0.5 g dry matter (d.m.) of fruit was placed in 50 mL of absolute ethanol at 50 °C and an ultrasound-assisted extraction was carried out in an ultrasonic bath (Westprime Systems Inc.; mod. B90-055H, Chino, California, USA) with a volume of 3.6 L at 45 kHz and 100 W. The separation and quantification of capsaicinoids were carried out on a UHPLC (ACQUITY UPLC H-Class, Waters, Milford, MA, USA) system equipped with an ACQUITY UPLC Quaternary Pump System, an ACQUITY UPLC Auto Sampler with temperature control adjusted at 15 °C, a column oven set at 50 °C for the chromatographic separation and an ACQUITY UPLC® Fluorescence (FLR) Detector. Empower 3 software (Waters) was used to control the equipment and for data acquisition. Capsaicin and dihydrocapsaicin were analyzed on a Waters ACQUITY UPLC BEH C18 column (50 × 2.1 mm I.D., particle size 1.7 μm). The chromatographic method involved a gradient with two solvents: acidified water (0.1% acetic acid, solvent A) and acidified methanol (0.1% acetic acid, solvent B), using a solvent flow of 0.8 mL min⁻¹. The gradient used for the chromatographic separation of the capsaicinoids (time, solvent B) was: 0 min, 10%; 2 min, 50%, 4 min, 50%; 4.5 min, 55%; 5.5 min, 55%; 6 min, 60%; 7 min, 60%; 9 min, 70%; 10 min, 100%; 15 min, 100%. The temperature of the column was kept constant at 50 °C. The wavelengths employed for fluorescence detection were 278 nm (excitation) and 310 nm (emission). The injection volume was 3 μL. The total capsaicinoids content is expressed as the sum of capsaicin and dihydrocapsaicin. Each determination was performed in duplicate.

2.3.3 UHPLC calibration

The UHPLC method was used to obtain calibration curves for C and DHC ($y = 2046823.16x + 61597.37$ for C and $y = 2218821.73x + 45669.04$ for DHC), which are the two capsaicinoid standards that are commercially available. Regression equations and correlation coefficients (R^2) were calculated using

Microsoft Office Excel software (0.9998 for C and 0.9999 for DHC). The limits of detection (0.054 mg L⁻¹ for C and 0.046 mg L⁻¹ for DHC) and quantification (0.181 mg L⁻¹ for C and 0.153 mg L⁻¹ for DHC) were determined as the analyte concentration corresponding to the standard deviation of the signal of the blank values ($n = 10$) plus 3 or 10 times, respectively, divided by the slope of the linear regression.

2.3.4 Total carotenoids determination

The total carotenoids (TC) determination was performed according to AOAC method 941.15 (AOAC, 2006) for dried plants, with slight modifications based on Rodríguez-Amaya and Kimura (2004) and Vazquez *et al.* (2017). The dried samples were extracted with 25 mL of a mixture of acetone/hexane (30:70 v/v) for 30 min. Fresh samples were ground and macerated (with a mortar and pestle) in 25 mL acetone/hexane (4:6) and 0.1 g of magnesium carbonate for an analogous extraction to the dry sample. Each extract was then partitioned with water and a solution of 5% NaCl to remove the acetone. The upper phase (hexane + carotenoids) was recovered and reconstituted with hexane to a volume of 25 mL. The sample absorbance at 450 nm was determined with a UV-visible spectrophotometer (Thermo Fisher Scientific, Mod. Genesys 10S, Waltham, Massachusetts, USA). The total carotenoids were calculated using the equation:

$$C = \frac{[A_{450} / (A_{1cm}^{1\%} 100)] V}{w_s} 10^3 \quad (1)$$

Where C is the total carotenoids content in μg/g of sample; A_{450} is the absorbance at 450 nm; $A_{1cm}^{1\%}$ is the absorbance in a 1 cm cell of a carotenoid solution at 1 mg/100 mL (0.25 at 450 nm) reported in Rodríguez-Amaya and Kimura (2004); V is the reconstituted solution volume (25 mL); and w_s is the sample dry matter (g). The determinations were carried out in duplicate.

2.4 Estimation of average water diffusivity

Páramo *et al.* (2010) demonstrated that the average diffusivity of water during drying must be evaluated within the linear zone of the semilog representation of dimensionless moisture (Ψ) vs time, fitted to the appropriate analytical solution of Fick's second law. Chili pieces are hollow cylinders (Fig. 1) of 1 mm or less initial thickness and 5 mm or less initial height.

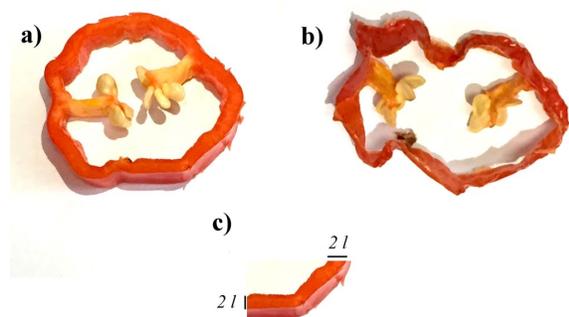


Fig. 1. Red habanero chili pepper slices (a) dried slices (b) and the half thickness of chili slices l (c).

Given this geometry and size, the samples may be approximated to a 2D flat slab drying on both sides. The analytical solution of Fick's second law for a 2D flat slab in contact with an infinite volume solution and interfacial resistance negligible (Vargas-González *et al.*, 2017) is,

$$\Psi = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8^2}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2(2k-1)^2} \exp \left\{ - \left[\frac{(2k-1)^2 \pi^2}{4} \left(\frac{l}{l_y} \right)^2 + \frac{(2n-1)^2 \pi^2}{4} \right] \frac{Dt}{l^2} \right\} \quad (2)$$

Where X , X_0 and X_e are instant, initial and equilibrium moisture contents on a dry basis, l is the half thickness of a chili slice wall, l_y is the half height of a chili slice, D is the average water diffusivity and t is the time.

Therefore the asymptotic behavior is,

$$\Psi = \frac{8^2}{\pi^4} \exp \left\{ - \left[\frac{\pi^2}{4} \left(\frac{l}{l_y} \right)^2 + \frac{\pi^2}{4} \right] \frac{Dt}{l^2} \right\} \quad (3)$$

In semilog (Ψ vs t) representation,

$$\ln \Psi = \ln \left(\frac{8^2}{\pi^4} \right) - \left[\frac{\pi^2}{4} \left(\frac{l}{l_y} \right)^2 + \frac{\pi^2}{4} \right] \frac{Dt}{l^2} \quad (4)$$

Or

$$\ln \Psi = \delta + mt \quad (4a)$$

With,

$$m = - \left[\frac{\pi^2}{4} \left(\frac{l}{l_y} \right)^2 + \frac{\pi^2}{4} \right] \frac{Dt}{l^2} \quad (5)$$

Where m is the slope of semilog representation of Ψ vs t in the linear zone and δ is the intercept of Eq. (4a) but it is not necessarily the expression of Eq. (4) because at the beginning of drying the sample temperature is not equal to drying medium. However,

Páramo *et al.*, (2010) demonstrated that the slope of Eq. (4) and (4a) is defined by Eq. (5) independently of initial drying stages. The average water diffusivities were estimated from the slope obtained from linear regression of experimental $\ln \Psi$ vs t in the linear zone at different temperatures. The 95% confidence interval for the slopes (and therefore for diffusivities) were calculated with,

$$m_0 = m \pm t_{0.975(\nu)} \sqrt{s_m^2} \quad (6)$$

Where m_0 represents the 95% confidence interval for the linear regression calculated slope (m), s_m^2 is the estimated variance of the linear parameter (m), $t_{0.975(\nu)}$ is the abscissa of the t-student cumulative probability function for 0.975 probability, ν represents the degrees of freedom ($\nu = n - 2$) and n is the number of drying dynamics points. If the half thickness of the chili slice wall is smaller than the half height of the chili slice, such that $(l/l_y)^2 \ll 1$, then Eqs. (2) to (5) would be reduced to Fick's second law analytical solution for a 1D flat slab.

The effect of absolute temperature (T) on water average diffusivities was assumed to follow an Arrhenius dependency,

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Where E_a is the activation energy for diffusion ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) and R is the gas constant ($8.3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

3 Results and discussion

3.1 Drying kinetics of red habanero chili pepper

According to expectations, treatment with the lowest temperatures led to longer drying times, whereas the use of higher temperatures required less time for drying due to increase in the temperature difference between the drying air and the product and to the resultant water migration. The loss of moisture with respect to the time at different temperatures for red habanero chili pepper slices is represented in Fig. 2. Other authors reported different drying times depending on the geometries of samples employed. For example, Kaleemullah and Kailappan (2006) reported drying times of 26.0-13.0 h at 50-65 °C for whole fresh samples.

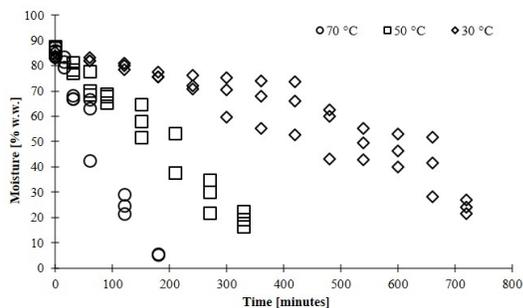


Fig. 2. Batch drying curves for red habanero chili pepper slices ($n = 3$) at 30 °C, 50 °C, and 70 °C.

When the fruits are sectioned, the contact surface increases and the drying time is reduced. For halved fruits, Pontes *et al.* (2009) reached similar moisture contents at 10.0-2.3 h at 50-70 °C in their study of smell-pepper drying. In the work reported here, low moisture levels were reached in less time because the product was cut into 5 mm slices before drying. The same final moisture contents at different temperatures (50, 60 and 70 °C) were reached after drying times of 13.3, 5.0 and 1.5 h, respectively (Fig. 2). On using similar temperatures and geometries, the drying process is approximately three times faster in comparison with the results of Faustino *et al.* (2007), who reported drying times for slices of 3-4 mm thickness of green bell pepper of 36.5 h at 30 °C and 5 h at 70 °C. However, the required time to reach constant weight for these samples differs from results reported by other authors under similar conditions. As example Arslan and Özcan (2011) reported 25 h and 9 h at 50 °C and 70 °C respectively during red bell-pepper slices (1 cm thickness) drying. Vega *et al.* (2007) required 9.3 h at 50 °C and 4.7 h at 70 °C for red bell pepper (*Capsicum annuum* L.) cubes (1 cm³) drying. These differences could be explained due to the physico-chemical properties of different capsicums (composition, cultivar and ripening stage). Drying can be modeled in order to understanding the process phenomenon also to optimize the process. However, it is essential to define the geometry and the dimension of the system, which implies the direction of heat and mass transfer (diffusivity of water) in the defined geometry (Castro, Mayorga, & Moreno, 2018). In section 3.3 some modeling concepts of the drying process will be discussed.

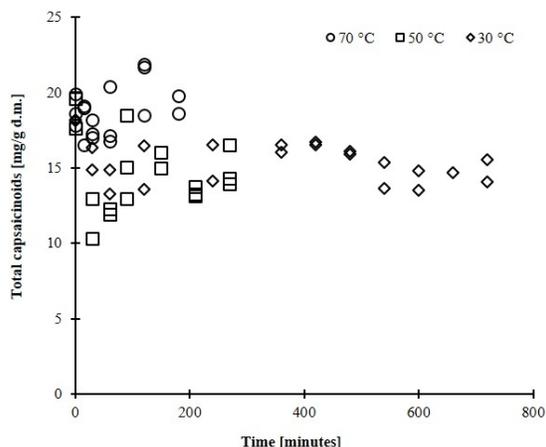


Fig. 3. Total capsaicinoids evolution during drying of red habanero chili pepper slices ($n = 2$) at 30 °C, 50 °C, and 70 °C.

3.2 Bioactive compounds during drying kinetics

3.2.1 Total capsaicinoids

The red habanero chili pepper is widely known in México as the hottest pepper due to its high concentration of capsaicinoids (Cichewicz & Thorpe, 1996; Pino *et al.*, 2007). In this work the initial concentration of total capsaicinoids were 18.06 ± 0.83 mg/g dry matter, lower than the concentration reported by Cisneros-Pineda *et al.*, (2007) for orange habanero pepper (62.89 mg/g). The capsaicinoids variation among chili pepper could be depends on the maturity, harvest time, variety, agricultural practices, and environmental factors (Barbero *et al.*, 2014; Howard *et al.*, 2000).

The evolution of total capsaicinoids during convective drying is represented in Fig. 3. A 19.04 ± 0.93 % decrease of capsaicinoids at the beginning ($t < 100$ min) of drying at 30 and 50 °C was observed, but capsaicinoids remains constant the rest of process. This behavior had been observed by Montoya-Ballesteros *et al.* (2017) during drying of *Capsicum annuum* L. var. *glabriusculum*, and they concluded that the effect may be due to peroxidase (POD) activity. At 30 and 50 °C the POD activity explains the initial decrease of capsaicinoids but water lost during drying produces POD inactivation (Bernal *et al.*, 1993).

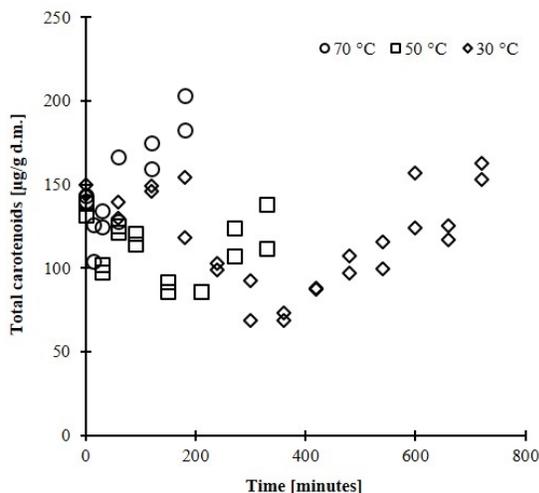


Fig. 4. Total carotenoids evolution during drying of red habanero chili pepper slices ($n = 2$) at 30 °C, 50 °C, and 70 °C.

3.2.2 Total carotenoids

The characteristic intense red color of this fruit is due to carotenoid pigments that are mainly synthesized during fruit ripening (Menichini *et al.*, 2009). The initial concentrations of total carotenoids were $141.2 \pm 6.1 \mu\text{g/g}$ dry matter. This concentration is higher in comparison with the values reported by Segura-Campos (2013) for different habanero chili pepper genotypes, which ranged from 10.0 to 12.6 $\mu\text{g/g}$ sample or by Howard (2000) of 86.6 $\mu\text{g/g}$ dry matter. The evolution of total carotenoids during the drying process at different temperatures is shown in Fig. 4.

The total carotenoids concentration apparently increases during convective drying at high temperatures (70 °C), but at low temperatures the total carotenoids concentration presents variations. These results are consistent with those reported by other authors and this suggests that biosynthesis and continuous degradation of carotenoids occur during drying (Kevrešan *et al.*, 2009; Topuz *et al.*, 2009). The slow drying allows under-ripening that can modify, by biosynthetic processes, initial concentration of the yellow (zeaxanthin, β -cryptoxanthin and β -carotene) fraction, the red (capsorubin and capsanthin) fraction or both (Mínguez-Mosquera *et al.*, 1994). At the same time, the fruit moisture content, together with the variables temperature and drying time, determine the changes (whether positive, negative, or none) in the fruit carotenoid concentration. After the first minutes, the total carotenoids in fruits, metabolically active, maintain complete their enzymatic capacity

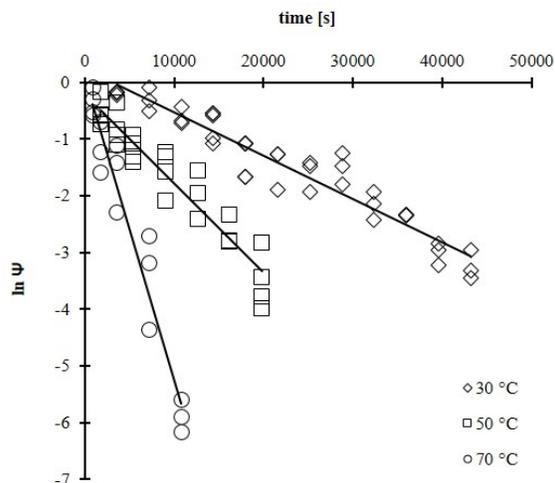


Fig. 5. Natural logarithm of moisture and time relation for red habanero chili pepper slices dried at 30 °C, 50 °C, and 70 °C.

reached their concentration, not only overcoming the initial loss but reaching concentrations higher than those in the fresh fruit. At minor water content in the sample only slight oscillations around the maximum carotenoid total content was determinate. As a consequence, the total carotenoids apparently remain constant. However, this situation differs from that reported by other authors (Di Scala & Crapiste, 2008; Mínguez-Mosquera *et al.*, 1994), who found that a higher concentration of carotenoids is observed on increasing the process temperature, which may be due to the shorter drying times. This means that the degradation of the total carotenoids decreases when the residence time is shorter.

These results indicate that to optimize the retention of bioactive compounds it is not necessary to employ a mathematical model for total carotenoid and total capsaicinoids evolution because these compounds remain constant (or increase) upon drying between 40 and 70 °C. The time of process is then the principal factor for the bioactive compounds preservation, for that the determination of average diffusivity of water vapor allow the knowledge and optimization of process. In the next section the average diffusivity determination is discussed.

3.3 Effective diffusion and activation energy coefficients

Average water diffusivities at the three temperatures were estimated with Eqs. (3) to (5) from the linear zone of the experimental $\ln \Psi$ vs t (Fig. 5) with a 95%

confidence interval. The lower and upper limits are listed in Table 1. The relevance of the fit of Eq. (3) in the linear zone of experimental $\ln \Psi$ vs t is shown in Fig. 5 because, at the beginning of drying dynamic, the behavior is not linear, partially due to the initial effect of Eq. (2) (Páramo *et al.*, 2010) and partially due to the initial heat transfer (García-Alvarado *et al.*, 2014; Herman-Lara *et al.*, 2005). The average of half wall thickness of the slices (Fig. 1) during drying was 0.76 mm and the average slice height was 4.59 mm, therefore $(l/l_y)^2 \approx 0.03$ and it is not clearly defined whether the 2D solution is required. The average diffusivities were then calculated with Eq. (5) for both the 1D and 2D cases. The results showed a maximum difference of 3% in diffusivity values and therefore the diffusivities were calculated with the 1D assumption. The average diffusivities estimated by this method show that the temperature had a significant effect ($p < 0.05$) because all 95% confidence intervals overlap (Table 1). The average diffusivities obtained differ to those reported by other authors, as can be seen from the data in Table 2. It is possible to speculate that the differences are due to sample shape and size. Some of the values reported in Table 2 are complete outliers. It should be noted that NaCl in water has a diffusivity of around $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (a solute in liquid water). Therefore, the average water diffusivities reported in the order of $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in Table 2 (Vega *et al.*, 2007) are an order of magnitude outside the aforementioned value. In both cases the sample size (characteristic length for diffusion l) may be incorrectly estimated: in one case this value is reported as 1 cm (extremely high) and in another case this distance was not reported. It is important to note that the analytical solution of the mass transfer equation must be selected with the coordinate system that best represents the samples and the appropriate length must be selected. Otherwise, the average diffusivities would be overestimated or underestimated.

As expected, the values obtained for the diffusion coefficient increased with temperature from $1.661 - 2.035 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ at 30 °C to $9.674 - 13.428 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ at 70 °C; which demonstrates a decrease in the residence time or in the drying process at higher temperature (Table 1). The Eq. (7) parameters resulted in $E_a = 39.575 \text{ kJ gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Fig. 6) and $D_0 = 1.197 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Great differences, up to 2 magnitude orders, can be observed with respect to water diffusivities reported by other authors listed in

Table 2.

Table 1. Confidence interval (95%) of effective diffusivity at different drying air temperatures.

Temperature	Confidence interval of $D_{ef} \times 10^{11} [\text{m}^2/\text{s}]$		
	Lower limit	Estimated	Upper limit
30	1.661	1.848	2.035
50	4.098	4.62	5.143
70	9.674	11.551	13.428

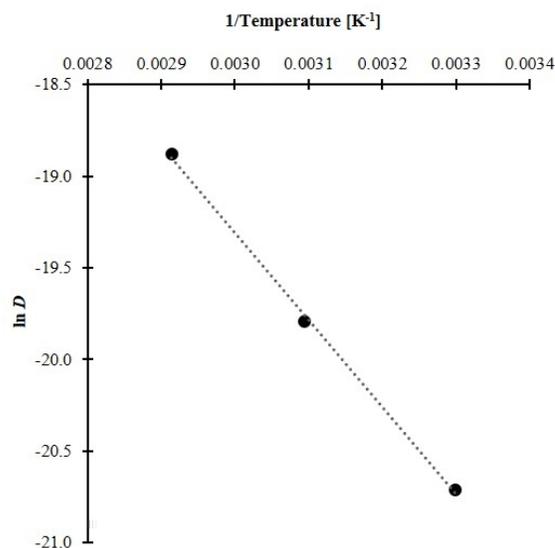


Fig. 6. Representation of Arrhenius equation for the temperature and effective diffusivity relation for red habanero chili pepper slices.

The only explanation for such differences is the characteristic length for diffusion elected. As example, Vega *et al.*, (2007) reported water diffusivities of $0.32 - 1.12 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ for 50-80 oC. These values are excessive; taking into account that typical diffusivity of small molecules in liquid phase at 50-80 oC is in the order of $1 - 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. It is possible that Vega *et al.*, (2007) used 0.005 m as characteristic length for diffusion (Table 2), which is the half of cube length but the cube may be hollow like the hollow cylinders of Fig. 1, and therefore this water diffusivity overestimated. The water diffusion in fruits like chili occurs in the fruits wall like can be observed in Fig. 1 and considered in Eq. (4).

Table 2. Effective diffusivity and activation energy of different capsicum fruits at different drying air temperatures.

Author	Capsicum fruits	Evaluated drying air temperatures (°C)	Ea [kJ/(mol K)]	$D \times 10^{11}$ [m ² /s]	Geometry descriptions	Applied equation
Faustino <i>et al.</i> (2007)	Green bell pepper	30 °C-70 °C	47.10	90.0-800.0	Slices, diameter: 2.5 cm. Thickness: 3-4 mm	$\Psi = \frac{4}{b_1^2} e^{-Db_1^2 t/r^2}$
Vega <i>et al.</i> (2007)	Red bell pepper (Var. Lamuyo)	50 °C-80 °C	39.70	320.0-1120.0	Cubes of 1 cm without seeds and placenta	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4l^2}$
Di Scala <i>et al.</i> (2008)	Red pepper	50 °C-90 °C	33.83	50.1-83.2	Slices, 2 x 2 cm Thickness: 5 mm	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4l^2}$
Arslan and Özcan (2011)	Red bell-pepper	50 °C and 70 °C	NR	40.0 and 131.0	Slices Thickness: 1 cm	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4l^2}$
Melo, Pereira <i>et al.</i> (2015)	Hot pepper (Var. Cheiro)	50 °C-70 °C	38.66	89.0-229.3	NR	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4l^2}$
Deng <i>et al.</i> (2017)	Red pepper (<i>Capsicum annuum</i> L.)	50 °C-80 °C	48.90	13.8-68.7	Fresh fruit, diameter: 6.3 cm, height: 1.2 cm.	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4H^2}$
Present work	Red Habanero chili pepper	30 °C-70 °C	39.57	1.7-13.4	Rings, diameter: 2.7 cm, height: 5 mm Fresh wall thickness: 1.92 mm	$\Psi = \frac{8}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/4l^2}$

NR: not reported

As it was stated, food drying involves simultaneous heat and mass transfer in which the heat transfer properties are well understood and therefore the process design requires the estimation of mass transfer properties. (Herman-Lara *et al.*, 2005; Hernández-Díaz *et al.*, 2013; García-Alvarado *et al.*, 2014). These mass transfer properties are the Eq. (7) parameters for habanero pepper which can be directly applied in batch bed drying simulation and its thermal analysis through the Luikov-García Equations (García-Alvarado *et al.*, 2014) jointly solved with heat and mass balances in drying air (Heman-Lara *et al.*, 2005) and energy equations (Hernández-Díaz *et al.*, 2013).

3.4 Simulation of batch bed drying

Some confusion exists over the difference between particle drying and batch bed drying (Vega *et al.*, 2007; Castañeda-Pérez *et al.* 2017). Vega *et al.*, (2007) described the batch drying of a red bell pepper bed (loading 7 kg/m²) and used Eq. (4) for diffusivity estimation. Similarly, Castañeda-Pérez *et al.* (2017) describe the batch drying of vibro-fluidized bed for diffusivity estimation. The main difference between particle and batch bed drying is the air variables: in particle drying, air temperature and moisture may be considered constant because the air mass flow is in excess greater than solid particle. In the case of batch bed drying the evaporated water produces an increase in air moisture and the evaporation latent heat produces a decrease in air temperature. Therefore,

diffusivities from fixed bed drying have an error in air temperature and in the interface resistance assumptions. In order to demonstrate the described effect a batch bed drying of habanero red pepper was implemented and the air outlet temperature was followed during process. Additionally, the process was simulated by using Luikov- García Equations jointly with heat and mass balances in drying air and the diffusivities estimated in section 3.3.

Luikov-García Equations (García-Alvarado *et al.*, 2014) in 1D rectangular coordinate expressed in dimensionless time (τ) and coordinate axe (ξ) in an ideal mixed stage (j) of a fix bed dryer are,

Heat and mass transfer within red habanero pepper,

$$\frac{\partial T_{\beta j}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\alpha \frac{\partial T_{\beta j}}{\partial \xi} \right) \quad \text{in } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (8)$$

$$\frac{\partial X_{\beta j}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\phi \frac{\partial X_{\beta j}}{\partial \xi} \right) \quad \text{in } 0 \leq \xi \leq 1 \quad (9)$$

Where, $\tau = D_{ref} t / l^2$, $\xi = z/l$, $\phi = D_0 e^{-E_a/RT} / D_{ref}$, $\alpha = k_{\beta} / C_p \rho_{\beta} D_{ref}$.

Heat and mass transfer at interface,

$$-\frac{\partial T_{\beta ji}}{\partial \xi} = \frac{hl(T_{\beta ji} - T_{\gamma j}) + k_c l \rho_{\gamma} (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda_{wv}}{k_{\beta}}, \quad \text{at } \xi = 1 \quad (10)$$

$$-\frac{\partial X_{\beta ji}}{\partial \xi} = \frac{k_c l \rho_j (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j})}{D_0 e^{-E_a/RT} \rho_{\beta s}}, \quad \text{at } \xi = 1 \quad (11)$$

The temperature ($T_{\beta ji}$) and moistures ($X_{\beta ji}$, $X_{\gamma ji}$) at the interface are related with Raoul's law at interface (García-Alvarado *et al.*, 2014),

$$X_{\gamma ji} = \frac{a_{wj} P_{wj} / P}{1 - a_{wj} P_{wj} / P} \frac{18}{29} \quad (12)$$

with Henderson-García (García-Alvarado *et al.*, 1995) sorption isotherm equation,

$$a_{wj} = 1 - \exp \left(k_1 T_{\beta ji}^{k_2} X_{\beta ji}^{k_3 + k_4 + k_5 T_{\beta ji}^2} \right) \quad (13)$$

and extended Antoine Equation (Perry *et al.*, 1997) for water vapor pressure,

$$P_{wj} = \exp \left(73.649 - 7258.2 / T_{\beta ji} - 7.3037 \ln T_{\beta ji} + 4.1653 \times 10^{-6} T_{\beta ji}^2 \right) \quad (14)$$

Heat and mass balances in drying air describes its temperature and moisture dynamic which are

neglected in the studies where diffusivities were estimated from Eq. (4) and fixed bed drying kinetics. Referred balances in drying air (Hernan-Lara *et al.*, 2005) expressed in dimensionless time in an ideal mixed stage of fix bed dryer are,

$$\frac{\partial H_{\gamma j}}{\partial \tau} = \frac{k_c l^2 \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda}{\varepsilon \rho_j D_{ref}} + \frac{hl^2 a (T_{\beta ji} - T_{\gamma ji})}{\varepsilon \rho_{\gamma} D_{ref}} + \dots \quad (15)$$

$$\frac{\partial X_{\gamma j}}{\partial \tau} = \frac{k_x l^2 \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j})}{\varepsilon \rho_{\gamma} D_{ref}} - \frac{G_{\gamma} l^2 (X_{\gamma j} - X_{\gamma j-1})}{\varepsilon \rho_{\gamma} D_{ref} V_j} - \frac{h_{out} a_{out} l^2 (T_{\gamma j} - T_{out})}{\varepsilon \rho_{\gamma} D_{ref}} - \frac{G_{\gamma} l^2 (H_{\gamma j} - H_{\gamma j-1})}{\varepsilon \rho_{\gamma} D_{ref} V_j}, \quad \text{in } V_{\gamma} \quad (16)$$

Where air enthalpy is defined as,

$$H_{\gamma j} = C_p a T_{\gamma j} + (H_{wv}^0 + C_p w_{wv} T_{\gamma j}) X_{\gamma j} \quad (17)$$

The energy required (Hernández-Díaz *et al.*, 2013) for air drying heating is,

$$E_0 = \int_0^t G_{\gamma} (H_{\gamma 0} - H_{\gamma out}) dt \quad (18)$$

The energy applied in water evaporation,

$$E_1 = \int_0^t \sum_{j=1}^n k_c \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda dt \quad (19)$$

Therefore Eq. (20) may be expressed as,

$$\frac{dE_1}{d\tau} = \sum_{j=1}^n \frac{k_c l^2 \rho_{\gamma} a (X_{\gamma ji} - X_{\gamma j}) \lambda}{D_{ref}} \quad (20)$$

And the overall thermal efficiency is the ratio between the energy applied in water evaporation over the energy required in air,

$$\eta = \frac{E_1}{E_0} \quad (21)$$

Eqs. (8) to (11) were discretized in the position derivative and solved jointly with (15), (16) and (21) as an ordinary differential equations (ODE) system. Eq. (8) to (22) were solved for every ideal mixed stage (j) assuming that the fix bed is represented by 1 ($N = 1$), 5 ($N = 5$) and 10 ($N = 10$) ideal mixed stages. The total of properties required and the experimental conditions are listed in Table 3.

Table 3. Thermodynamic and transfer properties jointly with process variables used in Eqs. (8)-(21)

Property or Variable	Value or Eq.	Reference
D_{ref}	$1.13 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Experimental
D_0, E_a	$e^{-9.03} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}, 3.96 \times 10^4 \text{ J gmol}^{-1}$	Experimental
k_β	$0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Herman et al. (2005)
h, k_c	$100 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}, 0.05 \text{ ms}^{-1}$	Herman et al. (2005)
k_1, k_3 Eq.(13)	$e^{-0.964}, 0.723$	Fitted to data of
k_2, k_4, k_5 Eq.(13)	0, 0, 0	Di Scala & Crapiste (2008)
$\rho_{\beta,s}$	400 kg m^{-3}	Estimated
ρ_γ	Ideal gas equation kg m^{-3}	Calculated
Cp_w, Cp_β	$4185, 2000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Herman et al. (2005)
Cp_a, Cp_{wv}	$1000, 1609 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Herman et al. (2005)
H_{wv}^0	$2.501 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$	Herman et al. (2005)
λ	$H_\gamma - Cp_w T$	Eq. (18)
l, l_y, r	0.0005, 0.0025, 0.0127	Experimental
ε	0.76	Experimental
a	$(1 - \varepsilon)A_\beta/V_\beta \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$	Calculated
A_β	$2\pi(2r + 2l)2l_y \text{ m}^2$	Hollow cylinder
V_β	$\pi[(r + 2l)^2 - r^2]2l_y \text{ m}^3$	Hollow cylinder
V_j	$7.9925 \times 10^{-4}/N \text{ m}^3$	Experimental
G_λ	$1.43 \times 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$	Experimental
$T_{\gamma 0}, X_{\gamma 0}$	$70 \text{ }^\circ\text{C}, 0.017 \text{ kg kg dm}^{-1}$	Experimental
T_{out}	28°C	Experimental

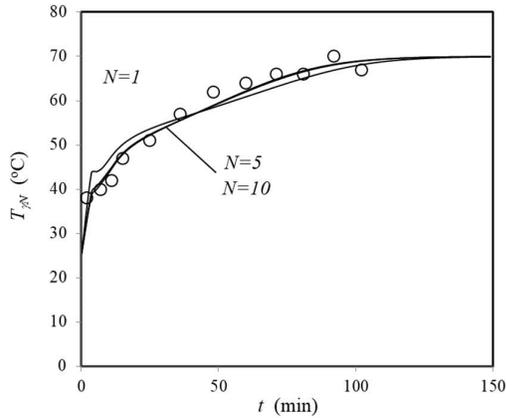


Fig. 7. Experimental (o) and simulated (at $N = 1$, $N = 5$ and $N = 10$) outlet air temperature of a batch fixed bed drying of red habanero chili pepper.

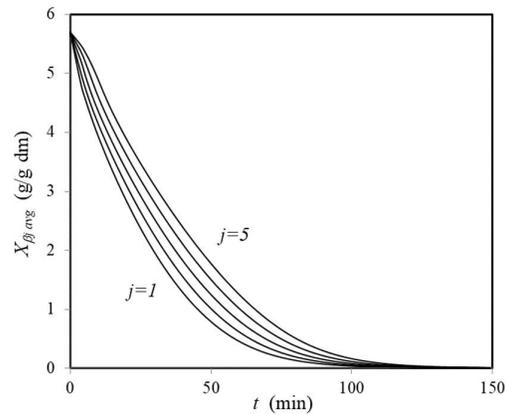


Fig. 8. Simulated average moisture of red habanero chili pepper dried in a batch fixed bed with $N = 5$ ideal mixed stages.

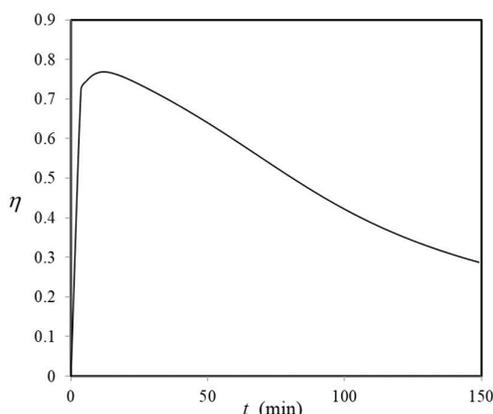


Fig. 9. Thermal efficiency of a batch fixed bed drying of red habanero chili pepper.

The experimental outlet air temperature jointly with simulated at $N = 1$, $N = 5$ and $N = 10$ are plotted in Fig. 7. It is evident that outlet air temperature differs from inlet temperature practically until the end of drying. There is no evidence that $N = 5$ produces different results than $N = 10$, and therefore the rest of the results were obtained at $N = 5$. The simulated habanero red pepper average moistures ($X_{\beta j avg} = \int_0^1 X_{\beta j} d\xi$) were plotted in in Fig. 8, in which is evident the different moistures reached at different ideal mixed stages due to the variations in temperature and moisture of drying air. This effect is fundamental for the overall thermal efficiency, plotted in Fig. 9. At the beginning of drying, the thermal efficiency is high (up to 60%) due to the high moisture in product, but the process is incomplete. The overall thermal efficiency decreases with product moisture, and therefore, the drying process must be stopped in an optimal point, in which the product moistures were homogeneous (like can be observed at the end of process in Fig. 8), below to a required value and preserve the maximal thermal efficiency as possible. The estimated diffusivities in this work may be used in order to design an optimal thermally drying process.

Conclusions

The effect of air-drying temperature (30, 50 and 70 °C) on bioactive compounds (capsaicin, dihydrocapsaicin and total carotenoids) for red Habanero chili pepper and the water transport during the drying process were investigated. The results indicate that the greater retention of phytochemicals was achieved with

high drying temperatures (70 °C). The capsaicinoids content remained constant during the drying process. The total carotenoids content appeared to increase. These results indicate that optimum drying conditions are directly dependent on energy consumption because the bioactive compounds remain constant between 30 and 70 °C. A simulation model was built and demonstrated that thermal efficiency depends on heat and mass transfer during drying and product final moisture. Therefore, the average water diffusivities estimated with the correct chili slice shape and size are the most relevant properties required to predict chili pepper drying dynamics and thermal efficiency.

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) for scholarships provided to J.A. Olguín-Rojas and L.A.Vazquez-León. The authors express their gratitude to the Fondo Sectorial de Investigación para la Educación (project no. CB-256084), as well as to Tecnológico Nacional de México (project no. 5922.16-P) and University of Cadiz (OT2017/032) for financial support.

Nomenclature

a	specific area (m^2/m^3)
a_w	water activity
A_{450}	absorbance at 450 nm
$A_{1\text{cm}}^{1\%}$	absorbance in a 1 cm cell of a carotenoid solution at 1 mg/100 mL
A	particle transfer surface (m^2)
C	total carotenoids content ($\mu\text{g}/\text{g}$)
D	water average diffusivity (m^2/s)
E	energy consumption (J/kg)
E_a	activation energy for diffusion (J/mol)
G	mass flow (kg/s)
h	heat transfer coefficient ($\text{W}/\text{m}^2\text{K}$)
k	heat conductivity (W/mK)
k_c	mass transfer coefficient (m/s)
$k_1 \dots k_5$	Henderson-Garcia equation parameters (Eq.13)
l_y	half height of chili slices (m)
l	half thickness of chili slices wall (m)
m	slope (1/s)
N	number of ideal mixed stages.
P	pressure (Pa)
r	internal radius of hollow cylinder (Fig. 1) (m)

R	ideal gas constant (8.3143 J/mol/K)
T	temperature (K or °C)
t	time (s)
X	moisture content (kg/kg dm)
z	rectangular spatial coordinate (m)
<i>Greek symbols</i>	
α	thermal diffusivity (m ² /s)
δ	intercept
ε	porosity
η	thermal efficiency
H_{wv}^0	water latent heat at reference value (J/kg)
λ	latent heat of evaporation (J/kg)
ξ	any dimensionless coordinate
ρ	density (kg/m ³)
τ	drying time (s)
ϕ	thermographic coefficient (m ² /s)
Ψ	dimensionless moisture content
<i>Subscripts</i>	
0	at the beginning of the drying process
avg	indicate averaged over space
e	at equilibrium
j	ideal mixed stage
out	indicate ambient condition
v	for vapor
ref	at reference
w	for water
wv	indicate water vapor
β	indicate solid phase
γ	indicate gas phase (air)

References

- AOAC. (2006). Official Methods of Analysis. Washington, D.C.: Association of Official Analytical Chemists.
- Arslan, D., & Özcan, M. M. (2011). Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annuum* L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content. *Food and Bioproducts Processing* 89, 504-513. doi: 10.1016/j.fbp.2010.09.009
- Barbero, G., Liazid, A., Palma, M., & Barroso, C. (2008). Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers. *Talanta* 75, 1332-1337. doi: 10.1016/j.talanta.2008.01.046
- Barbero, G. F., Ruiz, A. G., Liazid, A., Palma, M., Vera, J. C., & Barroso, C. G. (2014). Evolution of total and individual capsaicinoids in peppers during ripening of the Cayenne pepper plant (*Capsicum annuum* L.). *Food Chemistry* 153, 200-206. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.12.068
- Bernal, M. A., Calderon, A. A., Pedreno, M. A., Munoz, R., Ros Barcelo, A., & Merino de Caceres, F. (1993). Capsaicin oxidation by peroxidase from *Capsicum annuum* (variety *Annuum*) fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41, 1041-1044. doi: 10.1021/jf00031a004
- Castañeda-Pérez, E., Vizcarra-Mendoza, M., Betancur-Ancona, D., Hernández-Martínez, D., & Anaya-Sosa, I. (2018). Valorización de desechos de cebolla (*Allium cepa* L.) mediante secado en lecho vibro-fluidizado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 17, 289-301.
- Castro, A. M., Mayorga, E. Y., & Moreno, F. L. (2018). Mathematical modelling of convective drying of fruits: A review. *Journal of Food Engineering* 223, 152-167. doi: https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.012
- Cichewicz, R. H., & Thorpe, P. A. (1996). The antimicrobial properties of chile peppers (*Capsicum* species) and their uses in Mayan medicine. *Journal of Ethnopharmacology* 52, 61-70. doi: https://doi.org/10.1016/0378-8741(96)01384-0
- Cisneros-Pineda, O., Torres-Tapia, L. W., Gutiérrez-Pacheco, L. C., Contreras-Martín, F., González-Estrada, T., & Peraza-Sánchez, S. R. (2007). Capsaicinoids quantification in chili peppers cultivated in the state of Yucatan, Mexico. *Food Chemistry* 104, 1755-1760.
- Chinn, M. S., Sharma-Shivappa, R. R., & Cotter, J. L. (2011). Solvent extraction and quantification of capsaicinoids from *Capsicum chinense*. *Food and Bioproducts Processing* 89, 340-345. doi: 10.1016/j.fbp.2010.08.003
- Deng, L.-Z., Yang, X.-H., Mujumdar, A. S., Zhao, J.-H., Wang, D., Zhang, Q., . . . Xiao, H.-W. (2017). Red pepper (*Capsicum annuum* L.) drying: Effects of different drying methods on drying kinetics, physicochemical properties, antioxidant capacity, and microstructure. *Drying Technology* 36, 893-907. doi: 10.1080/07373937.2017.1361439

- Di Scala, K., & Crapiste, G. (2008). Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. *LWT - Food Science and Technology* 41, 789-795. doi: 10.1016/j.lwt.2007.06.007
- Faustino, J. M. F., Barroca, M. J., & Guiné, R. P. F. (2007). Study of the drying kinetics of green bell pepper and chemical characterization. *Food and Bioprocesses Processing* 85, 163-170. doi: 10.1205/fbp07009
- Fernández, M. P. R., Gracia, I., de Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2012). Extraction of *Capsicum annum* oleoresin by maceration and ultrasound-assisted extraction: Influence of parameters and process modeling. *Journal of Food Process Engineering* 36, 343-352. doi: 10.1111/j.1745-4530.2012.00702.x
- García-Alvarado, M.A., De la Cruz-Medina, J., Waliszewski-Kubiak, K.N., Salgado-Cervantes, M.A. (1995). Statistical analysis of the GAB and Henderson equations for sorption isotherms of foods. *Drying Technology* 13, 2141-2152.
- García-Alvarado, M. A., Pacheco-Aguirre, F. M., & Ruiz-López, I. I. (2014). Analytical solution of simultaneous heat and mass transfer equations during food drying. *Journal of Food Engineering* 142, 39-45. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.06.001
- Giuffrida, D., Dugo, P., Torre, G., Bignardi, C., Cavazza, A., Corradini, C., & Dugo, G. (2013). Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. *Food Chemistry* 140, 794-802. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.060
- Herman-Lara, H., Salgado-Cervantes, M.A., & García-Alvarado, M.A. (2005). Mathematical simulation of convection food batch drying with assumptions of plug flow and complete mixing of air. *Journal of Food Engineering* 68, 321-327.
- Hernández-Díaz, W.N., Hernández-Campos, F.J., Vargas-Galarza, Z., Rodríguez-Jimenes, G.C., & García-Alvarado, M.A. (2013). Coffee grain rotary drying optimization. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(2), 315-325.
- Howard, L. R., Talcott, S. T., Brenes, C. H., & Villalon, B. (2000). Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum species*) as influenced by maturity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 1713-1720. doi: 10.1021/jf990916t
- Kaleemullah, S., & Kailappan, R. (2006). Modelling of thin-layer drying kinetics of red chillies. *Journal of Food Engineering* 76, 531-537. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.05.049
- Kevrešan, Ž. S., Mandić, A. P., Kuhajda, K. N., & Sakač, M. B. (2009). Carotenoid content in fresh and dry pepper (*Capsicum annum* L.): Fruits for paprika production. *Food Processing, Quality and Safety* 36, 21-27.
- Menichini, F., Tundis, R., Bonesi, M., Loizzo, M. R., Conforti, F., Statti, G., . . . Menichini, F. (2009). The influence of fruit ripening on the phytochemical content and biological activity of *Capsicum chinense* Jacq. cv Habanero. *Food Chemistry* 114, 553-560. doi: https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.086
- Minguez-Mosquera, M. I., Jaren-Galan, M., & Garrido-Fernandez, J. (1994). Influence of the industrial drying processes of pepper fruits (*Capsicum annum* Cv. Bola) for paprika on the carotenoid content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42, 1190-1193. doi: 10.1021/jf00041a026
- Montoya-Ballesteros, L. C., González-León, A., García-Alvarado, M. A., & Rodríguez-Jimenes, G. C. (2014). Bioactive compounds during drying of chili peppers. *Drying Technology* 32, 1486-1499. doi: 10.1080/07373937.2014.902381
- Montoya-Ballesteros, L. C., González-León, A., Martínez-Núñez, Y. J., Robles-Burgueño, M. R., García-Alvarado, M. A., & Rodríguez-Jimenes, G. C. (2017). Impact of open sun drying and hot air drying on capsaicin, capsanthin, and ascorbic acid content in chiltepin (*Capsicum annum* L. var. glabriusculum). *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 813-825.
- Páramo, D., García-Alamilla, P., Salgado-Cervantes, M. A., Robles-Olvera, V. J., Rodríguez-Jimenes, G. C., & García-Alvarado, M. A. (2010). Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. *Journal of Food Engineering* 99, 276-283. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.02.028

- Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (1997). *Perry's Chemical Engineering Handbook*, seventh ed. McGraw-Hill International Student Edition.
- Pino, J., González, M., Ceballos, L., Centurión-Yah, A. R., Trujillo-Aguirre, J., Latournerie-Moreno, L., & Sauri-Duch, E. (2007). Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (*Capsicum chinense* Jack.) cultivars grown in Yucatan. *Food Chemistry* 104, 1682-1686. doi: 10.1016/j.foodchem.2006.12.067
- Pontes, S. F. O., Santos, C. T., Bonomo, R., Pontes, L., & Fontan, R. d. C. I. (2009). Determinação das curvas de secagem em camada delgada de pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) a diferentes temperaturas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* 11, 143-148. doi: 10.15871/1517-8595/rbpa.v11n2p143-148
- Reyes-Escogido, M. d. L., Gonzalez-Mondragon, E. G., & Vazquez-Tzompantzi, E. (2011). Chemical and pharmacological aspects of capsaicin. *Molecules* 16, 1253-1270. doi: 10.3390/molecules16021253
- Rodriguez-Amaya, D. B., & Kimura, M. (2004). *HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis* (Vol. 2): International Food Policy Research Institute (IFPRI) Washington.
- Ruiz-Lau, N., Medina-Lara, F., Minero-García, Y., Zamudio-Moreno, E., Guzmán-Antonio, A., Echevarría-Machado, I., & Martínez-Estévez, M. (2011). Water deficit affects the accumulation of capsaicinoids in fruits of *Capsicum chinense* Jacq. *HortScience* 46, 487-492.
- Segura Campos, M. R., Ramírez Gómez, K., Moguel Ordoñez, Y., & Betancur Ancona, D. (2013). Polyphenols, ascorbic acid and carotenoids contents and antioxidant properties of habanero pepper (*Capsicum chinense*) fruit. *Food and Nutrition Sciences* 4, 47-54. doi: 10.4236/fns.2013.48A006
- Topuz, A., Feng, H., & Kushad, M. (2009). The effect of drying method and storage on color characteristics of paprika. *LWT - Food Science and Technology* 42, 1667-1673. doi: 10.1016/j.lwt.2009.05.014
- Vargas-González, S., Pacheco-Aguirre, F.M., López-Sánchez, E., Carrillo-Ahumada, J., Ruiz-López, I.I., & García-Alvarado, M.A. (2017). Analytical solutions of conduction/diffusion equation in media contacting a finite volume solution and their topological relations. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 16, 911-922.
- Vázquez-León, L. A., Páramo-Calderón, D. E., Robles-Olvera, V. J., Valdés-Rodríguez, O. A., Pérez-Vázquez, A., García-Alvarado, M. A., & Rodríguez-Jimenes, G. C. (2017). Variation in bioactive compounds and antiradical activity of Moringa oleifera leaves: influence of climatic factors, tree age, and soil parameters. *European Food Research and Technology* 243, 1593-1608. doi: 10.1007/s00217-017-2868-4
- Vega, A., Fito, P., Andrés, A., & Lemus, R. (2007). Mathematical modeling of hot-air drying kinetics of red bell pepper (var. *Lamuyo*). *Journal of Food Engineering* 79, 1460-1466. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2006.04.028
- Wahyuni, Y., Ballester, A.-R., Sudarmonowati, E., Bino, R. J., & Bovy, A. G. (2011). Metabolite biodiversity in pepper (*Capsicum*) fruits of thirty-two diverse accessions: Variation in health-related compounds and implications for breeding. *Phytochemistry* 72, 1358-1370. doi: 10.1016/j.phytochem.2011.03.016

ANEXO D. Memoria *in extenso*.

Publicado en el libro "Avance de la Ciencia en México" (ISBN 978-607-95228-8-9).

SECADO POR ASPERSIÓN DE EXTRACTOS DE CHILE HABANERO EMPLEANDO GOMA ARÁBIGA COMO MATERIAL DE SOPORTE

J.A. Olguín-Rojas¹, *M. Morales-Guillermo¹; J. Contreras Escobar²; M. Ramirez-Velazquez²; J. Torres-Cadena²; M. A. Garcia-Alvarado¹; G.C. Rodríguez-Jimenes¹.

¹Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz

²Programa Interinstitucional para el Fortalecimiento de la Investigación y el Posgrado del Pacífico

RESUMEN

Los extractos de chile habanero contienen fitoquímicos de interés, debido a la actividad bioquímica benéfica para la salud humana. El secado por aspersión es el proceso más empleado para la conservación de extractos de origen natural. Sin embargo, es necesario emplear materiales de soporte o encapsulante que permitan proteger dichos compuestos del medio ambiente. La goma arábiga es uno de los materiales más empleados para secar extractos vegetales. El secado por aspersión se llevó a cabo en un secador por aspersión Buchi 290 empleando 140 - 130 °C y 70 °C – 60 °C de temperaturas de entrada y salida respectivamente. Se empleó una mezcla de goma arábiga y sílice precipitada (95:05) en dos relaciones 66.6 % y 80 %. Se evaluó el efecto de las variables del secado sobre la humedad, a_w , rendimiento del proceso, densidad a granel y fluidez de las partículas obtenidas. El análisis estadístico mostro que no hay diferencia significativa en la a_w ($p < 0.05$), la concentración de material de soporte tiene efecto significativo en el contenido de humedad y el efecto combinado de la concentración de material de soporte y la temperatura de salida sobre el rendimiento del proceso y densidad a granel, finalmente ninguna de las variables en el rango evaluado tiene efecto sobre la fluidez del polvo obtenido, el cual presenta una fluidez media.

1. INTRODUCCIÓN

El chile habanero (*Capsicum chinense*) destaca debido a su contenido de capsaicina en el fruto [1], así como su aroma y su variedad de color al alcanzar la madurez, los cuales van desde amarillo, naranja, rojo, morado o blanco [2]. Además de los capsaicinoides, el fruto presenta otros compuestos de interés, tales como, carotenoides y compuestos fenólicos; estos fitoquímicos o compuestos bioactivos, han demostrado tener efectos positivos en los humanos, por lo cual el uso de estos compuestos ha sido amplio, en industrias como la química, farmacéutica y recientemente en la industria alimentaria [3, 4]. El proceso principal para la obtención de dichos compuestos, es la extracción sólido líquido, en el cual el chile previamente deshidratado, es puesto en contacto con un solvente, generalmente etanol [5, 6]. Sin embargo, los compuestos bioactivos del extracto obtenido están propensos a la degradación debido a la exposición al medio ambiente (luz, calor y oxígeno). Una alternativa para la conservación de compuestos bioactivos a partir de extractos vegetales es el secado por aspersión, dicho proceso permite generar partículas de fácil manipulación, en las cuales los compuestos bioactivos, son protegidos del ambiente por un recubrimiento polimérico, estas partículas permiten una mejor dosificación del agente activo [7]. Estos productos seco, polvos o capsulas, se ha empleado ampliamente en industrias tales como la farmacéutica, para la liberación controlada de fármacos, en la industria de los alimentos, para el control de propiedades

sensoriales, como el sabor, color, olor y textura, también permite la adición de compuestos benéficos a la salud [8-11]. Los parámetros del proceso a tener en cuenta durante el secado por aspersión de extractos vegetales son: temperaturas de entrada y de salida del agente de secado, las propiedades del gas (humedad, velocidad de flujo), así como, la velocidad, el contenido de sólidos, tipo de disolvente, viscosidad y la tensión superficial de la solución de alimentación o extracto además de la naturaleza de los compuestos bioactivos [12, 13]. El objetivo de este trabajo se centra en evaluar las condiciones de operación del secado por aspersión en ciclo cerrado de extractos de chile habanero, considerando las variables del proceso (temperatura de entrada y salida del gas de secado) y solución de alimentación (concentración del material de soporte), sobre la humedad, aw, rendimiento del proceso, densidad a granel y fluidez de las partículas obtenidas (evaluada por el índice de Carr y la relación de Hausen).

2. TEORÍA

El cultivo del chile ha tenido importancia en la historia, tradición y cultura de México, ha llegado a ser un producto agrícola con alta demanda mundial, ubicada entre las siete hortalizas más cultivadas del mundo, con una producción mundial estimada de 24 millones de toneladas [14]. El género *Capsicum chinense*, al cual pertenece el chile habanero, es originario del Amazonas e introducido en Centro América, la región de Yucatán y las islas del Caribe [15]. Dentro de los atributos del chile habanero, destaca principalmente su alta concentración de capsaicinoides, con respecto a las demás especies del género *Capsicum spp.* Así como su aroma y su variedad de color al alcanzar la madurez, los cuales van desde amarillo, naranja, rojo, morado o blanco [2, 16]. Diversas investigaciones han demostrado que los capsaicinoides, y la capsaicina, en particular, tienen una amplia variedad de actividades biológicas y fisiológicas que les proporcionan funciones tales como antioxidantes, anticarcinogénicos, y los antiinflamatorios [4].

La oleoresina de *capsicum* es un aceite viscoso de color intenso, con aroma típico al chile, se extrae a partir de frutos maduros pertenecientes al género *capsicum* en sus diferentes variedades (*annuum*, *chinense* y *frutescens*). Para su obtención, convencionalmente, se realiza un proceso de extracción con solventes orgánicos (hexano o etanol principalmente), mediante maceración [17], recientemente se ha evaluado la extracción sólido líquido por maceración en etapas múltiples de matrices vegetales, con la intención de incrementar el rendimiento del proceso de extracción [18]. El extracto resultante contiene una mezcla compleja de aceites esenciales, ceras materiales coloreados y capsaicinoides [17]. También contiene ácidos de resinas y sus ésteres, proteínas, aminoácidos, terpenos y productos de oxidación o polimerización de éstos. Sin embargo, son aquellos fitoquímicos con actividad biológica o benéfica para el ser humano (carotenoides, compuestos fenólicos y capsaicinoides) los de mayor interés. Una alternativa para la conservación de estos compuestos es mediante el secado por aspersión de extractos vegetales, lo que permite obtener partículas con diámetros de unos pocos mm a unos pocos nm [13].

El secado por pulverización, aspersión o spray drying es un método ampliamente utilizado para secar soluciones acuosas u orgánicas, emulsiones, suspensiones o dispersiones en la industria química y alimentaria. Implica el proceso de transformación de la alimentación (solución) en partículas secas asperjando la alimentación en un medio de gas seco

caliente [7]. En las últimas décadas se ha convertido en un proceso altamente competitivo para la obtención de una variedad de productos, por ejemplo: leche en polvo, detergentes, colorantes, productos farmacéuticos, extractos en polvo, etc. [19, 20]. Sin embargo, para llevar a cabo el proceso de secado por aspersión, es necesario evaporar previamente el disolvente orgánico del extracto para evitar su combustión durante el secado. Esta etapa se asocia con la consecuente reducción del rendimiento de los compuestos bioactivos [21]. Una opción para evitar la etapa de evaporación del solvente del extracto es emplear gases inertes en recirculación (por ejemplo, nitrógeno), lo cual se consigue acoplando a la unidad de secado por aspersión una bomba de calor que le confiere una configuración de ciclo cerrado. Para el secado de extractos vegetales es necesario la adición de materiales de soporte, debido principalmente a las dificultades del secado por aspersión de compuestos de bajo peso molecular [22]. La goma arábiga ha sido utilizada como material de soporte para el secado por aspersión principalmente debido a su buena capacidad emulsionante y baja viscosidad en solución acuosa, lo que ayuda al proceso de secado por aspersión. Además, proporciona buena retención de sustancias volátiles y confiere una protección eficaz contra la oxidación [23].

Dentro de las características físicas de los productos obtenidos por el secado por aspersión, la fluidez del polvo es un parámetro de elevada importancia, en el manejo de polvos farmacéuticos. Hay varios factores que influyen en el grado de fluidez de un polvo y entre ellas están: La cohesión entre moléculas, la composición química del material, el tamaño de partícula y la humedad, ya que en la práctica los polvos húmedos no fluyen tan fácilmente como lo hacen los secos. El comportamiento cohesivo en sólidos a granel es causado por numerosos mecanismos tales como la presencia de humedad, fuerzas de cohesión entre partículas (fuerzas electrostáticas, higroscopicidad, etc.) y entrelazamiento geométrico de materiales granulares [24].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Secado por aspersión en ciclo cerrado de extractos etanólicos de chile habanero

Para la obtención del extracto se colocó de chile habanero deshidratado (10 % b. h), en contacto con una mezcla de EtOH:H₂O (70:30) como solvente a 50 °C y 150 rpm, en un arreglo multietapas, hasta 3 etapas de extracción según lo reportado por Olguin-Rojas [25]. Para el proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado, se empleó un secador por aspersión (BÜCHI B-290) acoplado a una bomba de calor (BÜCHI B-295) y un equipo deshumidificador (BÜCHI B-296). El cual funciona bajo el principio de un atomizador de flujo a co-corriente, esto es, el producto que es asperjado y el flujo de aire de secado fluyen en la misma dirección. El material de soporte se disolvió en agua previamente y se agregó al extracto, se mantuvo en agitación durante todo el proceso de secado con ayuda de un agitador magnético. Las proporciones evaluadas fueron del 80 % y 66.67 % con respecto a los sólidos del extracto. Los experimentos se realizarán por duplicado, empleando diferentes temperaturas de entrada (130 y 140 °C) y de salida del gas (60 y 70 °C). Se empleó nitrógeno como gas de secado. El rendimiento del proceso se calculó como la relación entre el contenido total de sólidos del producto obtenido y los sólidos totales alimentados.

3.2 Determinación del contenido de humedad y actividad de agua

Al producto obtenido tras el proceso de secado por aspersión, se le determinó el contenido de humedad por el método oficial AOAC 32.1.03 [26], el cual consiste en la evaluación por diferencia de peso de la muestra y la muestra después de un secado en horno al vacío a 60 kPa y 60 °C de presión y temperatura respectivamente, se expresó en términos de porcentaje en base húmeda (% b.h.). La actividad de agua (a_w) se determinará utilizando un higrómetro AquaLab Series 3 (Decagon Devices Inc) a 25 °C.

3.2 Determinación de fluidez

La determinación de la fluidez del extracto seco de chile habanero se realizó mediante el índice de Carr y la relación de Hausen, para lo cual se determinó la densidad aparente o a granel y la densidad compactada del producto obtenido.

3.2.1 Determinación de densidad a granel y densidad compactada

El producto obtenido se colocó en una probeta hasta ocupar un volumen de 10 mL, posteriormente fue pesada. La densidad aparente se determinó como el peso de la muestra y el volumen aparente observado, ecuación 1.

$$\rho_a = \frac{\text{peso de la muestra [g]}}{\text{volumen aparente [mL]}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Después del volumen inicial, la probeta fue golpeada ligeramente hasta observar un volumen constante, el cual fue registrado como volumen compactado. La densidad compactada se determinó como el peso de la muestra y el volumen compactado, ecuación 2.

$$\rho_c = \frac{\text{peso de la muestra [g]}}{\text{volumen compactado [mL]}} \quad \text{Ecuación 2}$$

3.2.1.1 Determinación de la Relación de Hausen y el Índice de Carr

La relación de Hausen (ecuación 3) son valores adimensionales relacionados con la flujolabilidad de un polvo, el índice de Carr (ecuación 4) representa la compresibilidad de un polvo, la flujalibilidad de los polvos se determinó según la tabla 1

$$RH = \frac{\rho_c}{\rho_a} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$IC = 100 \times \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c} \quad \text{Ecuación 4}$$

Tabla 1. Relación del índice de Carr y relación de Hausner con la fluidez de polvos.

Relación Hausner (RH)	Fluidez	Índice de Carr (IC)	Fluidez
1.0 < HR < 1.1	Libre	5 < IC < 15	Libre
1.1 < HR < 1.25	Media	15 < IC < 25	Media
1.25 < HR < 1.4	Pobre	IC > 25	Pobre
HR > 1.4	Muy pobre		

3.3 Análisis estadístico del proceso de secado por aspersión

Para la evaluación del efecto de las variables del secado por aspersión, sobre las propiedades físicas y de fluidez del extracto seco de chile habanero, se estableció el siguiente modelo estadístico incluyendo términos lineales y sus interacciones para obtener los estimadores de los parámetros (β_i) mediante regresión lineal multivariado. Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente por medio de un análisis de varianza multivariado (MANOVA) para definir los parámetros significantes para cada respuesta ($p < 0.05$).

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \beta_3 x_{i3} + \beta_{12} x_{i1} x_{i2} + \beta_{13} x_{i1} x_{i3} + \beta_{23} x_{i2} x_{i3} . \quad \text{Ecuación 5}$$

donde las variables independientes son:

x1 = Temperatura de entrada del aire

x2 = Temperatura de salida del aire

x3 = Proporción de goma arábica

Las variables dependientes corresponden a cada una de las respuestas evaluadas:

y1 = % de humedad

y2 = Actividad de agua

y3 = % de rendimiento del proceso

y4 = Densidad aparente

y5 = Densidad compactada

y6 = Relación de Hausner

y7 = Índice de Carr

4. RESULTADOS

4.1 Efecto del secado por aspersión sobre las propiedades físicas y de fluidez de extractos etanólicos de chile habanero

Las correctas condiciones de operación, temperaturas de entrada y salida del gas de secado, son necesarios para garantizar la estabilidad y la calidad del producto terminado. A continuación, se describen los resultados del análisis estadístico del proceso de secado por aspersión en ciclo cerrado.

4.1.1 Significancia de los estimadores de los parámetros del secado por aspersión de extractos de chile habanero y su para cada variable de respuesta

En la tabla 2 se presentan los valores promedios obtenidos para cada respuesta, así como su comparación entre tratamientos por medio de un análisis de pares de Tukey ($p < 0.05$).

Tabla 2. Propiedades físicas y de fluidez del extracto seco de chile habanero en cada tratamiento evaluado.

T _{Entrada} [°C]	T _{Salida} [°C]	% MS	% humedad	aw	% Rendimiento	ρ _{aparente} [gmL ⁻¹]	ρ _{compactada} [gmL ⁻¹]	RH	IC
140	70	80	15.2 ^a	0.388 ^a	72.8 ^a	0.27 ^b	0.34 ^{ab}	1.25 ^a	19.60 ^a
130			14.5 ^a	0.260 ^a	63.6 ^a	0.30 ^{ab}	0.36 ^{ab}	1.20 ^a	16.21 ^a
140	60		10.6 ^{abc}	0.344 ^a	58.3 ^a	0.32 ^{ab}	0.37 ^{ab}	1.14 ^a	12.46 ^a
130			11.6 ^{ab}	0.575 ^a	54.7 ^a	0.35 ^a	0.45 ^a	1.27 ^a	21.08 ^a
1140	70	66.67	7.7 ^{bc}	0.300 ^a	59.3 ^a	0.27 ^b	0.32 ^{ab}	1.19 ^a	15.55 ^a
130			6.4 ^c	0.273 ^a	46.3 ^a	0.30 ^b	0.39 ^{ab}	1.29 ^a	22.48 ^a
140	60		7.1 ^{bc}	0.373 ^a	54.6 ^a	0.26 ^b	0.31 ^b	1.18 ^a	14.94 ^a
130			7.2 ^{bc}	0.303 ^a	50.9 ^a	0.28 ^{ab}	0.34 ^{ab}	1.22 ^a	17.73 ^a

Los valores que comparten letras del alfabeto no son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

Con los estimadores de los parámetros (β_i) se realizó el análisis de varianza multivariado (MANOVA) para determinar el efecto significativo de las variables del proceso de secado por aspersión sobre cada variable de respuesta (y_i). En la tabla 3 se presenta la significancia de los parámetros evaluados. El análisis estadístico mostró evidencia de que las variables del proceso de secado por aspersión tienen efecto significativo ($p < 0.05$) sobre el conjunto de variables de respuestas evaluado; a excepción de la actividad de agua, el índice de Carr y la relación de Husner, las cual no presentan variación significativa ($p < 0.05$) en las muestras obtenidas a partir de los diferentes tratamientos aplicados.

Tabla 3. Significancia de los parámetros del proceso de secado por aspersión para cada variable de respuesta.

	T _{ENTRADA}	T _{SALIDA}	% MS	T _{ENTRADA} - T _{SALIDA}	T _{ENTRADA} - MS	T _{SALIDA} - MS
% Humedad	0.72	0.02	< 0.00	0.27	0.56	0.02
a _w	0.97	0.06	0.10	0.10	0.28	0.35
%	0.10	0.18	0.04	0.38	0.81	0.18
Rendimiento						
Densidad aparente	0.04	0.09	0.01	0.79	0.86	0.01
Densidad compactada	0.02	0.40	0.06	0.71	0.91	0.03
Relación de Hausen	0.14	0.38	0.91	0.41	0.59	0.71
Índice de Carr	0.13	0.41	0.88	0.40	0.62	0.73

4.1.2 Humedad y actividad de agua del extracto seco de chile habanero

El contenido de humedad y la actividad de agua de los tratamientos evaluados se muestran en la tabla 3, las variables de proceso evaluadas no tiene efecto significativo ($p < 0.05$) sobre la actividad de agua de los polvos obtenidos, sin embargo los valores obtenidos se encuentran en el rango de 0.26-0.57, de igual forma los valores de humedad alcanzados entre 7.1 - 15.1 %, a mayor concentración de goma arábica en el extracto, mayor es el contenido de humedad, caso contrario a lo observado para el uso de otros materiales de soporte como la maltodextrina, almidón o sílice precipitada, esto se le ha atribuido a las características higroscópicas de la goma arábica.

4.2 Evaluación de la fluidez del extracto seco de chile habanero

La densidad aparente del polvo obtenido fue de 0.26 – 0.35 gmL^{-1} , la densidad compactada se observó en un rango de 0.32 – 0.45 gmL^{-1} , lo cual está relacionado con la humedad del producto. Estos valores coinciden con los reportados por Tonon et al., [27] para el secado por aspersión de jugo de acai (*Euterpe oleracea*). El índice de compactación fue de 14.93 al 22.47 %, la fluidez del polvo, evaluada por la relación de Hausner, es de media a pobre, coincidente con los valores observados mediante el índice de Carr. La escasa fluidez está relacionada con las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas electrostáticas las cuales son reforzadas por la humedad adsorbida, ya que las distancias entre partículas disminuyen con el espesor añadido por la capa de agua absorbida [24].

5. CONCLUSIONES

El secado por aspersión empleando nitrógeno como gas de secado, en ciclo cerrado es una alternativa viable para la obtención de extractos etanólicos de chile habanero secos,

empleando goma arábica como material de soporte. El producto obtenido presenta características propias de un producto seco, con una fluidez de media a pobre.

1. Pino, J., et al., *Characterization of total capsaicinoids, colour and volatile compounds of Habanero chilli pepper (Capsicum chinense Jack.) cultivars grown in Yucatan*. Food Chemistry, 2007. **104**(4): p. 1682-1686.
2. Giuffrida, D., et al., *Characterization of 12 Capsicum varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination*. Food Chemistry, 2013. **140**(4): p. 794-802.
3. Materska, M. and I. Perucka, *Antioxidant activity of the main phenolic compounds isolated from hot pepper fruit (Capsicum annum L.)*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005. **53**(5): p. 1750-1756.
4. Reyes-Escogido, M.d.L., E.G. Gonzalez-Mondragon, and E. Vazquez-Tzompantzi, *Chemical and pharmacological aspects of capsaicin*. Molecules, 2011. **16**(2): p. 1253-1270.
5. Boyadzhiev, L., et al., *On carotenoids and capsaicin extraction from red paprika (Capsicum annum L.) fruits*. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 1999. **27**(1): p. 37-41.
6. Fernández, T.J.P., *Extracción convencional de oleorresina de pimentón dulce y picante I. Generalidades, composición, proceso e innovaciones y aplicaciones*. Grasas y aceites, 2007. **58**(3).
7. Ezhilarasi, P.N., et al., *Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review*. Food and Bioprocess Technology, 2013. **6**(3): p. 628-647.
8. Gharsallaoui, A., et al., *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview*. Food Research International, 2007. **40**(9): p. 1107-1121.
9. Da Silva, F.C., et al., *Assessment of production efficiency, physicochemical properties and storage stability of spray-dried propolis, a natural food additive, using gum Arabic and OSA starch-based carrier systems*. Food and Bioprocess Processing, 2013. **91**(1): p. 28-36.
10. William III, R.O., A.B. Watts, and D.A. Miller, *Formulating poorly water soluble drugs*. Advances in the Pharmaceutical Sciences Series. Vol. 3. 2012: Springer.
11. An, Y.P., et al., *Microencapsulation of capsanthin by self-emulsifying nanoemulsions and stability evaluation*. European Food Research and Technology, 2014. **239**(6): p. 1077-1085.
12. Paudel, A., et al., *Manufacturing of solid dispersions of poorly water soluble drugs by spray drying: Formulation and process considerations*. International Journal of Pharmaceutics, 2012. **Article in press**.
13. Vehring, R., *Pharmaceutical particle engineering via spray drying*. Pharmaceutical research, 2008. **25**(5): p. 999-1022.
14. Pérez Castañeda, L.M., G. Castañón Nájera, and N. Mayek Pérez, *Diversidad morfológica de chiles (Capsicum spp.) de Tabasco, México*. Cuadernos de biodiversidad, nº 27 (septiembre 2008); pp. 11-22, 2008.
15. Navarro, L.A.A., et al., *Estudio para determinar zonas de alta potencialidad del cultivo del chile habanero (Capsicum chinense Jacq.) en el estado de Tabasco*. 2008, SAGARPA: Tabasco.
16. Crisótomo, M.P., *Caracterización nutrimental de chile habanero (Capsicum chinense Jacq) deshidratado cultivado bajo condiciones de invernadero*, in *Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias*. 2012, Universidad Veracruzana: Orizaba-Cordoba.

17. Pérez-Gálvez, A., M. Jarén-Galán, and M. Isabel, *Processing of red pepper fruits (Capsicum annuum L.) for production of paprika and paprika oleoresin*, in *Handbook of fruits and fruit processing*, Y.H. Hui, Editor. 2006. p. 565.
18. Castillo-Santos, K., et al., *An optimization based algorithm for solving design problems of counter-current multistage batch solid-liquid extractors for complex systems: Application to vanilla extract*. *Computers & Chemical Engineering*, 2016. **89**: p. 53-61.
19. Büchi *Training papers spray drying*. 2002. 19.
20. Gouin, S., *Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends*. *Trends in Food Science & Technology*, 2004. **15**(7-8): p. 330-347.
21. Kumar, P., K. Duduku, and B. Awang, *Selection of optimum process, solvent and drying method for extraction of antioxidants*. *Jurnal Teknologi*, 2008. **48**(F): p. 85-98.
22. Souza, C. and W. Oliveira, *Powder Properties and System Behavior during Spray Drying of Bauhinia forficata Link Extract*. *Drying Technology*, 2006. **24**(6): p. 735-749.
23. Reineccius, G.A., *Carbohydrates for flavor encapsulation*. *Food Technology*, 1991. **45**(3): p. 144-146.
24. Tze, N.L., et al., *Physicochemical and nutritional properties of spray-dried pitaya fruit powder as natural colorant*. *Food Science and Biotechnology*, 2012. **21**(3): p. 675-682.
25. Olguín-Rojas, J.A., *Optimización del proceso de extracción de oleorresinas de chile habanero (Capsicum chinense)*. 2014, Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Veracruz: Veracruz México.
26. AOAC, *Official Methods of Analysis*. 2006, Association of Official Analytical Chemists: Washington, D.C.
27. Tonon, R.V., S.S. Freitas, and M.D. Hubinger, *Spray drying of açai (Euterpe oleraceae Mart.) juice: Effect of inlet air temperature and type of carrier agent*. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2011. **35**(5): p. 691-700.



Certificado de acuse
de recibo registro(s):
MX/2017/094768

DIRECCION DIVISIONAL DE PATENTES
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES
COORDINACION DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FORMA
Expediente de Patente **MX/a/2017/016730**

Asunto: Resultado del Examen de Forma.

Ciudad de México, a 27 de febrero de 2018.

Blandina OCHOA HERNÁNDEZ
Apoderado de
**SECRETARIA DE EDUCACIÓN PÚBLICA - TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO**
Arcos de Belén No. 79, Piso11 (PH)
Centro
06010, CUAUHTEMOC, Ciudad de México, México

No. Folio: **15925**

REF: Se da acuse de recibo a su Solicitud presentada el 15/12/2017

Se tiene por satisfecho el examen de forma señalado por la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

Cabe señalar que de conformidad con los artículos 52 de la Ley de la Propiedad Industrial; 39 y 40 del Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial vigentes, una vez concluido el examen de forma y, después del vencimiento del plazo de 18 meses, contado a partir de la fecha de presentación de la solicitud de patente, o en su caso, de prioridad reconocida, toda solicitud de patente será publicada en la Gaceta, conteniendo los datos bibliográficos comprendidos en la solicitud presentada, el resumen de la invención y, en su caso, el dibujo más ilustrativo de la misma o la fórmula química que mejor la caracterice.

No obstante, la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento también prevén que, a petición del solicitante mediante escrito, la solicitud de patente podrá ser publicada de manera anticipada, siempre que la misma haya aprobado el examen de forma y el solicitante entere al Instituto el pago de la tarifa correspondiente (artículo 1d).

Así, una vez publicada la solicitud, de conformidad al artículo 52 BIS de la Ley de la Propiedad Industrial, cualquier persona podrá dentro de un plazo de seis meses posteriores a aquella, presentar ante el Instituto, información concerniente a los requisitos de patentabilidad y sus excepciones (artículos 16 y 19 de la Ley de la Propiedad Industrial), por lo que el Instituto dará inicio al examen de fondo hasta haber transcurrido los plazos especificados.

El suscrito firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6º fracciones III y XI y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 28/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 28/06/2010, 27/01/2012 y 09/04/2012); artículos 1º, 2º, 3º fracción V, inciso a), sub inciso i), segundo guión, 4º, 5º y 12º fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 07/09/2007); artículos 1º, 2º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a) sub inciso i), segundo guión, 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); artículos 1º, 3º y 5º inciso e) e i) y penúltimo párrafo del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros

*Proceso para la obtención de patente
solicitado por el titular de dicha patente*



MX/2018/15925

Arenal No. 550, Col. Pueblo de Santa María Tepépan, Del. Xochimilco, 16020, Ciudad de México
(55) 53340700 - www.gob.mx/imp

gob.mx

INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 Instituto Mexicano de la Prop. Dirección Divisinal de Patentes
 OFICINA REGIONAL CENTRO

Solicitud de Patente de Invención o de Registro de Modelo de Utilidad o de Registro de Diseño

Solicitud Expediente: **MX/a/2018/016293**
 Fecha: **13/DIC/2018** Hora: **09:00:00**
 Folio: **MX/E/2018/096162** 715036



Homoclave del formato
IMPI-00-009
Fecha de publicación del formato en el DOF
24 / 05 / 2018

Datos generales de la solicitud
Marcar con una X solo una opción
<input checked="" type="radio"/> Solicitud de Patente de Invención
<input type="radio"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
<input type="radio"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique:
<input type="radio"/> Modelo Industrial <input type="radio"/> Dibujo Industrial

13 DIC 2018

Datos generales del o de los solicitante(s)

Personas físicas
CURP (opcional):
Nombre(s):
Primer apellido:
Segundo apellido:
Nacionalidad:
Teléfono (lada, número, extensión):
Correo electrónico (opcional):
<input type="radio"/> Continúa en anexo

Personas morales
RFC (opcional):
Denominación o razón social:
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA - TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO/UNIVERSIDAD DE CÁDIZ
Nacionalidad: MEXICANA
Teléfono (lada, número, extensión):
(55,36002511,65064)
Correo electrónico (opcional): d_vinculacion05@tecnm.mx
<input type="radio"/> Continúa en anexo

Domicilio del o de los solicitante(s)

Código postal: 06010
Calle: ARCOS DE BELÉN
<small>Por ejemplo: Avenida Insurgentes Sur, Boulevard Andrés Bello, Camino Ciudad de México, etc.</small>
Número exterior: 79
Número interior: PISO 3
Colonia: CENTRO
<small>Por ejemplo: Agrícola, San Andrés, Anáhuac, Chapultepec, etc.</small>
Municipio o demarcación territorial: CUAUHTÉMOC
Localidad: CUAUHTÉMOC
Entidad Federativa: CIUDAD DE MÉXICO
Entre calles (opcional):
País: MÉXICO
Calle posterior (opcional):

Datos generales del o de los inventores) o diseñador(es)

CURP (opcional):
Nombre(s): GUADALUPE DEL CARMEN
Primer apellido: RODRIGUEZ
Segundo apellido: JIMENES
Nacionalidad: MEXICANA
Teléfono (lada, número, extensión):
(229,9345701,104)
Correo electrónico (opcional):