

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y
DEL MEDIO NATURAL

GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN AGUA DEL PURÉ DE NARANJA
EN LAS PROPIEDADES DEL POLVO OBTENIDO POR LIOFILIZACIÓN.

TRABAJO FIN DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNA: Beatriz Peñalver Cabañas

TUTORA: Nuria Martinez Navarrete

CO-TUTORA: Maria del Mar Camacho Vidal

TUTORA EXPERIMENTAL: Mariana Aziyadé Uscanga Ramos

Curso académico: 2017-2018

VALENCIA, 30 de Julio de 2018

TÍTULO: INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN AGUA DEL PURÉ DE NARANJA EN LAS PROPIEDADES DEL POLVO OBTENIDO POR LIOFILIZACIÓN .

RESUMEN:

La liofilización es una técnica de eliminación de agua que permite la obtención de productos muy estables y de muy alta calidad. Se trata de un proceso de deshidratación basado, fundamentalmente, en la eliminación de agua por sublimación. Éste comienza con la congelación de la muestra con un posterior secado. Durante la congelación la mayor parte del agua se convierte en hielo, aunque siempre queda algo de agua no congelable en estado líquido. La cantidad y tamaño de los cristales de hielo formados durante la congelación, que van a depender fundamentalmente de la cantidad de agua presente en el alimento a liofilizar y de la velocidad de congelación, pueden afectar a la humedad del producto obtenido, a su porosidad, a su resistencia mecánica o a su comportamiento frente a la rehidratación, entre otras propiedades. Por otra parte, también la cantidad de hielo a sublimar va a condicionar la duración de la etapa de secado y, por tanto, el coste del proceso. El secado por liofilización se inicia con una etapa conductiva (secado primario) donde el vapor de agua generado en la interfase de sublimación se elimina a través de los poros de la estructura del producto. A medida que desaparece el hielo, empieza a eliminarse el agua libre por evaporación (secado secundario). En este trabajo se ha estudiado cómo afecta la cantidad de agua y de solutos presentes en un producto de naranja a la calidad del correspondiente producto liofilizado obtenido y a su posterior rehidratación. Se trabajó con muestras de puré y zumo de naranja debidamente formulados incorporando goma arábiga y fibra de bambú como biopolímeros estabilizantes del producto liofilizado. A las muestras de puré se añadió y eliminó en torno a un 5% del agua presente para así conseguir tres niveles de humedad, siendo uno de ellos habitual de la pulpa de naranja. Los productos obtenidos se convirtieron en polvo y se caracterizaron analizando la distribución de tamaño de partícula, el color, el ángulo de reposo, la porosidad, los índices de Carr y de Hausner, la mojabilidad y las propiedades reológicas y color del producto rehidratado. La presencia de fibra insoluble aumenta el ángulo de reposo del polvo, la porosidad y el tiempo de mojado. Esto dificulta el flujo libre del mismo, lo hace menos compactable y retarda su rehidratación. Además, confiere mayor viscosidad al producto rehidratado, aunque acerca su color al de la fruta. Los pre-tratamientos de hidratación y deshidratación del puré antes de su liofilización conllevan cambios composicionales que también afectan a las propiedades de los productos en polvo y rehidratados. En concreto, aplicar un tratamiento térmico antes de la liofilización supone un aumento muy importante del tiempo de mojado y de la viscosidad del producto rehidratado, por lo que no sería recomendable, en ningún caso, con el objetivo final de obtener un zumo a partir de él.

Palabras clave: liofilización, tamaño de partícula, color, ángulo de reposo, densidad aparente, mojabilidad, viscosidad.

TÍTOL: INFLUÈNCIA DEL CONTINGUT EN AIGUA DEL PURÉ DE TARONJA EN LES PROPIETATS DE LA POLS OBTINGUT PER LIOFILITZACIÓ.

RESUM:

La liofilització és una tècnica d'eliminació d'aigua que permet l'obtenció de productes molt estables i de molt alta qualitat. Es tracta d'un procés de deshidratació basat, fonamentalment, en l'eliminació d'aigua per sublimació. Este comença amb la congelació de la mostra amb un posterior assecat. Durant la congelació la major part de l'aigua es converteix en gel, encara que sempre queda quelcom d'aigua no congelable en estat líquid. La quantitat i grandària dels vidres de gel formats durant la congelació, que dependran fonamentalment de la quantitat d'aigua present en l'aliment a liofilitzar i de la velocitat de congelació, poden afectar la humitat del producte obtingut, a la seua porositat, a la seua resistència mecànica o al seu comportament enfront de la rehidratació, entre altres propietats. D'altra banda, també la quantitat de gel a sublimar condicionarà la duració de l'etapa d'assecat i, per tant, el cost del procés. L'assecament per liofilització s'inicia amb una etapa conductiva (assecat primari) on el vapor d'aigua generat en la interfase de sublimació s'elimina a través dels porus de l'estructura del producte. A mesura que pareix el gel, comença a eliminar-se l'aigua lliure per evaporació (assecat secundari). En este treball s'ha estudiat com afecta la quantitat d'aigua i de soluts presents en un producte de taronja a la qualitat del corresponent producte liofilitzat obtingut i a la seua posterior rehidratació. Es va treballar amb mostres de puré i suc de taronja degudament formulats incorporant goma aràbiga i fibra de bambú com biopolímers estabilitzants del producte liofilitzat. A les mostres de puré es va afegir i va eliminar entorn d'un 5% de l'aigua present per a així aconseguir tres nivells d'humitat, sent un d'ells habitual de la polpa de taronja. Els productes obtinguts es van convertir en pols i es van caracteritzar analitzant la distribució de grandària de partícula, el color, l'angle de repòs, la porositat, els índexs de Carr i d'Hausner, la mullabilitat i les propietats reològics i color del producte rehidratat. La presència de fibra insoluble augmenta l'angle de repòs de la pols, la porositat i el temps de mullat. Açò dificulta el flux lliure del mateix, ho fa menys compactable i retarda la seua rehidratació. A més, confereix major viscositat al producte rehidratat, encara que acosta el seu color al de la fruita. Els pretractaments d'hidratació i deshidratació del puré abans de la seua liofilització comporten canvis composicionals que també afecten les propietats dels productes en pols i rehidratats. En concret, aplicar un tractament tèrmic abans de la liofilització suposa un augment molt important del temps de mullat i de la viscositat del producte rehidratat, per la qual cosa no seria recomanable, en cap cas, amb l'objectiu final d'obtindre un suc a partir d'ell.

Paraules clau: liofilització, grandària de partícula, color, angle de repòs, densitat aparent, mullabilitat, viscositat.

TITLE: INFLUENCE OF THE WATER CONTENT OF AN ORANGE PUREE ON SOME PROPERTIES OF THE OBTAINED FREEZE-DRIED POWDER.

ABSTRACT:

Freeze-drying is a water elimination technique that allows obtaining very stable products of very high quality. It is a dehydration process based, fundamentally, on the elimination of water by sublimation. This begins with the freezing of the sample with a subsequent drying. During freezing, most of the water turns to ice, although there is always some non-freezing water in the liquid state. The amount and size of the ice crystals formed during freezing, which will depend fundamentally on the amount of water present in the food to be lyophilized and the freezing speed, can affect the humidity of the product obtained, its porosity, its mechanical resistance or its behaviour against rehydration, among other properties. On the other hand, also the amount of ice to sublimate will condition the duration of the drying stage and, therefore, the cost of the process. Freeze drying begins with a conductive stage (primary drying) where the water vapor generated at the sublimation interface is removed through the pores of the product structure. As the ice disappears, the free water begins to be removed by evaporation (secondary drying). In this work we have studied how the amount of water and solutes present in an orange product affects the quality of the corresponding lyophilized product obtained and its subsequent rehydration. We worked with samples of puree and orange juice duly formulated incorporating gum arabic and bamboo fibre as stabilizing biopolymers of the lyophilized product. To the mash samples, about 5% of the water present was added and eliminated to achieve three moisture levels, one of them being habitual of the orange pulp. The products obtained were converted into powder and characterized by analysing the particle size distribution, the colour, the angle of repose, the porosity, the Carr and Hausner indices, the wettability and the rheological properties and colour of the rehydrated product. The presence of insoluble fibre increases the angle of repose of the powder, the porosity and the wetting time. This hinders the free flow of the same, makes it less compactable and retards its rehydration. In addition, it confers a higher viscosity to the rehydrated product, although it brings its colour closer to that of the fruit. The pre-treatments of hydration and dehydration of the puree before its lyophilization entail compositional changes that also affect the properties of the powdered and rehydrated products. Applying a thermal treatment before lyophilization supposes a very important increase of the wetting time and the viscosity of the rehydrated product, so it would not be advisable, in any case, with the final objective of obtaining a juice from it.

Key words: freeze-drying, particle size, colour, resting angle, bulk density, wettability, viscosity.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO.....	4
3	MATERIALES Y MÉTODOS	5
3.1	MATERIAS PRIMAS	5
3.2	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	5
3.3	OBTENCIÓN DEL PRODUCTO EN POVO.....	5
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE NARANJA FORMULADOS.....	6
3.4.1	HUMEDAD	6
3.4.2	SÓLIDOS SOLUBLES.....	6
3.4.3	COLOR.....	6
3.4.4	ÁNGULO DE REPOSO	7
3.4.5	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	7
3.4.6	DENSIDAD, POROSIDAD E ÍNDICES DE HAUSNER Y CARR.....	7
3.5	COMPORTAMIENTO DEL POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN	8
3.5.1	DETERMINACIÓN DE LA MOJABILIDAD (TIEMPO DE MOJADO) DE PRODUCTOS EN POLVO.....	8
3.5.2	PROPIEDADES REOLÓGICAS	8
3.5.3	PROPIEDADES ÓPTICAS.....	8
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
4.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE NARANJA FORMULADOS.....	9
4.1.1	HUMEDAD Y SÓLIDOS SOLUBLES.....	9
4.1.2	COLOR.....	9
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS EN POLVO	10
4.2.1	HUMEDAD	10
4.2.2	DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	10
4.2.3	ÁNGULO DE REPOSO	12
4.2.4	COLOR.....	12
4.2.5	DENSIDAD, POROSIDAD E ÍNDICES DE HAUSNER Y CARR.....	13
4.3	COMPORTAMIENTO DEL POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN	14
4.3.1	MOJABILIDAD (TIEMPO DE MOJADO) DE LOS PRODUCTOS EN POLVO	14
4.3.2	PROPIEDADES REOLÓGICAS	15
4.3.3	COLOR.....	16
5	CONCLUSIÓN	17
6	BIBLIOGRAFÍA	18

ÍNDICE DE ECUACIONES

$h^* = \arctg(b^*/a^*)$	(1)6
$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0,5}$	(2)6
$\alpha^\circ = \arctan(2h/d)$	(3)7
$\rho = 1/((X_w/\rho_w) + (X_{CH}/\rho_{CH}))$	(4)7
$Porosidad = (\rho_{real} - \rho_c)/\rho_{real}$	(5)7
$IH: (\rho_c/\rho_v) = (V_v/V_c)$	(6)8
$IC: (\rho_c - \rho_v)/\rho_c = (V_v - V_c)/V_v$	(7)15
$mrh = mp + mw$	(8)8
$mp * xwp + mW = mrh * xwNF$	(9)8
$\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0,5}$	(10)10

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores medios (y desviación estándar) de humedad (x_w , g agua/g muestra) y sólidos solubles (x_{ss} , g sólidos solubles/g fracción líquida) de los diferentes productos de naranja formulados. La misma letra en superíndice (a-d) en columnas indica los grupos homogéneos por el ANOVA ($p < 0,05$).....9

Tabla 2. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja formulados. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) en columnas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$). 10

Tabla 3. Valores medios y desviaciones estándar (entre paréntesis) de humedad (x_w , g agua/g muestra); tamaño medio de partícula (mm) y del ángulo de reposo ($^\circ$) para las cuatro muestras liofilizadas. La misma letra en superíndice (a-c) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$)..... 10

Tabla 4. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja en polvo. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$). 13

Tabla 5. Valores medios y desviaciones estándar (entre paréntesis) de las distintas densidades (g/cc) e índices relacionados de los productos en polvo. La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$). 14

Tabla 6. Valores medios y (desviación estándar) de las muestras liofilizadas, para las pruebas de mojabilidad y viscosidad. La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$) 15

Tabla 7. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja liofilizados y rehidratados. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$). 16

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de tamaño de partícula en base al porcentaje en peso de partículas de polvo retenidas en cada tamiz, respecto al total de muestra tamizada ($F_{relativa}$). El tamaño de partícula indica el intervalo de tamaños en que se encuentran las partículas. Valores medios (y desviación estándar) en PN: puré de naranja formulado; PH: puré de naranja formulado hidratado; PD: puré de naranja formulado deshidratado y Z: zumo de naranja formulado. 11

Figura 2. Distribución de tamaño de partícula acumulado ($F_{acumulada}$). Porcentaje en peso de partículas de polvo retenidas en todos los tamices de luz de malla mayor que el indicado en el tamaño de partícula (mm), respecto al total de muestra tamizada. Valores medios (y desviación estándar) en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado..... 12

Figura 3. Curva de flujo de los productos rehidratados en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado..... 16

1 INTRODUCCIÓN

La tendencia alimentaria actual indica que el consumo diario de frutas y verduras es parte fundamental de una dieta saludable. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda una ingesta diaria aproximada, como norma general, de unos 200-250 g/día para niños y 300-400 g/día para adolescentes y adultos. Esta ingesta garantiza el suficiente consumo de micronutrientes, fibra dietética y compuestos antioxidantes que se requieren diariamente para evitar una malnutrición y satisfacer las necesidades nutricionales diarias. Se ha estimado que un consumo diario de esta cantidad aproximada podría salvar hasta 1,7 millones de vidas al año, ya que su ingesta está relacionada con la reducción del riesgo de enfermedades crónicas, tales como las cardiovasculares y cancerígenas (OMS, 2017). En este estudio se ha trabajado con naranja liofilizada pensando en una nueva forma de ofrecer fruta al consumidor que pueda despertar el interés por su consumo. El cítrico estudiado, en concreto, es el fruto del naranjo dulce, árbol que pertenece a la especie *Citrus sinensis*, de la familia de las *Rutáceas*. Esta familia comprende más de 1.600 especies. El género botánico *Citrus* es el más importante de la familia, y consta de unas 20 especies con frutos comestibles, todos ellos muy abundantes en vitamina C, flavonoides y aceites esenciales. El naranjo dulce es el más cultivado de todos los cítricos, tanto a nivel mundial, como nacional y destacando, en concreto, en la Comunidad Valenciana.

La gran popularidad de los cítricos, especialmente la de la naranja, se debe a sus características dietético-saludables. En este sentido, el consumo de dichas frutas, en especial en fresco, implica un aporte importante de vitamina C, sustancia hidrosoluble con una gran capacidad antioxidante, que el ser humano es incapaz de sintetizar por sí mismo y que es fundamental en la regulación de ciertas funciones vitales, a la vez que juega un papel importante en la prevención de la gripe y el resfriado, así como en el tratamiento de la enfermedad del escorbuto, entre otras enfermedades. Además, la naranja aporta otra serie de compuestos bioactivos (otras vitaminas, bioflavonoides y fibra) que también parecen tener efectos beneficiosos para la salud. Por su parte, también es importante desde un punto de vista económico, pues supone una fuente de materia prima para la industria del procesado de cítricos (zumos, néctares, mermeladas), la de fabricación de piensos (cortezas) y para la industria cosmética y de perfumes con los aceites esenciales (Stern et al., 2005).

El crecimiento y la maduración fisiológica de la fruta sólo se completan cuando ésta permanece unida a la planta de procedencia, pero la maduración organoléptica y la senescencia pueden proseguir una vez separada de aquella. Las frutas sufren tras su recolección numerosos cambios fisicoquímicos, determinantes de su calidad al ser adquiridos por el consumidor (Wills et al., 1984). Teniendo en cuenta estos cambios, no se puede asegurar el valor nutricional de la naranja a largo plazo, como el de la mayoría de las frutas, ya que al pasar un tiempo se degradan y se pierden, al menos en parte, sus beneficios. En este sentido, la liofilización es uno de los procesos que permite alargar su vida útil.

El proceso de fabricación de polvos de frutas u hortalizas es diferente en función de la fruta u hortaliza procesada. No obstante, en la mayoría de los casos se suceden las etapas de lavado, troceado o triturado y secado (Neacsu et al., 2015). El mayor reto hoy en día es eliminar el agua del alimento de la forma más eficiente, preservando la calidad del producto, minimizando el impacto sobre el medio ambiente, así como los costes de capital y de operación del proceso,

siendo necesario llegar a un compromiso entre todos estos factores (Betoret et al., 2016). Con los productos en polvo se consigue resolver los principales problemas que presentan las frutas en cuanto a su estacionalidad. Además, son una buena alternativa para este tipo de productos alimenticios saludables, dado que ofrecen beneficios como la reducción del volumen o peso, el fácil manejo y transporte y la mayor vida útil durante el almacenamiento (Telis y Martínez-Navarrete, 2010).

Para conseguir los productos en polvo, existen distintas técnicas de secado. El secado es uno de los métodos más antiguos de conservación de alimentos que trata de retrasar el deterioro del alimento bajando su actividad del agua (a_w). Para ello, se disminuye la humedad del producto hasta un nivel seguro para su posterior almacenamiento y transporte, de manera que se evite la multiplicación microbiana y se ralentice o inactive su actividad (Vega y Lemus, 2006). La operación de secado es un proceso complejo en el que se ven implicados mecanismos de transferencia de energía y materia que originan cambios físicos, químicos y estructurales (Sabarez, 2012; 2014). La tecnología de secado es un factor determinante en las características finales del producto obtenido, como el color, aspecto, textura y otras propiedades sensoriales, como el aroma y sabor, así como en su valor nutritivo y funcional (Karam et al., 2016).

Existen diferentes tecnologías que se pueden utilizar para el secado de alimentos. Entre ellas, destacan: el secado por aire caliente, el secado por microondas, la deshidratación osmótica, la atomización o la liofilización (Vega y Lemus, 2006). El secado permite obtener alimentos estables, desde el punto de vista microbiológico, y en el caso de las frutas, con una concentración muy interesante de componentes, como son los hidratos de carbono y fibra, además de vitaminas y sales minerales (Xue, 2004). El uso del aire caliente suele conllevar sobrecalentamientos en el producto que afectan negativamente a su calidad. Las microondas penetran en los alimentos provocando que las moléculas polares como el agua, las proteínas y otras tiendan a alinearse en el campo electromagnético producido. Éste se invierte de 915 a 2450 millones de veces por segundo, mientras las moléculas tratan de alinearse y oscilan a estas frecuencias generando la fricción intermolecular que provoca el calentamiento del alimento (Jiménez et al., 2001). Al tratarse de un calentamiento volumétrico, es más rápido que otros métodos. La deshidratación osmótica es una técnica de deshidratación parcial de alimentos que consiste en la inmersión de los mismos en soluciones acuosas de solutos (azúcares y/o sales) de alta presión osmótica (Della y Mascheroni, 2011). La atomización, o secado en spray involucra la transformación de un alimento desde un estado líquido a un estado seco en forma de partícula (Sousa et al., 2008). Las altas temperaturas utilizadas en esta técnica podrían ejercer un efecto negativo en diversos compuestos termolábiles y volátiles, de alto valor funcional y sensorial. Sin embargo, la rapidez del proceso limita su efecto negativo.

Por último, la liofilización, en la que se basa la investigación realizada en el marco de este trabajo, es un proceso de conservación para productos perecederos por deshidratación a vacío. La liofilización consta de tres etapas (Tang y Pikal, 2004). El primer paso es la congelación previa del producto, para posteriormente sublimar el hielo, generalmente a baja presión, y finalmente terminar de eliminar el agua no congelada por evaporación. El proceso requiere el aporte del calor latente de sublimación y evaporación, respectivamente. No obstante, el uso de bajas presiones permite que ambos procesos ocurran a bajas temperaturas, lo que conlleva la disminución de la a_w del producto, manteniendo significativamente inalteradas las propiedades

físicas y químicas relacionadas con su calidad, tanto organoléptica como nutricionalmente, aportando mayor salubridad. En este sentido, es una de las alternativas de interés como método de conservación de alimentos, la cual permite prolongar el tiempo de vida útil, y proporcionar distinta presentación comercial del producto a la cual el consumidor está acostumbrado. Los productos liofilizados, no sólo tienen la ventaja de una mayor estabilidad, sino que también proporcionan un fácil manejo (transporte y almacenamiento), lo que se traduce en abaratamiento de costes y mayor comodidad de uso para el consumidor (Tang y Pikal, 2004). La calidad del producto obtenido va a depender, no sólo de las condiciones en que se haya llevado a cabo la etapa de secado, sino también de la cantidad y tamaño de los cristales de hielo formados durante la congelación, que van a depender, a su vez, de la cantidad de agua presente en el alimento a liofilizar, de su interacción con los solutos presentes y de la velocidad de congelación. Esto puede afectar a la humedad del producto obtenido, a su porosidad, a su resistencia mecánica o a su comportamiento frente a la rehidratación, entre otras propiedades. Por otra parte, también la cantidad de hielo a sublimar va a condicionar la duración de la etapa de secado y, por tanto, el coste del proceso. En este trabajo se ha querido comparar como la diferente composición en solutos y el diferente contenido en agua de un preparado de naranja, debidamente formulado para evitar el colapso de su estructura (Mosquera et al., 2010), afecta a la calidad del producto liofilizado obtenido, convertido en polvo, y su comportamiento frente a la rehidratación.

2 OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar cómo afectan el tipo de solutos y la cantidad de agua presentes en un preparado de naranja, a las características del polvo obtenido por liofilización. Se ha trabajado con zumo y con un triturado de naranja, este último acondicionado a tres niveles de humedad. Las propiedades analizadas al polvo han sido la distribución de tamaño de partícula, el color, el ángulo de reposo, la porosidad, los índices de Carr y de Hausner y la mojabilidad, así como el color y las propiedades reológicas de los productos rehidratados.

El plan de trabajo llevado a cabo para cumplir este objetivo fue el siguiente:

1. Preparación de los diferentes productos de naranja
2. Liofilización de los productos de naranja
3. Trituración de las tortas liofilizadas para la obtención de los polvos correspondientes
4. Análisis de las propiedades de los polvos
5. Rehidratación de los productos en polvo
6. Análisis de las propiedades de los productos rehidratados
7. Comparación de los resultados de las distintas muestras

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIAS PRIMAS

Para el estudio se utilizó naranja (*Citrus sinensis*) de la variedad Navelina. Las piezas de fruta fueron seleccionadas por su tamaño, color y ausencia de daño físico, mediante evaluación visual, para que el lote utilizado fuera lo más homogénea posible. Para aumentar la estabilidad física de la naranja en polvo, se utilizó goma arábica (GA, Scharlab, Sentmenat, España) y fibra de bambú (FB, Vitacel®, Rosenberg, Alemania).

3.2 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se trabajó tanto con puré como con zumo de naranja. La fruta lavada y cortada se trituró mediante un robot de cocina (Thermomix TM21, Vorwerk, España) a su máxima potencia para obtener el puré. Para obtener el zumo, se utilizó un exprimidor doméstico (Braun MPZ 6, España).

Tanto al puré como al zumo se le adicionaron la GA y FB, en proporción en peso 100:5:1, respectivamente, y se mezclaron en la Thermomix a velocidad 3 durante 4 min y durante 3 s más a la máxima potencia. A ambos se les analizó la humedad y el contenido en sólidos solubles, tal y como se describe en los apartados, 3.4.1 y 3.4.1. El puré preparado se separó en 3 porciones. Una se reservó tal y como había sido preparada (muestra PN); otra se hidrató añadiéndole la cantidad de agua suficiente para elevar su humedad hasta aproximadamente un 87 % (muestra PH) y otra se deshidrató parcialmente hasta aproximadamente un 78 %, utilizando un microondas (Norm, N MWD 3038 GC, España)(muestra PD). Para esto último, teniendo la muestra preparada, ésta se calentó al microondas dos minutos a 800 W, se retiró y se mezcló para asegurar un calentamiento más homogéneo y se repitió el proceso en veces sucesivas hasta llegar a la humedad deseada. El cálculo de la humedad de la muestra durante su calentamiento se hizo a partir del correspondiente balance de agua, conocida la humedad inicial del puré de naranja formulado. Por su parte, la muestra de zumo se codificó como Z.

Todas las muestras preparadas se distribuyeron en moldes de 4 cm de alto x 30 cm de ancho, con 1 cm de espesor, se congelaron durante 48h a -45°C (Liebherr, LGT 2325, Alemania) y, posteriormente, se liofilizaron (Telstar, Lioalfa-6, España) a temperatura ambiente y p=0,050 mbar, durante 48h. Para la obtención y caracterización de los productos en polvo, las tortas obtenidas después de la liofilización se trituraron tal y como se describe a continuación.

3.3 OBTENCIÓN DEL PRODUCTO EN POLVO

Se pesaron 30-40 g de torta liofilizada, se trituraron (Thermomix durante 20 segundos a velocidad 5) y el polvo obtenido se envasó en botes herméticos. Una parte del polvo se utilizó para el análisis de la distribución de tamaño de partícula y el polvo, con tamaño de partícula <0.10 mm obtenido de este análisis, se rehidrató para su caracterización. Otra parte del producto en polvo se pasó por un tamiz de 0,8 mm de luz de malla, para retirar las partículas mal trituradas, y se caracterizó en cuanto a su humedad, ángulo de reposo, color, mojabilidad, densidad y sus índices relacionados. Para el tamizado se utilizaron tamices (CISA, 200/50,

España), con los correspondientes tapa y fondo, y un tambor vibratorio (AMP040 CISA, España) ajustado a 50 Hz, 5 min. Todos estos análisis se describen a continuación.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE NARANJA FORMULADOS.

Los productos de fruta formulados se caracterizaron en cuanto a su humedad, sólidos solubles y color. Por su parte, al polvo liofilizado se le analizó la humedad, ángulo de reposo, distribución de tamaño de partícula, color y comportamiento frente a la rehidratación. Para esto último se cuantificó la mojabilidad del polvo y se estudió el comportamiento reológico y color del producto rehidratado. Todas estas determinaciones se describen a continuación.

3.4.1 HUMEDAD

Para el análisis de la humedad de las muestras se utilizaron pesa sustancias de vidrio, a los que se añadió una cantidad conocida de muestra. A continuación, se dejaron secar en una estufa a vacío de $p < 100$ mbar y $T 60 \pm 1$ °C, durante 48 h (Vaciotem-T JP Selecta, España) y se registró de nuevo el peso. La diferencia entre el peso inicial y final respecto al inicial permite calcular la humedad, expresada como g agua/g muestra.

3.4.2 SÓLIDOS SOLUBLES

Se determinaron los °Brix (g sólidos solubles/100g fracción líquida) por refractometría (Refracto, 30 PX Meter, España).

3.4.3 COLOR

Para evitar la influencia que puede tener en el color de un producto en polvo su diferente grado de compactación, el color se midió a la muestra sometida a un ensayo de compresión mecánica utilizando un analizador de textura (TA-XT², Stable Micro Systems, UK) y un punzón de 10 mm de diámetro. Para ello se siguió el procedimiento propuesto por (Telis y Martínez-Navarrete, 2010).

Se colocó un vidrio óptico (CR-A51, Minolta Camera CO., Japan), sobre la lente del espectrocolorímetro (CM2600D, Konica Minolta Sensing, INC., Japan), con una ventana de medición de 6 mm de diámetro. Después del ensayo de compresión, la cápsula con la muestra se invirtió rápidamente sobre el vidrio y se forzó la muestra contra la superficie del mismo, mediante el empuje del disco de polietileno situado en el fondo de la cápsula.

Los ensayos se realizaron por triplicado para cada muestra, midiendo las coordenadas en el espacio de color CIEL*a*b* con iluminante D65 y observador 10°. La coordenada L* denota luminosidad sobre una escala de 0-100 desde negro hasta blanco; a* (+) rojo o (-) verde; y b* (+) amarillo o (-) azul. El tono (h*) y el croma (C*) se calcularon a partir de las coordenadas medidas, utilizando las Ec. (1) y (2) respectivamente.

$$h^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (1)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0,5} \quad (2)$$

3.4.4 ÁNGULO DE REPOSO

El ángulo de reposo es el ángulo formado entre la pendiente de la montaña de producto que se forma al dejarlo caer por gravedad y la superficie horizontal y está directamente relacionado con la resistencia de un producto en polvo a fluir en aire. Para obtenerlo se utilizó un embudo de 12 cm de alto x 9.3 cm de ancho en la boca, con el final de su cuello plano y colocado a 3,5 cm de altura sobre un papel milimetrado situado en la bancada. Se vertieron 15 g de producto en polvo en el embudo y se midió el diámetro y altura del cono de producto formado. El ensayo se realizó por triplicado. El ángulo de reposo (α°) se calculó aplicando la Ec. (3).

$$\alpha^\circ = \arctan\left(\frac{2h}{d}\right) \quad (3)$$

Donde h: altura de la montaña de producto formado desde su cima. YD: diámetro máximo de la base de la montaña de producto formado, tomado en diferentes puntos y sacando una media.

3.4.5 DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

Para su caracterización se utilizó una serie de tamices con luces de malla 0,8; 0,5; 0,3; 0,2; 0,15 y 0,10 mm. Los tamices, previamente, limpios y secos, se pesaron y se colocaron de mayor a menor apertura de luz de malla, colocando en la base el fondo de la serie. Después se colocó el conjunto de tamices encima del tambor vibratorio y se colocó una cantidad de muestra conocida (30-40 g) en el tamiz de 0,8 mm. Seguidamente se colocó la tapa y se puso en marcha el tambor vibratorio a 50 Hz durante 5 min. Al finalizar se volvió a pesar cada tamiz con el polvo retenido. Esta determinación se hizo por triplicado para cada muestra.

3.4.6 DENSIDAD, POROSIDAD E ÍNDICES DE HAUSNER Y CARR

La densidad real se calculó, a partir de la composición de las muestras, aplicando la Ec. (4).

$$\rho = 1 / \left((X_w / \rho_w) + (X_{CH} / \rho_{CH}) \right) \quad (4)$$

Donde X_w y X_{CH} son las fracciones másicas de los compuestos mayoritarios (agua y carbohidratos, respectivamente) y ρ_w , ρ_{CH} son sus densidades ($\rho_{HC} = 1,4246 \text{ g/cm}^3$, $\rho_w = 0,9976 \text{ g/cm}^3$) (Choi y Okos, 1986).

Se obtuvo, por triplicado para cada muestra, la densidad aparente tanto del polvo vertido como compactado. En el primer caso, se dejó caer muestra en el tubo graduado, previamente pesado, hasta 45 mL, con ayuda de un embudo. Se volvió a pesar el tubo junto con la muestra, cuidadosamente para evitar compactaciones durante la manipulación de ésta. La relación masa/volumen proporciona la densidad aparente del polvo vertido. A continuación, se compactó el polvo golpeando, de forma seca, el tubo situado a 5 cm sobre la bancada con esta misma durante (golpe/s) durante 240 s, y se anotó el volumen ocupado por la muestra compactada. La nueva relación masa/volumen compactado proporciona la densidad aparente del polvo compactado. Con estos datos se calculó la porosidad (ε), que cuantifica el volumen de aire que hay en un volumen total de muestra, y los índices de Hausner (IH) y Carr (IC) aplicando las Ec. (5 a 7).

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_{real} - \rho_c}{\rho_{real}} \right) \quad (5)$$

$$IH: \frac{\rho_c}{\rho_v} = \frac{V_v}{V_c} \quad (6)$$

$$IC: \frac{\rho_c - \rho_v}{\rho_c} = \frac{V_v - V_c}{V_v} \quad (7)$$

En las ecuaciones anteriores, ε : porosidad; ρ_v y V_v : densidad aparente y volumen del polvo vertido, respectivamente; ρ_c y V_c : densidad aparente y volumen del polvo compactado, respectivamente.

3.5 COMPORTAMIENTO DEL POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN

Para la rehidratación se utilizó el polvo con tamaño de partícula $< 0,10$ mm, obtenido en el tamizado descrito en el apartado anterior. Los polvos obtenidos a partir del puré se rehidrataron todos a la humedad del puré formulado (PN), antes de añadirle o quitarle agua. Para el cálculo de la proporción polvo : agua se utilizaron los datos de humedad de la muestra PN para los purés y Z para el zumo, antes y después de liofilizar (Ec. 8 y 9). La rehidratación se realizó en agitación controlada (800 rpm) y constante, a ≈ 8 °C. A cada producto rehidratado se analizó el color y comportamiento reológico, según se describe a continuación. Todas estas determinaciones se realizaron por triplicado.

$$m^{rh} = m_p + m_w \quad (8)$$

$$m^p * x_w^p + m_w = m^{rh} * x_w^{NF} \quad (9)$$

Donde x_w^{NF} es la humedad del producto de naranja formulado antes de su liofilización (PN o Z, según el caso), m^{rh} la masa del producto rehidratado (45 g), m^p es la masa del producto en polvo y m^w es la masa de agua que añadimos para conseguir la humedad necesaria.

3.5.1 DETERMINACIÓN DE LA MOJABILIDAD (TIEMPO DE MOJADO) DE PRODUCTOS EN POLVO.

Para su determinación se siguió el método 34-849-°86 (UNE 1896), basado en contar el tiempo que una determinada cantidad de muestra ($10 \pm 0,1$ g) tarda en ser recubierta por agua cuando se deja caer en ella. Se realizaron 4 repeticiones por cada muestra.

3.5.2 PROPIEDADES REOLÓGICAS

Se caracterizó el comportamiento al flujo utilizando un reómetro de esfuerzo controlado con geometría de cilindros concéntricos (Kinexus KNX2210). Se registró el esfuerzo cortante al aplicar un barrido de gradiente de velocidad de 0 a 150 s^{-1} a 8 °C.

3.5.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

El color se determinó por espectrocolorimetría (CR-A51, Minolta Camera CO., JAPAN), sobre la lente del espectrocolorímetro (CM2600D, Konica Minolta Sesing, INC., JAPAN), empleando cubetas de 4 cm de altura y 1 cm de espesor. Se midió el color físico a partir de los espectros de reflexión, que fueron obtenidos sobre fondo negro. Se obtuvieron las coordenadas CIE $L^*a^*b^*$.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE NARANJA FORMULADOS

4.1.1 HUMEDAD Y SÓLIDOS SOLUBLES

Los productos de naranja formulados para su liofilización presentaron los valores de humedad y sólidos solubles que se muestran en la Tabla 1. La diferencia hasta 1 de la suma de ambos corresponde a los solutos insolubles de cada muestra (Tabla 1). Los tratamientos de hidratación y deshidratación realizados al puré con los biopolímeros añadidos consiguieron llegar a las humedades previstas. Como era de esperar, los sólidos solubles disminuyen cuanto mayor es la humedad presente en las muestras. No obstante, puede observarse como el hecho de añadir agua a la formulación inicial del puré supone un aumento de la fracción másica de solutos insolubles a costa de los solubles. Esto podría explicarse pensando que la mayor disponibilidad de agua permite un mejor desplegamiento de las cadenas de polisacáridos que conforman la estructura los biopolímeros añadidos, especialmente de GA (Badui, 2013), que tendrían mayor capacidad para formar redes entrecruzadas con el resto de la matriz, atrapando en ellas parte de los solutos solubles presentes en el puré de naranja. En el puré deshidratado, por el contrario, se observa un aumento de los solutos solubles a costa de los insolubles. Esto puede relacionarse con la solubilización de parte de la pectina por efecto del tratamiento térmico llevado a cabo con las microondas (Contreras et al., 2007).

Por su parte, el zumo mostró mayor humedad y solutos solubles que el puré PN y, consecuentemente, una fracción másica de solutos insolubles mucho menor (Tabla 1). Esto es consecuencia de la pulpa que se deshecha cuando se obtiene el zumo, que es la que contiene mayoritariamente la fibra de la fruta. En este sentido, pensar en la posibilidad de obtener un zumo a partir de la rehidratación de un puré de fruta liofilizado, contaría con una doble ventaja. Por una parte, se incorporaría la fibra, cuyo consumo actualmente es deficitario a nivel mundial (Cáez y Casas, 2007), y, por otra, se reduciría la cantidad de subproducto generado, haciendo su procesado más sostenible.

Tabla 1. Valores medios (y desviación estándar) de humedad (x_w , g agua/g muestra) y sólidos solubles (x_{ss} , g sólidos solubles/g fracción líquida) de los diferentes productos de naranja formulados. La misma letra en superíndice (a-d) en columnas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$) entre las muestras.

Muestra ^(*)	x_w	x_{ss}	x_{si}	x_{ss} (bs)	x_{si} (bs)
PN	0,8242 (0,0002) ^b	0,1523 (0,0012) ^b	0,0235	0,8663	0,1337
PH	0,860 (0,003) ^d	0,1037 (0,0006) ^a	0,0363	0,7407	0,259
PD	0,7714 (0,0003) ^a	0,2037 (0,0006) ^d	0,0249	0,8911	0,1089
Z	0,834 (0,001) ^c	0,1590 (0,0017) ^c	0,007	0,9578	0,0422

(*)PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

4.1.2 COLOR

En la Tabla 2 se presentan las coordenadas y atributos de color de los productos de naranja formulados. La mayor luminosidad corresponde a PN. Tanto la dilución de los solutos que ocurre

al incorporar agua (muestra PH), como la eliminación parcial de la fibra (muestra Z), como el tratamiento térmico aplicado para obtener la muestra PD, provocan cambios significativos en el color. Tomando la muestra PN como referencia, las diferencias globales de color calculadas con respecto a ella (Ec. 10) fueron 11,3, 14,1 y 29,2 para las muestras PH, PD y Z, respectivamente, diferenciadas todas ellas perceptibles para el ojo humano (Bodart et al., 2008). La mayor diferencia de color entre los purés y el zumo se debe fundamentalmente al mayor valor de a^* y b^* en los primeros, en relación con su mayor contenido en pulpa que les confiere un color más parecido al de la fruta que a su zumo (Conesa et al., 2009). Ello supone mayor pureza y menor ángulo de tono para los purés, cuyos colores son más anaranjados y vivos que el del zumo.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (10)$$

Tabla 2. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja formulados. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) en columnas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra (*)	L*	a*	b*	C*	h*
PN	51,9 (0,6) ^d	9,9 (0,3) ^d	50,5 (1,3) ^d	51,5 (1,4) ^d	78,90 (0,09) ^a
PH	47,8 (1,1) ^b	9,7 (0,2) ^c	40 (3) ^c	40,8 (2,7) ^c	81,9 (0,3) ^b
PD	48,2 (0,5) ^c	7,4 (0,4) ^b	37,1 (1,9) ^b	37,8 (1,9) ^b	78,7 (0,3) ^a
Z	45,3 (0,5) ^a	0,88 (0,07) ^a	23,57 (0,12) ^a	23,59 (0,13) ^a	87,86 (0,16) ^c

(*) PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS EN POLVO

4.2.1 HUMEDAD

La humedad de los productos en polvo obtenidos se muestra en la Tabla 3. En todos los casos las humedades son inferiores al 5 %, que es lo normal en este tipo de productos. La muestra Z fue la que presentó mayor humedad y PD la menor ($p < 0,05$).

Tabla 3. Valores medios y desviaciones estándar (entre paréntesis) de humedad (x_w , g agua/g muestra); tamaño medio de partícula (mm) y del ángulo de reposo (°) para las cuatro muestras liofilizadas. La misma letra en superíndice (a-c) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra (*)	x_w	Tamaño medio de partícula	Ángulo de reposo
PN	0,014 (0,010) ^b	0,261 (0,011) ^a	40.4 (0.5) ^b
PH	0,016 (0,003) ^b	0,25 (0,02) ^a	41.98 (0.08) ^b
PD	0,0023 (0,0004) ^a	0,244 (0,014) ^a	41.7 (0.6) ^b
Z	0,042 (0,003) ^c	0,245 (0,013) ^a	22 (4) ^a

(*) PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

4.2.2 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Entre las propiedades que se han estudiado en los productos en polvo, se encuentra la distribución del tamaño de partícula. Es una de las propiedades más importantes de los productos en polvo y está directamente relacionada con el comportamiento del material y/o las

propiedades físicas del producto (Ortega Rivas et al., 2006). La distribución del tamaño de las partículas obtenida por la técnica de tamizado por vía seca está basada en el peso, de tal manera que, para un intervalo de tamaño de partícula, el valor que se obtiene representa el porcentaje en peso de todas las partículas que quedan retenidas entre dos tamices con luces de malla igual a los extremos superior e inferior del intervalo en cuestión, con respecto al peso total de muestra tamizada.

En este trabajo se ha querido comprobar si el diferente contenido en agua y solutos de los diferentes productos de naranja formulados afecta a la resistencia mecánica del producto liofilizado obtenido y, por tanto, a la distribución de tamaño de partícula del polvo conseguido después de su trituración. Las Figuras 1 y 2 muestran los resultados obtenidos. La moda de esta distribución, o tamaño de partícula que se da con mayor frecuencia es < 10 mm (Fig. 1). Por su parte la mediana, tamaño que deja al 50 % de las partículas por encima y por debajo de él, se encuentra entre 0,15-0,10 mm para las muestras PN y Z y entre 0,2-0,15 mm para las muestras PD y PH (Fig. 2). Que la mediana esté desplazada hacia un tamaño superior en el caso de PH puede estar relacionado con una red polimérica mejor formada con la matriz del puré, como se ha comentado en el apartado anterior, al haber estado los biopolímeros añadidos en contacto con mayor cantidad de agua. En el caso de PD puede ser consecuencia de la solubilización y gelificación de las pectinas que ocurre asociada al calentamiento (Iguar et al., 2010). Sin embargo, cuando se calcula el tamaño medio de partícula (Tabla 3), no se observan diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las muestras. Desde este punto de vista, si bien las diferencias composicionales y estructurales asociadas a la presencia de diferente cantidad de agua y solutos insolubles parece influir en la resistencia mecánica a la trituración de las tortas obtenidas después de la liofilización, no parece que, en este caso, estas diferencias sean tan grandes como para que el tamaño medio de partícula se vea afectado.

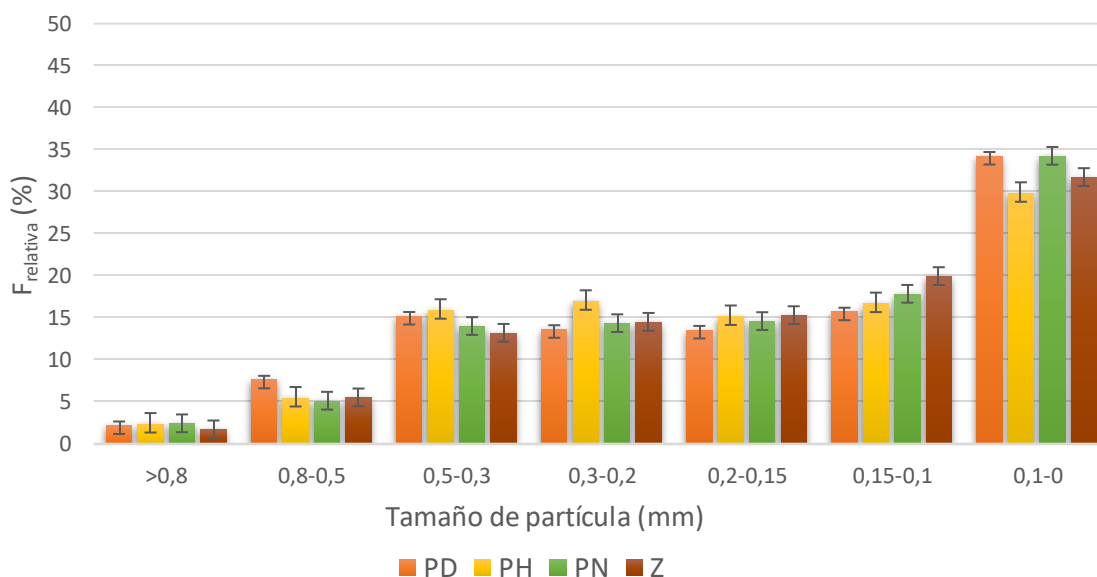


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula en base al porcentaje en peso de partículas de polvo retenidas en cada tamiz, respecto al total de muestra tamizada ($F_{relativa}$). El tamaño de partícula indica el intervalo de tamaños en que se encuentran las partículas. Valores medios (y desviación estándar) en PN: puré de naranja formulado; PH: puré de naranja formulado hidratado; PD: puré de naranja formulado deshidratado y Z: zumo de naranja formulado.

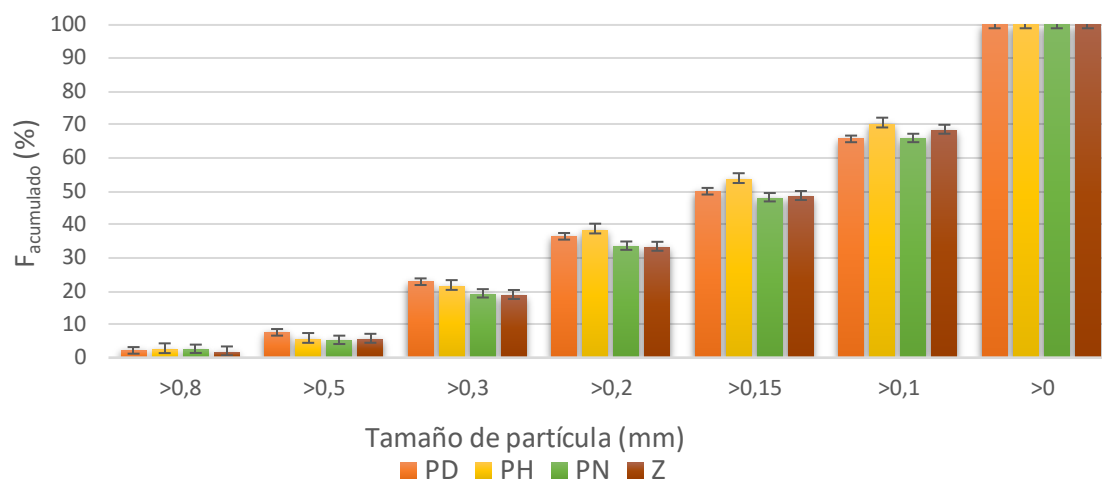


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula acumulado (*F_{acumulada}*). Porcentaje en peso de partículas de polvo retenidas en todos los tamices de luz de malla mayor que el indicado en el tamaño de partícula (mm), respecto al total de muestra tamizada. Valores medios (y desviación estándar) en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

4.2.3 ÁNGULO DE REPOSO

El ángulo de reposo es una medida empírica de la fluidez relativa de sólidos particulados y está significativamente influenciado por factores como la composición, tamaño y forma de las partículas, tiempo de almacenamiento, entre otros (Cerezal, 2011). Como ejemplo, el ángulo de reposo de algunas harinas está en el intervalo de 30° a 50° (Swarbrick, 1997; Rojas, 2004).

En nuestro caso se obtuvieron valores de ángulo de reposo del orden de las harinas citadas (Tabla 3). La única diferencia significativa ($p < 0,05$) se observó entre el de cualquiera de los purés y el del zumo. El ángulo de reposo del zumo fue mucho menor, lo que está relacionado con su mayor flotabilidad en aire, en comparación con los polvos obtenidos a partir de puré. Viendo los resultados comentados hasta el momento, se podría pensar que esto es consecuencia del tipo de solutos presentes en cada muestra. El puré tiene mayor contenido en fibra, que está formada por polisacáridos de cadena larga que dificultan el flujo libre del polvo. Los valores de ángulo de reposo obtenidos permiten clasificar a los productos como aceptables para las muestras de puré y excelentes para zumo según la Real Farmacopea Española (2015).

4.2.4 COLOR

Respecto al color de los diferentes productos en polvo (Tabla 4), en general y para las 3 coordenadas, hubo diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras, que se tradujeron en algunas diferencias en el tono y el croma. Las diferencias en el tono fueron muy pequeñas, inferiores a 0,8°. Respecto al croma, éste fue menor en el polvo obtenido a partir del zumo y mayor en PN ($p < 0,05$). Para calcular la diferencia global de color entre las muestras se utilizó la Ec. (10), tomando de nuevo como referencia la muestra PN en todos los casos. Los valores calculados fueron 7,8 en el caso de PH, 6,9 para PD y 15,4 para zumo. Todos estos valores están por encima de 3, por lo que se puede decir que son diferencias de color perceptibles a simple vista (Bodart et al., 2008).

Tabla 4. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja en polvo. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra ^(*)	L*	a*	b*	C*	h*
PN	77,5 (2,8) ^{bc}	6,5 (0,5) ^c	48,5 (0,4) ^d	48,9 (0,4) ^d	82,4 (0,5) ^a
PH	76,5 (0,9) ^{ab}	5,4 (0,4) ^b	41,3 (0,5) ^b	41,6 (0,5) ^b	82,6 (0,5) ^{ab}
PD	80,36 (1,13) ^c	5,72 (0,16) ^b	42,7 (0,9) ^c	43,1 (0,9) ^c	82,37 (0,05) ^{ab}
Z	73,4 (2,5) ^a	4,1 (0,3) ^a	34,3 (0,7) ^a	34,5 (0,7) ^a	83,2 (0,5) ^b

(*) Valores medios en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

Si se compara el valor de los atributos de color del polvo con los de sus correspondientes productos antes de liofilizar el cambio más importante se observa para la muestra Z, que aumenta el croma y disminuye del tono como consecuencia de la liofilización. Cabe decir que es esperable que se encuentran diferencias de color, no sólo por el diferente contenido en agua de los productos formulados antes y después de liofilizar, sino por el diferente tipo de producto comparado: en un caso se trata de fluido más o menos viscoso y en el otro de un sólido. No obstante, en todos los casos se mantiene el tono anaranjado-amarillento característico de la naranja.

4.2.5 DENSIDAD, POROSIDAD E ÍNDICES DE HAUSNER Y CARR

La densidad real de las muestras se calculó a partir de los datos de humedad de los productos en polvo (Tabla 3), asumiendo que todos los solutos son carbohidratos y aplicando la Ec. (4). En cuanto a la densidad real calculada (Tabla 5), como es lógico, ésta fue mayor en PD puesto que su humedad era menor que las otras muestras. En cambio, la densidad de PH es menor que las otras muestras debido a su mayor humedad. Por otro lado, tanto PN como Z se mantienen en un valor similar, al ser su composición en agua y solutos muy similar. Por su parte, las densidades aparentes, tanto del polvo vertido como compactado, mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras, que se reflejan en diferencias en los índices calculados a partir de ellas. Por una parte, la mayor porosidad fue la de PH, seguida de PN y la menor la de PD y Z. La porosidad interpartícula depende del tamaño y forma de las mismas. En este caso, como no se observaron diferencias significativas en el tamaño medio de las partículas, podría esperarse que esto fuera consecuencia de la diferente forma. Formas más redondeadas permitirían un mejor empaquetamiento de las partículas y, por tanto, la presencia de un menor volumen de aire en la muestra. En este caso, las muestras PD y Z, con mayor proporción de sólidos solubles (Tablas 1 y 3), fueron las que presentaron la menor porosidad. La presencia de mayor cantidad de fibra insoluble en las muestras PN y PH, además de una red con los biopolímeros añadidos más estructurada en este último caso, podrían dar lugar, durante la trituración, a la obtención de partículas más irregulares y, en consecuencia, un polvo más poroso. A su vez, la forma más irregular de las partículas de estas dos muestras supondría una mayor resistencia a su compactación, que sería más fácil tratándose de formas esféricas. Esto concuerda con los valores menores de los índices de Hausner y Carr para estas muestras (Tabla 5), ya que valores mayores de estos índices se correlacionan con una mejor compactación del polvo.

Tabla 5. Valores medios y desviaciones estándar (entre paréntesis) de las distintas densidades (g/cc) e índices relacionados de los productos en polvo. La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra ^(*)	ρ	ρ_v	ρ_c	IH	IC (%)	Porosidad (%)
PN	1,053	0,286 (0,003) ^b	0,41 (0,02) ^b	1,44 (0,05) ^a	30,4 (2,6) ^a	60,9 (1,5) ^b
PH	1,041	0,258 (0,008) ^a	0,3869 (0,0012) ^a	1,50 (0,05) ^{ab}	33,3 (2,2) ^{ab}	62,84 (0,12) ^c
PD	1,070	0,377 (0,003) ^d	0,57 (0,06) ^c	1,52 (0,03) ^b	34,1 (1,3) ^b	46,6 (0,6) ^a
Z	1,050	0,336 (0,006) ^c	0,55 (0,06) ^c	1,63 (0,02) ^c	38,5 (0,6) ^c	47,9 (0,6) ^a

(*)PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado. ρ densidad real; ρ_v densidad aparente del polvo vertido, ρ_c densidad aparente del polvo compactado; IH: índice de Hausner; IC: índice de Carr

4.3 COMPORTAMIENTO DEL POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN

4.3.1 MOJABILIDAD (TIEMPO DE MOJADO) DE LOS PRODUCTOS EN POLVO

La mojabilidad mide el tiempo que tarda el producto en rodearse completamente de agua cuando se deja caer en ella. Como se puede observar (Tabla 6), no existen diferencias significativas en el tiempo de mojado entre el polvo obtenido a partir del puré natural y del hidratado ($p > 0,05$). No obstante, si comparamos estas dos muestras con el deshidratado, siendo todas puré, sí que existen diferencias significativas ($p < 0,05$), de manera que la muestra deshidratada tarda mucho más en mojarse. El hecho de que este tiempo se llegue a prolongar hasta más de 30 min puede justificar la desviación tan alta observada en este caso. La mojabilidad del zumo fue significativamente menor ($p < 0,05$) que la de las tres muestras de puré. De nuevo, estas diferencias observadas pueden relacionarse con la diferente composición de las muestras (Tablas 1 y 3). El tiempo de mojado aumenta cuando la humedad del polvo disminuye (Ceballos, 2008). Esto puede deberse a que la mayor presencia de agua en el polvo disminuya el ángulo de contacto entre la partícula de polvo y el agua, facilitando su humectación. Por otra parte, la mayor presencia de fibra en los purés que en el zumo, confiere a las muestras una mayor impermeabilización debido a la pobre mojabilidad de la fibra (Bledzki, et al., 1996). El importante aumento del tiempo de mojado de la muestra PD podría relacionarse con la gelificación de la pectina ocurrida tras el tratamiento térmico, comentada anteriormente. Este gel parece ofrecer una barrera importante a la entrada de agua en el polvo. En este sentido, si el producto en polvo se pretende consumir rehidratado a modo de zumo, no sería recomendable aplicar ningún tratamiento térmico antes de la liofilización.

Tabla 6. Valores medios y (desviación estándar) de las muestras liofilizadas, para las pruebas de mojabilidad y viscosidad. La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra (*)	Mojabilidad (s)	n	K (Pa s ⁿ)	η (mPa s)
PN	467 (18) ^b	0,62 (0,03) ^b	0,29 (0,05) ^c	51 (1) ^c
PH	596 (43) ^b	0,69 (0,04) ^c	0,17 (0,05) ^b	39,8 (0,7) ^b
PD	1924 (400) ^c	0,54 (0,03) ^a	0,53 (0,09) ^d	64,4 (0,6) ^d
Z	35 (3) ^a	0,73 (0,02) ^c	0,033 (0,004) ^a	9,60 (0,17) ^a

(*)PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado. η : viscosidad; K: índice de consistencia; n: índice de comportamiento al flujo.

4.3.2 PROPIEDADES REOLÓGICAS

Se estudió el comportamiento reológico de las muestras liofilizadas, tanto zumo como purés, rehidratadas a partir del producto en polvo, en las condiciones descritas en el apartado 3.5.2.

Las curvas de flujo obtenidas (Fig. 3) mostraron un comportamiento pseudoplástico en todos los casos, siendo mayor la consistencia de PD, seguida de PN, PH y bastante menor la de Z. Los datos obtenidos de este ensayo se ajustaron al modelo de Ostwald-de Waele (Tabla 6). Los valores de n entre 0 y 1 confirman el comportamiento pseudoplástico de todos los productos rehidratados y, como era de esperar, los valores de K aumentan cuando las curvas de flujo se desplazan hacia valores mayores de σ en el reograma (Fig. 3). Con los valores de K y n, se calculó el valor de viscosidad a un gradiente de 100 s^{-1} , que se muestra también en la Tabla 6. La viscosidad está relacionada con la composición. En este caso, todos los polvos obtenidos a partir de los purés se rehidrataron a la humedad del puré de naranja formulado inicialmente, sin añadirle ni quitarle agua, para que así, todos los productos rehidratados fueran comparables en cuanto a su contenido en agua. Sin embargo, la menor cantidad de solutos insolubles del zumo y el hecho de que los solutos solubles sean mayoritariamente mono o disacáridos justifica su menor viscosidad. Por su parte, entre los purés, el rehidratado obtenido a partir de PD fue el más viscoso. En este caso, la presencia de la pectina soluble, ya comentada, contribuye al aumento de la viscosidad. En el caso de PH, el mejor desplegamiento de las cadenas de polisacáridos de la GA durante su preparación en presencia de mayor cantidad de agua, justificaría su menor viscosidad.

Por otra parte, todas las muestras presentan viscosidades bajas, inferiores a las de los zumos comerciales (Algarra, 2017), debido al daño estructural en las paredes celulares de los solutos de la naranja a causa de la trituración para la obtención del polvo, lo cual repercute en una disminución de la viscosidad del zumo obtenido (Silva et al., 2015).

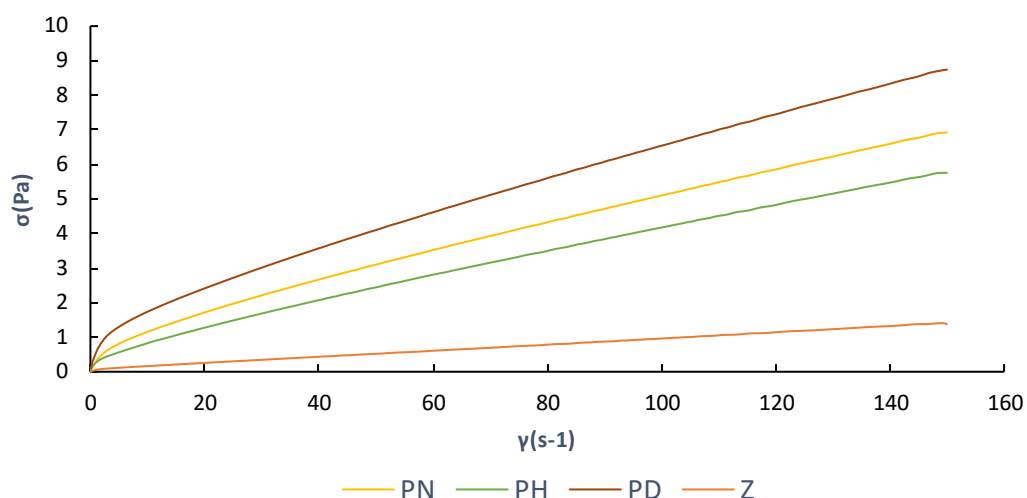


Figura 3. Curva de flujo de los productos rehidratados en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

4.3.3 COLOR

Las muestras rehidratadas a partir de los productos de puré liofilizados presentaron mayores valores de a^* y b^* en comparación con la muestra de zumo, lo que se traduce en un croma más intenso (Tabla 7). Si se compara el color de los purés rehidratados y el de la muestra Z rehidratada con el color de la muestra PN y Z antes de liofilizar (Tabla 2), respectivamente, se observa que los cambios más importantes son en el tono de los purés, que aumenta en los rehidratados, lo que supone un tono más amarillento y en la luminosidad y croma del zumo, que se oscurece y se vuelve más puro al rehidratar. Las diferencias globales de color calculadas (Ec. 10) variaron entre 7,7 y 12,3 para las 4 muestras. A esta diferencia contribuye el hecho de que los productos liofilizados se someten a una etapa de trituración que puede afectar en este sentido.

Tabla 7. Coordenadas y atributos de color de los diferentes productos de naranja liofilizados y rehidratados. Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis). La misma letra en superíndice (a-d) indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Muestra (*)	L*	a*	b*	C*	h*
PN	49,59 (0,15) ^c	3,52 (0,15) ^c	46,9 (0,8) ^d	47,1 (0,8) ^d	85,72 (0,13) ^b
PH	48,24 (0,15) ^b	2,68 (0,13) ^b	41,2 (0,3) ^b	41,3 (0,3) ^b	86,28 (0,16) ^c
PD	52,2 (0,4) ^d	4,11 (0,04) ^d	44,71 (0,17) ^c	44,89 (0,17) ^c	84,75 (0,04) ^a
Z	39,8 (0,5) ^a	0,98 (0,04) ^a	32,1 (0,6) ^a	32,1 (0,6) ^a	88,25 (0,08) ^d

(*) Valores medios en PN: puré de naranja formulado; PD: puré de naranja formulado deshidratado; PH: puré de naranja formulado hidratado y Z: zumo de naranja formulado.

5 CONCLUSIÓN

La diferente composición en cuanto a agua, solutos solubles y solutos insolubles de las muestras influye en las propiedades del producto en polvo obtenido y en su comportamiento frente a la rehidratación. La presencia de fibra insoluble aumenta el ángulo de reposo del polvo, la porosidad y el tiempo de mojado. Esto dificulta el flujo libre del mismo, lo hace menos compactable y empeora su rehidratación. Además, confiere mayor viscosidad al producto rehidratado y acerca su color al de la fruta. En este sentido, el polvo obtenido a partir del zumo se mostraría como un polvo más suelto, con mejor comportamiento al flujo en aire. Si el objetivo fuera obtener un zumo a partir de la rehidratación del polvo, utilizar el puré de la fruta liofilizado, contaría con la doble ventaja de incorporar la fibra y reducir los subproductos, mientras que utilizar el zumo proporcionaría un polvo más fácilmente hidratable y con menor viscosidad tras su rehidratación, aunque tendría peor color. Los pre-tratamientos de hidratación y deshidratación del puré antes de su liofilización conllevan cambios composicionales que también afectan a las propiedades de los productos en polvo y rehidratados. En concreto, aplicar un tratamiento térmico antes de la liofilización supone un aumento muy importante del tiempo de mojado y de la viscosidad del producto rehidratado, por lo que no sería recomendable, en ningún caso, con el objetivo final de obtener un zumo a partir de él. Teniendo en cuenta lo anterior, parece que sería posible intuir el comportamiento de los polvos obtenidos de otras frutas sabiendo su composición en agua y solutos, tanto solubles como insolubles.

6 BIBLIOGRAFÍA

ALGARRA, ALEXANDRE, E. (2017). *Viscosidad del zumo obtenido por rehidratación de naranja en polvo en función de su tamaño de partícula*. Trabajo fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural. 29 pp.

BADUI, S. (2013). *Química de los alimentos*. 4th Edition. PEARSON EDUCACIÓN, México, 2006 ISBN: 970-26-0670-5. Grupo Herdez, S.A. de C.V. 734pp.

BETORET, E.; CALABUIG-JIMÉNEZ, L.; BARRERA, C.; DALLA ROSA, M. (2016). *Sustainable Drying Technologies for the Development of Functional Foods and Preservation of Bioactive Compounds*. Sustainable Drying Technologies. 22 pp.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, volume 59 (8). 380 pp.

BODART, M.; PEÑARANDA, R.; DENEYER, A.; FLAMANT, G. (2008). Photometry and colorimetry characterization of materials in daylighting evaluation tools. *Building and Environment*, 43 (12): 2046-2058.

CÁEZ, RAMÍREZ, G. R.; CASAS, FORERO, N. (2007). *Formar en un estilo de vida saludable: otro reto para la ingeniería y la industria*. Facultad de Ingeniería, Universidad de La Sabana, Colombia. 04-IX-2007 ISSN 0123-1294. 2007, Volumen 10, Número 2. 103-117 pp.

CEBALLOS, PEÑALOZA, A. M. (2008). *Estudio comparativo de tres sistemas de secado para la producción de un polvo deshidratado de fruta*. Tesis doctoral en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 111 pp.

CEREZAL, MEZQUITA, P.; URTUVIA, GATICA, V.; RAMÍREZ, QUINTANILLA, V.; ARCOS, ZAVALA, R. (2011). *Desarrollo de producto sobre la base de harinas de cereales y leguminosa para niños celíacos entre 6 y 24 meses; II: Propiedades de las mezclas*. *Nutr Hosp*. 2011;26(1):161-169 ISSN 0212-1611. CODEN NUH0EQ S.V.R. 318 pp.

CHOI, Y.; OKOS, M.R. (1986). *Thermal properties of liquid foods. Review*. In: *Physical and Chemical properties of food*. M.R. Okos (Ed.), American Society of Agricultural Engineers, Michigan, USA. 35-77 pp

CONESA, MARTINEZ, A.; MANERA, F. J.; FERNÁNDEZ, ZAPATA, J. C.; SÁNCHEZ, BAÑOS, M.; ANDUJAR, S.; PORRAS, I. (2009). *Color en los zumos de naranja*. Departamento de producción vegetal y microbiología. Universidad Miguel Hernández. 4 pp.

CONTRERAS, C.; MARTÍN, M.E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; CHIRALT, A. (2007). Influence of osmotic pre-treatment and microwave application on properties of air dried strawberry related to structural changes. *European Food Research and Technology* 224 (4), 499–504. 6 pp.

DELLA, ROCCA, P.; MASCHERONI, R. (2011). *Deshidratación de papas por métodos combinados de secado: deshidratación osmótica, secado por microondas y convección con aire caliente*. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química. *Proyecciones*, Vol.9 No. 2, octubre de 2011. 16 pp.

XUE, KEQING (2004). Optimización del secado por aire caliente de pera. Tesis doctoral en Tecnología de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. 268 pp.

IGUAL, M.; CONTRERAS, C.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. 2010. Non-conventional techniques to obtain grapefruit jam. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Volume 11(2), 335–341. 421 pp.

KARAM, M.C.; PETIT, J.; ZIMMER, D.; DJANTOU, E.B. y SCHER, J. (2016). Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering*, 188: 32-49. 3pp.

JIMÉNEZ, M. E.; AGUILAR, M. R.; ZAMBRANO, M. L.; KOLAR E. (2001). *Propiedades físicas y químicas del aceite de aguacate obtenido de puré deshidratado por microondas*. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 45, Núm. 2 (2001) 89-92. 4 pp.

MOSQUERA, L.H. B.; MORAGA, G.A.; MARTÍNEZ-NAVARRETE N. (2010). *Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojó (Borojoa patinoi Cuatrec.) powder*. *Journal of Food Engineering* 97, 72–78. 126 pp.

NEACSU, M.; VAUGHAN, N.; RAIKOS, V.; MULTARI, S.; DUNCAN, G.J.; DUTHIE, G.G.; RUSSELL, W.R. (2015). Phytochemical profile of commercially available food plant powders: their potential role in healthier food reformulations. *Food Chemistry*, 179: 159-169. 256 pp.

OMS, (2017). Organización Mundial de la Salud. Fomento del consumo mundial de frutas y verduras. Visto el 25 mayo de 2017.

ORTEGA-RIVAS, E.; JULIANO, P.; YAN, H. (2006). *Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality*. Springer US. 374 pp.

STERN, FREIFELD, D. (2005). *Desarrollo de métodos analíticos para la detección de cambios metabólicos frente a situaciones de estrés en fruta fresca*. Tesis doctoral en Ingeniería de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. 302 pp.

REAL FARMACOPEA ESPAÑOLA (2015). Ministerio de Sanidad, Servicios Sociales e Igualdad y Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios (AEMPS).

ROJAS, J. (2004). Farmacotecnia I: Unidad 7: Factores granulométricos, Facultad de Química Farmacéutica. Vicerrectoría de Docencia. Universidad de Antioquia, Colombia. 2004.

SABAREZ, H. T. (2014). Mathematical modeling of the coupled transport phenomena and color development: finish drying of trellis-dried sultanas. *Drying technology*, 32(5): 578-589.

SILVA, M. A. (2015) *Estudio del comportamiento reológico de zumo de fruta obtenido a partir de pomelo liofilizado*. Trabajo fin de Máster en Seguridad y Calidad Alimentaria. Universidad Politécnica de València. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural. 19 pp.

SOUSA, A. S. D.; BORGES, S. V.; MAGALHÃES, N. F.; RICARDO, H. V.; AZEVEDO, A. D. (2008). Spraydried tomato powder: reconstitution properties and colour. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 51:607-614. 8 pp.

SWARBRICK J. (1997). *Encyclopedia of pharmaceutical Technology*. Tomo 6. Boylan, James. Marcel Dekker INC. New York. 1997; 12 (1): 165.

TANG, X.; PIKAL, M. J. (2004). *Design of freeze-drying processes of pharmaceuticals: practical advice*. *Pharmaceutical Research*, 21(2), 191-198. 10 pp.

TELIS, V. R. N.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43(5):744-751. 835 pp.

VEGA A.A.; LEMUS R.A. (2006). Modelado de la cinética de secado de la papaya chilena (*Vasconcellea pubescens*). *Revista Información Tecnológica*, 17(3): 23-31.

WILLS, R.; LEE, T.; MCGLASSON, W.; HALL, E.; GRAHAM, D. (1984). "Fisiología y Manipulación de Frutas y Hortalizas. Postrecolección". Ed. Acribia.