

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



**Estudio de la deshidratación de subproductos de caqui
para la obtención de productos en polvo. Propuesta de
diseño de un secador continuo.**

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN INGENIERÍA AGRONÓMICA

ALUMNO: Daniel Pomar Martínez

TUTORA: Noelia Betoret Valls

COTUTORA: Lucía Seguí Gil

Curso Académico: 2017-2018

VALENCIA, 9 DE JULIO DE 2018

Título: Estudio de la deshidratación de subproductos de caqui para la obtención de productos en polvo. Propuesta de diseño de un secador continuo.

Resumen: La industrialización de frutas y hortalizas genera una cantidad considerable de residuos que tienen un impacto negativo sobre el medio ambiente. Debido a que solo una pequeña parte se utiliza como alimento animal, es necesario desarrollar procesos que den valor a estos residuos. El cultivo del caqui (variedad Rojo Brillante) ha aumentado en España de forma considerable en los últimos años. Este aumento conlleva un aumento en la generación de subproductos compuestos por la piel y el cáliz. La piel de caqui tiene propiedades que resultan interesantes para su uso como ingrediente en la industria alimentaria y el diseño de nuevos productos (colorantes, saborizantes, ingredientes bioactivos...).

El objetivo principal de este proyecto es estudiar el efecto de la temperatura del secado por aire caliente, de la liofilización y de la operación de triturado sobre las propiedades físico-químicas y funcionales del subproducto de caqui constituido por la piel y el cáliz. El trabajo se completará con el diseño de un secador por aire caliente con funcionamiento en continuo.

Los resultados obtenidos demostraron que la operación de liofilización combinada con un triturado permite la obtención de un producto en polvo de adecuada estabilidad, propiedades físico-químicas y funcionales. Si bien, el secado por aire caliente tuvo un efecto mucho más desfavorable sobre la capacidad antioxidante del polvo final, secar a 60 °C no produce un producto de mala calidad y asegurará un menor coste que la operación de liofilización, considerándose una alternativa aceptable desde el punto de vista industrial.

Palabras clave: subproductos de caqui, polvos alimenticios, propiedades antioxidantes, deshidratación, diseño de equipos.

Autor: Daniel Pomar Martínez.

Lugar y fecha: Valencia, 9 de julio de 2018.

Tutora: Noelia Betoret Valls.

Cotutora: Lucía Seguí Gil.

Abstract: Industrialization of fruit and vegetables generates an high amount of by-products with a negative environmental impact. Although some of them are used for animal feeding, there is a need for revalorization food by-products. Persimmon crop (Bright Red) production has increased in Spain in the last years and consequently the generation of by-products including the peel and the calyx. Persimmon's peel has interesting properties to be used as an ingredient in the food industry and the design of new products (colorants, flavorings, bioactive ingredients...).

The main objective of this work is to study the effect of the air drying temperature, the freeze-drying and the grinding operation, on the physical-chemical and functional properties of persimmon by-products including the peel and the calix. The work is completed with the design of a continuous hot air dryer.

The obtained results show freeze-drying as the most suitable operation to obtain a powdered food product with acceptable stability, functional and physic-chemical properties. While hot air drying reduced the antioxidant capacity of the final powder, drying at 60 °C did not produce a bad quality product ensuring a lower cost than the freeze-drying operation, resulting it an acceptable alternative from an industrial point of view.

Key words: persimmon by-products, food powder, antioxidant properties, dehydration, equipment design.

Agradecimientos.

Primero de todo quiero agradecer a mi tutora Noelia Betoret Valls por darme la oportunidad de participar en este proyecto, por su dedicación, supervisión y compromiso en el transcurso del mismo. Darle las gracias por sus ideas, consejos y conocimientos que me han permitido poder realizar este trabajo.

También quiero agradecer a mis compañeras de laboratorio en especial a Laura y Lady, por su incondicional ayuda, sus consejos y, sobre todo, su apoyo durante todos estos meses. Además, agradecer a las profesoras Cristina Barrera y Lucía Seguí por transmitirme sus conocimientos cuando los he necesitado y atenderme siempre de la mejor manera posible.

Además, dar las gracias a mis compañeros, destacando a Cesar, sin su ayuda y sus sabios consejos la etapa que estoy a punto de finalizar seguro habría sido más complicada. Acordarme de David y Adrián, porque aparte de un título universitario de mi etapa en la universidad me llevo a dos grandísimos amigos, ellos mejor que nadie saben el esfuerzo y la dedicación que nos ha llevado conseguir lo que estamos a punto de lograr, por acompañarme en esta aventura con infinidad de recuerdos y momentos inolvidables, gracias de corazón.

Por último, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado a llegar hasta donde he llegado, en especial a mis padres, a mi hermana y a Lledó, ellos nunca dejaron de creer en mí. Gracias por vuestra paciencia y apoyo incondicional durante todos estos años.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Cultivo y producción de caqui	1
1.2 Variedades de caqui	3
1.3 Interés del consumo de caqui.....	3
1.4 Industrialización de frutas y hortalizas	4
1.5 Operaciones de deshidratación	5
2. Objetivos	6
3. Plan de trabajo	6
4. Materiales y métodos.....	7
4.1 Materia prima	7
4.2 Procedimiento de obtención del polvo de caqui a partir del residuo fresco	7
4.3 Determinaciones analíticas	8
4.4 Tratamiento estadístico.....	16
5. Resultados.....	17
5.1 Propiedades del residuo fresco y de las muestras de polvo obtenidas	17
5.2 Propiedades ópticas	18
5.3 Tamaño de partícula.....	19
5.4 Capacidad antioxidante	21
5.5 Contenido en fibra.....	24
5.6 Volumen específico y solubilidad	25
5.7 Propiedades de hidratación y retención del agua	25
5.8 Propiedades emulsionantes	27
5.9 Isotermas de sorción	28
5.10 Selección de la temperatura de secado y cálculo del consumo energético	31
5.11 Diseño secador	31
6. Conclusiones	35
7. Bibliografía	36

Índice de tablas

Tabla 1. Actividad del agua de las sales saturadas a 25 °C empleadas en la obtención de las isotermas de sorción	16
Tabla 2. Actividad de agua (a_w), humedad (X_w (kg _w /kg)) y contenido en sólidos solubles (X_{ss} (kg _{ss} /kg)) del residuo de caqui fresco y deshidratado en las diferentes condiciones. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	17
Tabla 3. Coordenadas CIEL*a*b*, pureza de color (croma o saturación, C), tono (ángulo de matiz, h) y diferencia global de color (ΔE), respecto al residuo fresco, del residuo fresco y los polvos deshidratados. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	18
Tabla 4. Valores de los parámetros del tamaño de partícula por vía seca de los diferentes polvos deshidratados. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	20
Tabla 5. Valores de los parámetros del tamaño de partícula por vía húmeda de los diferentes polvos deshidratados. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	20
Tabla 6. Contenido en fenoles totales (mg GAE/g materia seca) y flavonoides (mg EQ/g materia seca) del residuo de caqui fresco y de los diferentes polvos. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	22
Tabla 7. Capacidad antioxidante determinada por los métodos del DPPH (mg TE/g materia seca) y ABTS (mg TE/g materia seca) del residuo de caqui fresco y de los diferentes polvos. Media ± desviación estándar de tres repeticiones	23
Tabla 8. Contenido en hemicelulosa o fibra dietética soluble, celulosa y lignina junto a los valores de fibra total y fibra insoluble de los diferentes polvos. Porcentaje en base seca. Media ± desviación estándar	24
Tabla 9. Volumen específico (mL/g) y solubilidad (%) de los diferentes polvos. Media ± desviación estándar	25
Tabla 10. Propiedades de interacción con el agua para los diferentes tipos de polvo. Media ± desviación estándar	26
Tabla 11. Propiedades emulsionantes para los diferentes tipos de polvo. Media ± desviación estándar	27
Tabla 12. Parámetros obtenidos en la modelización de las isotermas de los diferentes polvos por el modelo de BET	30
Tabla 13. Parámetros obtenidos en la modelización de las isotermas de los diferentes polvos por el modelo de GAB.....	30

Índice de figuras

Figura 1. producción y rendimiento del caqui en España: FAOSTAT (2016).....	2
Figura 2. Representación gráfica de las coordenadas CIEL*a*b* y la luminosidad	19
Figura 3. Distribución de tamaño de partícula obtenida por vía seca y por vía húmeda para todos los polvos deshidratados	21
Figura 4. Isoterma de sorción para los polvos deshidratados	28
Figura 5. Ajuste de los datos experimentales de la isoterma de sorción de los diferentes polvos al modelo de BET.....	29
Figura 6. Ajuste de los datos experimentales de la isoterma de sorción de los diferentes polvos al modelo de GAB.....	30
Figura 7. Curva de secado con aire a 60 °C circulando a través de un lecho fijo de 2-3 mm de espesor de residuo de caqui fresco. Media ± desviación estándar	32
Figura 8. Curva de velocidad de secado con aire a 60 °C circulando a través de un lecho fijo de 2-3 mm de espesor de residuo de caqui fresco. Media ± desviación estándar	32
Figura 9. Ajuste lineal de la curva velocidad de secado	33

1. Introducción

1.1 Cultivo y producción de caqui

El caqui es un cultivo que pertenece al género *Diospyros L*, se trata de un árbol frutal con origen en el continente asiático, principalmente China, Corea y Japón. Más tarde llegó a Europa (Llácer y Badenes, 2002b). En los países de la cuenca mediterránea, destacando Italia, Israel y España como principales productores, el caqui inicialmente fue difundido como árbol ornamental. Posteriormente se comenzó a extender como árbol frutal, en forma de árboles aislados, mezclado con otros frutales, en jardines, en huertos familiares o en plantaciones de reducidas dimensiones destinadas al consumo local (Llácer y Badenes, 2002a).

El fruto del caqui siempre ha sido muy valorado en los mercados locales, no obstante, su carácter astringente dificulta su cultivo, pues antes de ser consumido debe ser sometido a un proceso de sobremaduración, para eliminar la astringencia (Yacer, 2004).

Según datos recogidos en FAOSTAT, en los últimos años el cultivo del caqui ha sufrido un incremento muy importante tanto a nivel de producción, como a nivel de superficie cultivada. Hace unos 20 años la producción mundial de caqui en el mundo era de aproximadamente 1,5 millones de toneladas, necesitando para ello unas 350.000 ha de superficie cultivada. En la actualidad estas cantidades se han visto multiplicadas, llegando a una producción de 5,5 millones de toneladas en aproximadamente 1.000.000 ha de superficie cultivada. Tradicionalmente el continente asiático destaca como el principal productor, teniendo China una producción muy por encima del resto. Corea, Japón y Brasil son los siguientes países con mayor producción de caqui en los últimos años.

En este sentido, en los últimos años, España emerge como una de las grandes potencias en la producción de este cultivo. La producción de caqui en España hoy en día es superior a la de países como Japón y Brasil, que tradicionalmente habían destacado por la producción de este cultivo. Se puede decir que España en los últimos años ha sufrido el mayor incremento tanto en producción como en superficie cultivada de caqui a nivel mundial. Ha pasado de tener una superficie cultivada de caqui de unas 1.000 ha, hace unos 20 años, a en la actualidad contar con casi 15.000 ha. En cuanto a producción se refiere, el aumento en este período de tiempo ha sido similar, pasando de producir unas 15.000 toneladas, a en la actualidad alcanzar una producción de más de 300.000 toneladas.

En la siguiente gráfica se puede ver cómo ha evolucionado la superficie cultivada y la producción de caqui en España en los últimos años, llevándose a cabo una expansión de este cultivo de forma considerable (FAOSTAT, 2018).

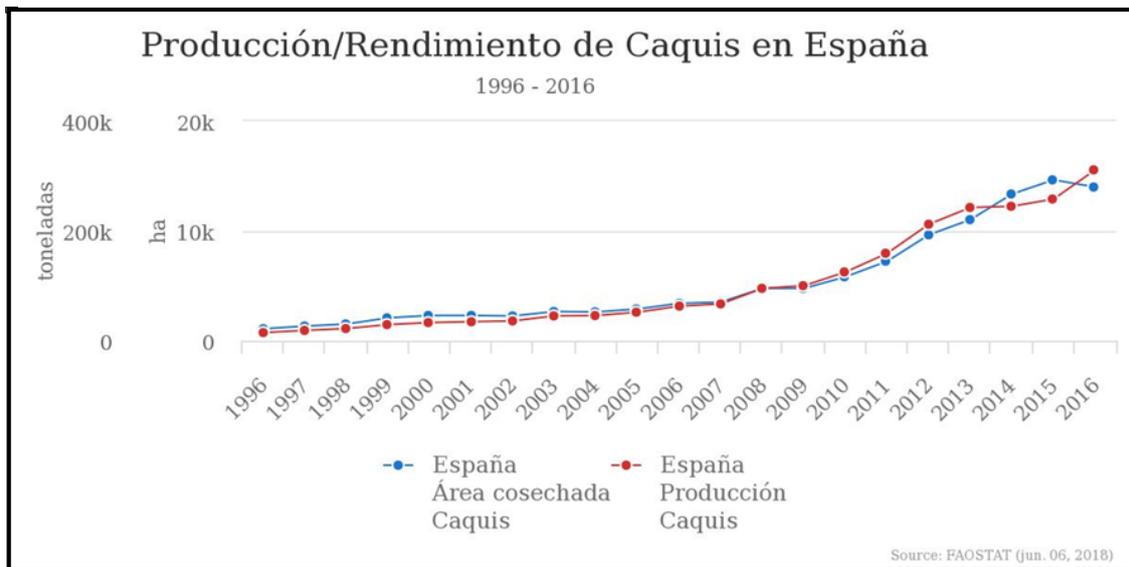


Figura 1. producción y rendimiento del caqui en España: FAOSTAT (2016)

Las causas principales de esta expansión, son por un lado la extensión de la variedad de caqui autóctona Rojo Brillante, y por otro lado el desarrollo de técnicas postcosecha para eliminar la astringencia propia de estos frutos. El desarrollo de estas técnicas ha permitido mejorar su firmeza, lo que conlleva que la comercialización y el transporte a largas distancias se vea favorecido (Yacer, 2004), garantizando de esta manera una mayor calidad de la fruta (Llácer y Badenes, 2002). En la actualidad, un porcentaje elevado de la producción de caqui cultivada en España se destina a la exportación, dirigiéndose principalmente a Alemania, Francia y Portugal.

Se piensa que la producción de este cultivo va a seguir en aumento en los próximos años, por lo que los investigadores y el sector productivo están tratando de conseguir un aumento de la gama varietal, mejorar la conservación de estos frutos y estudiar mejoras para la transformación industrial, (Yacer, 2004).

Actualmente las zonas del Alto Palancia y la Ribera Alta del Xúquer son las principales productoras de caqui en la Comunidad Valenciana (Hernández, 1999).

En el año 1998 se formó el Consejo Regulador de la Denominación de Origen Kaki de la Ribera del Xúquer. Este se encarga de controlar la calidad de la fruta. A partir de este momento el cultivo del caqui se ha desarrollado de forma muy rápida en el litoral valenciano.

La variedad de caqui “Rojo Brillante”, supone más del 95% de las plantaciones destinadas a fines comerciales que se cultivan en la actualidad en la Comunidad Valenciana (KAKIFRUIT, 2018), lo que representa el 83% de la producción total en España, superando la producción en Italia, que durante años había sido la principal productora de caqui en el continente europeo (Bellini et al., 2008).

La rentabilidad de la variedad de caqui “Rojo Brillante” en la Ribera del Xúquer es bastante interesante (Llácer y Badenes, 2000) lo que ha llevado a que esta se expanda por otras zonas del territorio español. Dicha expansión se está dando de forma elevada, por lo que se pueden dar excesos en la producción que conlleven la bajada de precios (Yacer, 2004).

1.2 Variedades de caqui

Los frutos de caqui, según si pierden o no la astringencia en el árbol durante su madurez, se clasifican en variedades astringentes (*Rojo Brillante, Triumph, Tomatero* etc.) y no astringentes (*Fuyu, Hana-Fuyu, Jiro*, etc.) (Yamada *et al.*, 2012). Esta astringencia se encuentra ligada tanto a la forma como al contenido en taninos de la fruta.

Las variedades no astringentes tienen los taninos insolubilizados, lo que permite consumir la fruta sin necesidad de realizar tratamiento de postcosecha y sin haber alcanzado la madurez fisiológica. En cambio, las variedades astringentes presentan un contenido en taninos solubles elevado, que disminuye a medida que se alcanza la madurez.

La variedad “Rojo brillante” es una variedad astringente, considerada la más importante en España, tanto a nivel productivo como a nivel comercial. Tiene valor gracias a su constante y alta productividad, dando frutos de gran tamaño y con un color y sabor adecuado para su consumo (Hernández, 1999). El periodo de recolección de esta variedad se extiende de octubre a diciembre, no existiendo posibilidad de estratificar la recolección para su comercialización (Martínez-Las Heras, 2016).

Tradicionalmente el caqui se ha comercializado de dos maneras, el caqui tradicional que se consume en su madurez con cucharilla y el que se comercializa en los mercados, con el nombre de Persimon. Este tiene una textura dura que permite cortarlo y poderlo consumir como si de una manzana se tratara (Escutia, 2000).

Los componentes que causan la astringencia en el caqui son los taninos solubles ($C_{14}H_{14}O_{11}$), que son un tipo de polifenoles. Al consumir estos frutos se provoca la lisis de las células provocando la liberación de los taninos (Taira, 1995), lo que provoca la sensación de astringencia. Para reducir esta se han estudiado distintas técnicas, basadas en la exposición de estos frutos a condiciones anaerobias (Del Río y Arnal, 2000).

Estudios realizados en el Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias (IVIA), establecen como método estándar para reducir la astringencia de la variedad de caqui “Rojo Brillante”, introducir estos frutos en cámaras estancas durante 24 horas en condiciones constantes de 95% de CO_2 a 20 °C de temperatura y 90% de humedad relativa (Salvador *et al.*, 2004a). Dicho método ha mostrado ser el más efectivo para eliminar la astringencia propia del fruto manteniendo su firmeza (Zavrtanik *et al.*, 1999; Yamada *et al.*, 2002; Arnal y Del Río, 2003).

1.3 Interés del consumo de caqui

Distintas investigaciones de carácter clínico y epidemiológico relacionan las dietas ricas en frutas y vegetales con una disminución del riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares, coronarias, metabólicas, crónicas y degenerativas como puede ser el cáncer (Hung *et al.*, 2004). Compuestos como la fibra, minerales, vitaminas, fitoquímicos como son los polifenoles, flavonoides, esteroides, carotenoides, antocianinas etc., que se encuentran asociados a su fuerte capacidad antioxidante, son los responsables de que el consumo de frutas y hortalizas sea beneficioso para la salud. La gran mayoría de estos compuestos se encuentran presentes en un porcentaje elevado en los subproductos generados en la industrialización de las frutas (Ayala-Zavala, *et al.*, 2011).

Los carotenoides son los responsables del color del fruto del caqui y también en gran parte de su capacidad antioxidante. Su contenido aumenta a medida que madura la fruta excepto la luteína y el licopeno. Según la variedad de caqui de que se trate el contenido de

carotenoides es variable, pero normalmente el más abundante es la β -criptoxantina (Yaquib *et al.*, 2016). El caqui tiene un elevado contenido en hidratos de carbono, fructosa y glucosa, también posee fibra, vitamina C, provitamina A, y potasio. El consumo de esta fruta se aconseja para tratar la hipertensión arterial, se considera un gran antioxidante y su habitual consumo mejora la absorción del hierro en el metabolismo humano (Eladio, 2018).

1.4 Industrialización de frutas y hortalizas

La industrialización de frutas y hortalizas está en constante aumento en los últimos años, generando una importante cantidad de residuos que perjudican al medio ambiente (Sheel, 2016). Una gran parte de estos residuos se suelen utilizar para alimentación animal o como fertilizante en el campo, considerándose, en todos los casos, un producto de escaso valor. Almacenar estos residuos en vertederos no se considera como una posibilidad sostenible, por lo que es necesario disminuir la generación de los mismos o reintroducirlos en el ciclo económico y de producción, reciclando y reutilizando la mayor cantidad posible de sus componentes (Ojeda, 2009). La búsqueda de sostenibilidad tanto de la producción agrícola como de los procesos de transformación a nivel industrial hace necesario utilizar los subproductos generados para conseguir un valor económico y social, para de esta manera respetar los recursos naturales, promover el desarrollo rural y asegurar la continuidad de la actividad agrícola (Stahel, 2010; Mirabella *et al.*, 2014). Por este motivo, en la actualidad, hay un gran interés en desarrollar procesos que sean capaces de dar un valor añadido a estos residuos que la industria agroalimentaria genera (Goula y Lazarides, 2015). Se estima que alrededor del 40% de los residuos que se generan en la cadena alimentaria provienen de la industria alimentaria (Mirabella *et al.* 2014).

El cultivo del caqui genera una cantidad de residuos que puede alcanzar aproximadamente el 15-20% de la producción total. Además, hay que tener en cuenta que en la actualidad se dan excedentes en la comercialización de esta fruta en fresco. El aumento constante de la producción junto a la estacionalidad del cultivo, hacen que cada vez sea más necesaria la aparición de propuestas de industrialización de caqui, como pueden ser la elaboración de zumos, smoothies, salsas, purés o la comercialización en cuarta gama de esta fruta (Hernández-Carrión *et al.*, 2015; Brun, 2015; Sanchís *et al.*, 2015). En países como Japón o Estados Unidos el caqui se utiliza para fines muy diversos como puede ser elaborar un helado, harina e incluso vino (Escutia, 2000).

Una estrategia para aprovechar los subproductos generados en la industrialización del caqui puede ser la extracción de fibra de la piel y bagazo de caqui para usarlo como aditivo alimentario (Martínez-Las Heras, 2016). Por otra parte, se tiene conocimiento de que la presencia en compuestos fenólicos en la piel de algunas frutas es más elevada que en la pulpa (Ramachandriah y Chin, 2105; Guo *et al.*, 2003). También, la fibra dietética que contienen los subproductos generados en la industrialización de frutas y hortalizas, les otorga propiedades funcionales que se asocian a su capacidad para captar agua o formar geles, lo cual resulta de interés para la formulación de determinados productos (Ayala-Zavala, *et al.*, 2011), de tal forma el efecto prebiótico que contiene esta fibra ha despertado especial interés en los últimos años (Neacsu *et al.*, 2015; Sah *et al.*, 2016).

La elaboración de polvos a partir de frutas y hortalizas ha suscitado un creciente interés en los últimos años, convirtiéndose los polvos de frutas en una nueva manera de consumir frutas y hortalizas (Karam *et al.*, 2016; Neacsu *et al.*, 2015; Jiang *et al.*, 2013). Se trata de productos con propiedades beneficiosas para la salud, presentados de forma concentrada y muy versátiles.

Se pueden utilizar como aditivo, aliño o en la formulación de nuevos productos alimenticios de forma sencilla y rápida.

Teniendo en cuenta que la piel de caqui es un subproducto con unas propiedades excelentes para su utilización como ingrediente en la industria alimentaria o en la formulación de nuevos productos alimenticios, la elaboración de polvos a partir de este subproducto es una propuesta de especial interés. Estos polvos podrían ser utilizados principalmente como ingredientes con componentes bioactivos, como colorantes, saborizantes, emulsionantes, conservantes naturales o para elaborar nuevos productos.

En la actualidad existe un importante desarrollo tecnológico para conseguir polvo de frutas (Karam *et al.*, 2016; Neacsu *et al.*, 2015; Ramachandraiah y Chin, 2015). Sin embargo, la elaboración de polvos a partir de subproductos no es tarea sencilla, puesto que estos subproductos son considerablemente heterogéneos, y tienen características, tanto macroestructurales como microestructurales distintas al fruto entero, su composición también es diferente a la del fruto entero del cual provienen. Las diferencias más significativas se encuentran en el contenido de agua, fibra, componentes bioactivos y azúcares. Dichas diferencias determinan en gran medida tanto la cinética como los mecanismos de las operaciones de transformación a las que se ha de someter el producto, condicionando la calidad nutritiva, funcional, organoléptica y físico-química del producto final (Karam *et al.*, 2016).

Desde un punto de vista tecnológico, para elaborar polvos que contengan unas propiedades finales apropiadas, es necesario determinar las condiciones y la forma en la que se debe llevar a cabo las operaciones tanto de secado como de molienda, y realizar un control de la manera en la que estas operaciones afectan a las propiedades funcionales del polvo obtenido. Las operaciones de secado y molienda guardan una estrecha relación, debido a que el secado facilita la molienda posterior, y del mismo modo una adecuada molienda facilita la evaporación del agua, reduciendo de esta manera el tiempo que tarda en secarse el producto. Así pues, resulta necesario alternar ambas operaciones para conseguir unos polvos de calidad elevada (Djantou *et al.*, 2011).

1.5 Operaciones de deshidratación

La deshidratación es una técnica que se utiliza fundamentalmente para conservar alimentos. Esta es la operación unitaria mediante la que se elimina el agua, totalmente o de forma parcial, del alimento que la contiene. En la actualidad, los alimentos deshidratados constituyen un sector importante dentro de la industria alimentaria.

La deshidratación conlleva que tanto el peso como el volumen del producto se vea considerablemente reducido, de esta manera se reducen los costes de transporte y almacenamiento de los alimentos deshidratados. Además, mediante la deshidratación de alimentos se consiguen materias primas que pueden ser utilizadas para mezclado o formulado en la elaboración de nuevos productos.

Por otra parte, el secado ocasiona cambios indeseables en los alimentos tratados. Al someter al alimento a altas temperaturas, el color del mismo sufre modificaciones que se mantienen incluso tras la reconstitución. El tamaño y la forma del producto varía de forma irreversible. La textura del producto también sufre modificaciones, debido a las altas temperaturas y la pérdida de agua se produce un encogimiento celular, pudiéndose dar el paso de estado gomoso a vítreo. Además, se producen variaciones en el aroma y sabor de los alimentos que han sido deshidratados, debido a la pérdida de los componentes volátiles que

estos contienen, se pueden desarrollar aromas y sabores típicos de productos cocidos (Fito *et al.*, 2001).

Los alimentos pueden ser deshidratados mediante diferentes métodos. Dos de las operaciones básicas de deshidratado de los alimentos más utilizadas actualmente son las que a continuación se exponen:

- ✓ El secado por aire caliente es una de las técnicas más utilizadas en la deshidratación de productos agroalimentarios. Consiste en poner en contacto una corriente de aire caliente con el alimento, de tal forma que el agua pasa en forma de vapor desde el alimento hasta el aire (Fito *et al.*, 2001).
- ✓ La liofilización reduce la pérdida de compuestos bioactivos, lo que conlleva una mejor calidad del producto final (Cortés *et al.*, 2015). Para realizar esta operación, previamente se congela el producto, y a continuación se deshidrata a temperaturas moderadas y utilizando bajas presiones (Tang y Pikal, 2004). En todo momento se trabaja en condiciones de vacío provocando los cambios de estado del agua a bajas temperaturas (Barbosa y Vega, 2000).

2. Objetivos

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

- Estudiar el proceso de obtención de un producto en polvo de alta calidad funcional a partir de residuo procedente de la industrialización de caqui por combinación de una operación de deshidratación con una posterior molienda. Como operaciones de deshidratación se considerarán el secado por aire caliente y la liofilización, evaluándose el efecto de la temperatura de secado sobre las propiedades físico-químicas y funcionales del producto final.
- Realizar el diseño de un secador en continuo adecuado para llevar a cabo la etapa de deshidratación del residuo de caqui.

3. Plan de trabajo

1. Revisión bibliográfica.
2. Obtención de la materia prima a partir de caqui de destrío. Congelación de la misma.
3. Caracterización de la materia prima. Se determinará: actividad del agua, humedad, sólidos solubles, propiedades ópticas, capacidad antioxidante, contenido en fenoles totales y contenido en flavonoides.
4. Deshidratación de la materia prima. Como operaciones de deshidratación se aplicarán el secado por aire caliente y la liofilización. En el secado por aire caliente se ensayarán las temperaturas de 60 y 70 °C y se considerará el secado tanto de la materia prima triturada como entera.
5. Triturado del residuo seco: obtención del polvo.
6. Caracterización del polvo obtenido. Se determinará: actividad del agua, humedad, sólidos solubles, propiedades ópticas, capacidad antioxidante, contenido en fenoles totales, contenido en flavonoides, contenido en fibra, tamaño de partícula, volumen

específico, solubilidad, propiedades de hidratación y retención del agua, propiedades emulsionantes e isoterms de sorción.

7. Selección de la temperatura de secado por aire caliente más adecuada. Se tendrán en cuenta el efecto sobre las propiedades físico-químicas y funcionales y el consumo energético.
8. Diseño de un secador continuo por aire caliente.

4. Materiales y métodos

4.1 Materia prima

Se adquirieron caquis de destrío de la variedad “Rojo Brillante” directamente de un campo de cultivo situado en la comarca del Camp de Túria, en el término municipal de Benaguacil (Valencia). Los caquis poseían un adecuado estado de madurez y la astringencia propia del fruto.

Para la obtención de la materia prima, los caquis se lavaron con agua y se pelaron para separar la piel y el pedúnculo. El residuo obtenido formado por piel con pulpa adherida y el pedúnculo constituyó la materia prima de nuestro estudio. La materia prima se congeló hasta el momento de ser utilizada para asegurar una adecuada conservación de la misma.

4.2 Procedimiento de obtención del polvo de caqui a partir del residuo fresco

En el momento de utilizar la materia prima, esta se descongeló a temperatura ambiente durante unas 24 horas. Previamente a la deshidratación, el residuo de caqui se trituró con un procesador de alimentos Thermomix (Vorwerk, España) durante 6 segundos a una velocidad de 5000 rpm.

Para realizar la operación de secado, la pasta resultante del triturado se distribuyó formando una lámina homogénea de 2-3 mm de espesor en rejillas de plástico con una apertura nominal de 2 mm. Además, para el caso del secado por aire caliente, y con la finalidad de determinar el efecto del triturado previo sobre las propiedades antioxidantes del producto final, se estudió el secado a 70 °C de la piel entera cortada en trozos, pero sin triturar.

La liofilización y el secado por aire caliente a dos temperaturas diferentes fueron las operaciones de deshidratación estudiadas para la obtención de polvos.

El secado por aire caliente se llevó a cabo en un secador convectivo (Pol-ekoAparatura, Katowice, Polonia) a las temperaturas de 60 y 70 °C hasta alcanzar una actividad del agua inferior a 0,3. La obtención de los datos experimentales para la obtención de la curva de secado se llevaron a cabo en el mismo secador, realizando una pesada manual de las muestras en una balanza de 1 mg de precisión (Mettler Toledo Inc., Barcelona, Spain) cada 15 minutos inicialmente, cada 30 minutos más tarde y por último cada hora.

Para la operación de liofilización se utilizó un liofilizador Telstar Lioalfa-6 y la operación se prolongó durante 48 horas.

Una vez realizada la etapa de deshidratación, el residuo seco se trituró mediante una Thermomix (Vorwerk, España) a 10000 rpm durante 2 minutos distribuidos en 6 intervalos de 20 segundos. El producto resultante de la deshidratación y el triturado será considerado de ahora en adelante como polvo de caqui. Los polvos fueron almacenados en tarros de cristal con

tapas metálicas y perfectamente recubiertos con papel de aluminio para evitar la degradación de compuestos antioxidantes. Los tarros se introdujeron en cámaras con una humedad relativa del 25% a 20 °C.

4.3 Determinaciones analíticas

De todas las muestras de polvo obtenidas y del residuo de caqui fresco se determinaron la actividad del agua, la humedad y los grados Brix.

Para evaluar cómo influyen las operaciones de deshidratación en la calidad del producto final, se determinaron el contenido en fenoles totales, el contenido en flavonoides, la capacidad antioxidante por los métodos ABTS y DPPH y las propiedades ópticas tanto de todas las muestras de polvo obtenidas como del residuo de caqui fresco. Además, a las diferentes muestras de polvo se le determinó el tamaño de partícula, volumen específico, solubilidad, las propiedades de interacción con el agua (higroscopicidad, humectabilidad, capacidad de hinchamiento, capacidad de atrapar agua y capacidad de retener agua), las propiedades emulsionantes (capacidad de retener aceite, actividad emulsionante y estabilidad emulsionante), el contenido en fibra, y las isotermas de sorción.

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

A continuación, se describe la metodología seguida para llevar a cabo las determinaciones indicadas.

Actividad del agua (a_w)

La actividad del agua de las diferentes muestras de polvo y del residuo de caqui fresco se determinaron mediante un higrómetro de punto de rocío (DECAGÓN, modelo Aqualab CX-2) a una temperatura de 25 °C. El higrómetro, tiene una precisión de $\pm 0,001$ y ha sido calibrado previamente con disoluciones saturadas de referencia.

Humedad (x_w)

Para obtener el contenido en agua de las diferentes muestras de polvo, así como del residuo de caqui fresco, se siguió el método oficial establecido por la AOAC para alimentos ricos en azúcares (AOAC 934.06, 2000). Este método determina la humedad que las distintas muestras poseen evaluando la pérdida de peso que sufren las muestras al ser introducidas en una estufa que trabaja a vacío (Vaciotem, J.P Selecta, Barcelona, España) a una temperatura de 60 °C hasta alcanzar peso constante. Se realizaron pesadas de las distintas muestras en una balanza de 1 mg de precisión (Mettler Toledo Inc., Barcelona, Spain). Mediante la ecuación (1) se calculó la humedad de cada muestra.

$$\text{Humedad} = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \quad (1)$$

Siendo:

M_0 : peso del crisol vacío (g)

M_1 : peso del crisol y de la muestra húmeda (g)

M_2 : peso del crisol y de la muestra seca (g)

Sólidos solubles

Para la determinación del contenido en sólidos solubles se siguió el método ISO 1743:1982. Estos fueron determinados mediante refractometría, midiendo los grados Brix en un refractómetro (ABBE ATAGO 3-T, Japón) termostatado a una temperatura de 20 °C. Para ello se realizó una disolución de las diferentes muestras de polvo en agua destilada en una proporción de 1:10 (m:v).

Posteriormente, la medida de grados Brix fue transformada a fracción másica de sólidos solubles (x_{ss}) teniendo en cuenta la humedad de la muestra y la cantidad de agua que había sido añadida.

Propiedades ópticas

Para determinar las propiedades ópticas se empleó un espectrocolorímetro MINOLTA CM-3600d (KONICA MINOLTA). Las muestras fueron colocadas en cubetas de plástico de 2 mm de espesor y 25 mL de volumen. El equipo inicialmente fue calibrado. Las medidas se realizaron utilizando el iluminante D65 y el observador a 10° como sistema de referencia. Las medidas se realizaron sobre fondo negro utilizando una lente de tamaño grande. Se tomó la medida que excluye el brillo de la cubeta y se escogió el estado de reflectancia.

Se obtuvieron las coordenadas de color en el espacio CIE $L^*a^*b^*$, y las coordenadas psicométricas. Las coordenadas psicométricas, que indican el tono (h_{ab}) y el croma (C) se calcularon a partir de los valores L^* , a^* , y b^* mediante las ecuaciones (2) y (3).

$$h_{ab}^* = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (2)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3)$$

Se calculó también la diferencia de color de las distintas muestras de polvo obtenidas respecto al residuo de caqui fresco (ecuación 4).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula se determinó por difracción láser con un equipo Malvern Mastersizer modelo 2000 (Malvern Instruments Kimited Worcestershire, Reino Unido). Dicho equipo es capaz de determinar el tamaño de partícula comprendido entre 0,02 a 2000 μm utilizando una fuente de luz de longitud de onda corta. La determinación se realizó tanto por vía seca como por vía húmeda.

En el caso de la determinación del tamaño de partícula por vía seca (Scirocco 2000) se utiliza un sistema que emplea aire seco como agente dispersante, trabajando con un 60% de agitación y a 2,5 bares de presión. En la determinación del tamaño de partícula por vía húmeda, el agente dispersante utilizado fue agua desionizada. El índice de refracción empleado es de 1,52 para cada muestra y 1,35 para la fase dispersa con un índice de absorción de 0,1.

Mediante la técnica descrita se obtiene una distribución del tamaño de partículas que se basa en el volumen de las mismas. El valor obtenido para un rango de tamaño de partícula representa el porcentaje del volumen total de las partículas que poseen un diámetro que se encuentra incluido en dicho rango con respecto al volumen total de las partículas de la distribución.

El tamaño de partícula se ha caracterizado mediante los siguientes parámetros:

- D [4,3]: diámetro equivalente calculado a partir del volumen de las partículas analizadas
- D [3,2]: diámetro equivalente calculado a partir del área de las partículas analizadas.
- d10, d50, d90: representan los percentiles de la distribución, es decir, muestran el diámetro equivalente por debajo del cual se encuentran el 10%, 50% y 90% de las partículas que han sido analizadas.

Propiedades antioxidantes

Contenido en Fenoles totales

El contenido en fenoles totales ha sido determinado mediante el método espectrofotométrico del reactivo Folin-Ciocalteu (Singleton y Rossi, 1999). Este método mide la intensidad de coloración azul que genera dicho reactivo al interactuar con los compuestos fenólicos a una longitud de onda de 760 nm.

En primer lugar, se realizó la extracción de los compuestos fenólicos presentes en las distintas muestras mediante una disolución metanol-agua (80:20). Se prepararon diluciones 1:10 (m/v), con cada muestra y la disolución de metanol. Para la correcta extracción de los compuestos antioxidantes estas diluciones se dejaron en agitación durante 60 minutos.

Una vez realizada la extracción, las diluciones acuosas resultantes se centrifugaron a 13000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante resultante se diluyó 1:3 para el caso de todas las muestras de polvo estudiadas, a excepción del polvo que había sido liofilizado que se diluyó a 1:5. En el caso del residuo de caqui fresco se realizó una dilución 1:2. En todos los casos se utilizó agua bidestilada para realizar las diluciones. Seguidamente, 0,125 mL de la dilución preparada se mezclaron con 0,5 mL de agua bidestilada y 0,125 mL del reactivo Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich), en el orden indicado. La mezcla se dejó reaccionar en la oscuridad durante 6 minutos. Transcurrido este tiempo se detuvo la reacción para añadir 1,25 mL del compuesto Na_2CO_3 al 7% en agua bidestilada y 1 mL de agua bidestilada. La mezcla se dejó en reposo durante 90 minutos.

Transcurrido este tiempo, se procedió a medir la absorbancia, mediante un espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo scientific, a 760 nm de longitud de onda.

Los resultados han sido expresados como miligramos equivalentes de ácido gálico por gramo de materia seca (mg GAE/g ms), para ello ha sido necesario realizar la recta de calibrado en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 4 g/L.

Contenido en Flavonoides

La cantidad de flavonoides totales presentes en las muestras ha sido medida siguiendo el método colorimétrico modificado del cloruro de aluminio (Luximon-Ramma *et al.*, 2005).

En este caso se procedió del mismo modo que para la determinación de fenoles. En primer lugar, para extraer los flavonoides de las muestras se realizaron diluciones 1:10 (m/v), con cada muestra y la disolución de metanol-agua, y se mantuvieron durante 60 minutos en agitación. Estas diluciones fueron centrifugadas a 13000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante resultante se diluyó 1:3 para el caso de todas las muestras de polvo estudiadas, a excepción del polvo que había sido liofilizado que se diluyó a 1:5. Con el residuo de caqui fresco se realizó una dilución 1:2, utilizando agua bidestilada en todos los casos. Seguidamente, 1,5 mL de la disolución preparada se mezclaron con 1,5 mL de una disolución del compuesto $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

al 2% en metanol. La mezcla se dejó en la oscuridad durante 10 minutos para que la reacción se llevara a cabo.

Transcurrido este tiempo se procedió a medir la absorbancia a 368 nm de longitud de onda en un espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo scientific.

Los resultados se han expresado como miligramos equivalentes de quercetina por gramo de materia seca (mg EQ/g ms). Para ello se obtuvo la recta de calibrado en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 0,20 g/L.

Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante de los polvos de caqui se determinó por los métodos del radical libre 2,2-Difenil-1-picrilhidrazil, conocido como DPPH, (Brand-Williams *et al.*, 1995) y por el método basado en la decoloración del ácido 2,2'-azinobis-3 etilbenzotiazoline – 6 sulfónico, conocido como ABTS (Re *et al.*, 1999).

Método del DPPH

Para el método DPPH, primero se realizó la extracción de los compuestos antioxidantes de las distintas muestras de polvo. Para ello se prepararon diluciones acuosas en proporción 1:10 (m/v) de cada muestra de polvo y se centrifugaron a 13000 rpm durante 5 minutos. El sobrenadante resultante se diluyó en una proporción 1:10 en todas las muestras. A continuación, se preparó una disolución de 3 mL, la cual contenía 100 µL de extracto, sobrenadante resultante tras la centrifugación diluido, y 2,9 mL de una disolución 0,06 mm de DPPH en metanol. Esta disolución fue comparada con un estándar que en vez contener muestra, contenía 100 µL de agua destilada.

De esta disolución se fueron tomando medidas de absorbancia durante 120 minutos, a intervalos de 15 minutos inicialmente y 30 minutos más tarde. Se midió a 515 nm de longitud de onda en un espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo scientific.

Los resultados obtenidos han sido expresados como miligramos equivalentes de trólox por gramo de materia seca (mg ET/g ms). Para ello ha sido necesario realizar la recta de calibrado en el rango de concentraciones comprendido entre 50 y 400 ppm.

Método radical ABTS

Para el método del radical ABTS del mismo modo que en el caso de las determinaciones de DPPH, primero se realizó la extracción de los compuestos antioxidantes de las distintas muestras. Para ello se prepararon diluciones acuosas en proporción 1:10 (m/v) de cada muestra de polvo y posteriormente se centrifugaron a 13000 rpm durante 5 minutos.

El sobrenadante resultante del proceso de centrifugación se diluyó a 1:10 para todas las muestras, a excepción del polvo que había sido liofilizado, que en este caso fue diluido a 1:20, para conseguir resultados adecuados.

Posteriormente, se hizo reaccionar 90 µL del extracto, dilución del sobrenadante obtenido tras la centrifugación, con 2,91 mL de una disolución 7 mm de ABTS y 2,45 mm del compuesto persulfato potásico, a la cual se le había añadido tampón fosfato hasta conseguir alcanzar una absorbancia de 0,7 midiendo la misma con una longitud de onda de 734 nm.

Se dejó que la reacción se llevara a cabo en la oscuridad durante 30 minutos, transcurrido este tiempo se procedió a medir la absorbancia de las distintas muestras en un

espectrofotómetro Helios Zeta UV/Vis Thermo scientific a una longitud de onda de 734 nm. Del mismo modo que en el método anterior los resultados de absorbancia obtenidos se compararon con la absorbancia de una disolución la cual contenía 90 µL de agua destilada en vez de muestra.

Los resultados se han expresado como miligramos equivalentes de trólox por gramo de materia seca (mg TE/g ms), para ello ha sido necesario realizar la recta de calibrado en el rango de concentraciones comprendido entre 0 y 500 ppm.

Contenido en fibra

Para determinar el contenido de fibra de las distintas muestras de polvo se siguió el método descrito por Van Soest *et al.*, (1991) que fue aprobado por la AOAC. Por una parte, se determinó la FAD (fibra con detergente ácido) la cual incluye celulosa y lignina. Por otra parte, se determinó la FAL (lignina con detergente ácido), que hace referencia a la lignina. Además, se determinó la FDN (fibra con detergente neutro) que incluye la hemicelulosa, celulosa y lignina, siguiendo el método de Mertens (2002) el cual es una modificación de Van Soest *et al.*, (1991).

A partir de los distintos parámetros obtenidos, mediante la realización de este método, es posible indicar la cantidad de hemicelulosa, la cual corresponde con la fibra dietética soluble, así como, la cantidad tanto de celulosa como de lignina, la cual corresponde a la cantidad de fibra insoluble o bruta, y la fibra dietética total presentes en cada muestra analizada.

El contenido de cada uno de los componentes analizados fue expresado en porcentaje y en base seca.

Volumen específico

Para determinar el volumen específico de cada muestra, se pesaron 5 g de cada una y se midió en una probeta graduada el volumen que ocupa cada muestra. Los resultados se expresaron como mL/g.

Solubilidad

La solubilidad es la velocidad y el grado en que los componentes de las partículas de polvo se disuelven en agua (Sapper *et al.*, 2015). Se determinó a partir del contenido en sólidos totales (ST) y sólidos solubles (SS) siguiendo el método descrito por Mimouni *et al.* (2009). La solubilidad se calcula mediante el cociente entre el contenido en sólidos solubles y el contenido en sólidos totales presentes en la misma cantidad de muestra hidratada (ecuación 5).

$$\text{Solubilidad (\%)} = \frac{SS}{ST} \cdot 100 \quad (5)$$

Para determinar los sólidos totales se preparó una disolución con 1 g de muestra y 50 mL de agua destilada, posteriormente, se tomaron 20 g de dicha disolución en un vaso manteniendo en todo momento en agitación constante la disolución preparada para conseguir una disolución lo más homogénea posible, se trató de no despreciar las posibles partículas más gruesas. A continuación, las muestras se introdujeron primero en una estufa, a presión atmosférica, a 60 °C, de temperatura durante unas 24 horas para eliminar parte de la humedad, seguidamente estas mismas muestras se introdujeron en una estufa que trabajaba a vacío (Vaciotem, P-SELECTA, Barcelona, España) a 60 °C de temperatura durante unas 48 horas.

Por otro lado, para determinar los sólidos solubles se procede del mismo modo que en el caso anterior, pesando en un tubo de centrifuga 20 g de la disolución previamente preparada. En este caso las distintas muestras se centrifugaron a 10000 rpm durante 10 minutos a una

temperatura de 4 °C. El sobrenadante resultante del proceso de centrifugación fue filtrado a vacío, empleando para ello una bomba a vacío y filtros Whatman nº 1. El residuo obtenido se sometió al mismo proceso de secado que el descrito en el caso anterior.

Tanto los sólidos totales como los sólidos solubles se obtuvieron por la variación de peso experimentada por las diferentes muestras tras ser sometidas al proceso de secado descrito.

Propiedades de hidratación y retención de agua

Higroscopicidad

La higroscopicidad determina la capacidad que tiene un producto para absorber humedad en un periodo de tiempo determinado. Para tal determinación se siguió el método definido por Cai y Corke (2000). Para ello, se pesaron cantidades conocidas de polvo de cada muestra en crisoles de vidrio, los cuales fueron introducidos junto con una disolución de sulfato sódico (Na_2SO_4) saturada, a temperatura ambiente, en una cámara cerrada herméticamente durante una semana. Transcurrido este periodo de tiempo se pesaron los crisoles con las muestras para cuantificar el agua que había ganado cada muestra. Los resultados se expresaron como gramos de agua absorbida por cada 100 gramos de muestra.

Humectabilidad

Se puede decir que la humectabilidad es la capacidad que posee un determinado polvo para ser penetrado por un líquido debido a las fuerzas capilares (Sapper *et al.*, 2015). La humectabilidad determina el tiempo que tarda en mojarse en su totalidad una cantidad de muestra. Para ello se tomaron 2 gramos de polvo de cada muestra y se introdujeron en un vaso con 20 mL de agua destilada, a continuación, se midió el tiempo que cada muestra tardó en mojarse por completo.

Capacidad de hinchamiento

La capacidad de hinchamiento relaciona el volumen que ocupa la muestra hidratada, durante un periodo de tiempo, en exceso de agua, con el peso original de la misma. (Raghavendra *et al.*, 2004; Robertson *et al.*, 2000).

Para determinar la capacidad de hinchamiento se pesó aproximadamente 1 g de cada muestra de polvo en un tubo cónico graduado, añadiendo en cada caso 10 mL de agua para dejarlo hidratar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de unas 18 horas. Tras este tiempo se pudo observar el volumen que las distintas muestras de polvo habían alcanzado.

Se puede determinar la capacidad de hinchamiento con la siguiente ecuación (6).

$$CH = \frac{VM}{PM_0} \quad (6)$$

Siendo:

VM: volumen ocupado por la muestra (mL)

PM₀: peso inicial de la muestra (g)

Capacidad de atrapar agua

La capacidad de atrapar agua muestra la cantidad de agua que la muestra en cuestión es capaz de retener sin aplicar ninguna fuerza externa. Se obtiene mediante la relación de la cantidad de agua retenida por el polvo con el peso seco del mismo tras un proceso de liofilización.

Para llevar a cabo dicha determinación se pesaron aproximadamente 0,2 gramos de muestra en un tubo cónico graduado, en el cual se añadieron 10 mL de agua. Estas muestras se dejaron unas 18 horas a temperatura ambiente para que se hidrataran. Transcurrido este tiempo el sobrenadante fue eliminado y se pudo obtener el peso del residuo decantado. A continuación, el residuo obtenido fue sometido a un proceso de liofilización durante unas 48 horas y con el residuo ya liofilizado se obtuvo el peso seco de la muestra. Aplicando la siguiente ecuación (7) es posible calcular la capacidad de atrapar agua.

$$CAA = \frac{RH-RL}{RL} \quad (7)$$

Siendo:

RH: Peso del residuo húmedo (g)

RL: Peso del residuo liofilizado (g)

Capacidad de retener de agua

Para determinar la capacidad que poseen las distintas muestras analizadas de retener agua estas muestras fueron sometidas a una fuerza externa de centrifugación. Para ello, se pesó aproximadamente 1 g de polvo en un tubo cónico graduado, en el cual se añadieron 10 mL de agua, dejándolo hidratar unas 18 horas a temperatura ambiente del mismo modo que en el caso anterior. Transcurrido el tiempo de hidratación, las muestras se centrifugaron durante 30 minutos a 2000 rpm. Posteriormente, el sobrenadante fue eliminado y se pesó el residuo que había quedado decantado. A continuación, el residuo obtenido fue liofilizado durante unas 48 horas, para posteriormente conseguir el peso seco de cada muestra. Con la siguiente ecuación (8) se puede calcular la capacidad de retener agua que tiene cada muestra analizada.

$$CRA = \frac{W}{R} \quad (8)$$

Siendo:

W: cantidad de agua retenida (g)

R: peso de residuo seco (g)

Propiedades emulsionantes

Capacidad de retener aceite

Para determinar la capacidad de retener aceite de las distintas muestras de polvo analizadas se siguió el método descrito por Garau *et al.*, (2007). Para ello se pesaron unos 0,2 g de muestra y se mezclaron con 1,5 g de aceite de girasol. Se dejó en reposo a temperatura ambiente durante una noche. Transcurrido este periodo de tiempo las muestras fueron centrifugadas durante 5 minutos a 3416 rpm para posteriormente eliminar el sobrenadante que había quedado y pesar el residuo obtenido. La capacidad de retención de aceite se determina

mediante el aumento de peso que la muestra ha sufrido, los resultados son expresados en gramos de aceite absorbido por gramos de muestra inicial.

Actividad emulsionante

La actividad emulsionante mide la capacidad que tienen los polvos obtenidos para conseguir separar el aceite en pequeñas gotas. Para ello, se ha seguido el método descrito por Yasumatsu *et al.*, (1972). En primer lugar, se realizó una disolución de polvo en agua con una proporción del 2% (w/v), posteriormente, 7 mL de esta disolución fueron mezclados con 7 mL de aceite de girasol en un tubo cónico graduado. A continuación, esta mezcla fue homogenizada utilizando para ello un Vortex (Reax top, Heidolph, Germany) a 2400 rpm durante 5 minutos. Una vez la mezcla se encontraba perfectamente homogenizada se centrifugaron cada una de las muestras a 10000 rpm durante 5 minutos. Tras la centrifugación de las muestras se pudo observar el volumen que ocupaba la emulsión formada, aplicando la siguiente ecuación (9) se obtiene la actividad emulsionante.

$$AE(\%) = \frac{VE}{V} \cdot 100 \quad (9)$$

Siendo:

- AE: actividad emulsionante (%)
- VE: volumen de la emulsión (mL)
- V: volumen total del fluido (mL)

Estabilidad emulsionante

En este caso para determinar la estabilidad emulsionante de las distintas muestras de polvo se ha seguido el método modificado de Yasumatsu *et al.*, (1972). Como en el caso anterior se realizó una disolución de polvo en agua con una proporción del 2% (w/v), para posteriormente mezclar 7 mL de dicha disolución con 7 mL de aceite de girasol en un tubo cónico graduado. Seguidamente, esta mezcla fue homogenizada utilizando para ello un Vortex (Reax top, Heidolph, Germany) a 2400 rpm durante 5 minutos. En este caso, una vez la mezcla ya estaba homogenizada se calentó a 80 °C durante 30 minutos, para posteriormente enfriarlas y someterlas a un proceso de centrifugado a 2400 rpm durante 5 minutos. Con la siguiente ecuación (10) se puede calcular la estabilidad emulsionante de las distintas muestras de los polvos.

$$EE(\%) = \frac{VE}{V} \cdot 100 \quad (10)$$

Siendo:

- EE: estabilidad emulsionante (%)
- VE: volumen de la emulsión (mL)
- V: volumen total del fluido (mL)

Isotermas de sorción

Para obtener las isotermas de sorción se siguió el método gravimétrico estático descrito por Wolf *et al.*, 1985. Se pesaron cantidades conocidas de las distintas muestras en crisoles, para introducir estos en cámaras cerradas herméticamente junto con disoluciones de sal saturadas y actividad de agua conocida. En las cámaras también se introdujo timol (PANREAC QUÍMICA S.A., Barcelona, España) para evitar la posible proliferación de hongos en las muestras. Las muestras se pesaron cada semana hasta que alcanzaron un peso constante. En este momento se pudo

determinar que la muestra había llegado al equilibrio con el ambiente de la cámara en cuestión por lo que su actividad de agua era la misma que la humedad relativa del ambiente. Una vez el equilibrio fue alcanzado, se obtuvieron los datos de humedad de cada muestra en base seca, para así disponer del par de valores (a_w , x_w) para cada punto.

Los datos experimentales obtenidos para las isothermas de sorción se modelizaron de acuerdo con los modelos de BET y GAB (Labuza y Altunakar, 2007). El modelo de BET, que fue desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller, relaciona la humedad en el equilibrio W_e con la actividad del agua a_w , mediante la siguiente ecuación (11).

$$W_e = \frac{W_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)} \quad (11)$$

Siendo:

W_0 : humedad de la capa molecular ($\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$)

C: parámetro empírico relacionado con el calor de sorción

En esta modelización únicamente se incluyeron los valores con una $a_w \leq 0,5$, puesto que este modelo presenta la limitación de ajustar las isothermas dentro de un intervalo de a_w limitado, comprendido entre 0 a 0,55 (Martínez-Navarrete *et al.*, 2011).

Las limitaciones del modelo de BET, para niveles de a_w elevados dio lugar a que se desarrollaran otros modelos, entre los que destaca el modelo de GAB, desarrollado por Guggenheim, Anderson y De Boer. En este caso este modelo relaciona la humedad en el equilibrio W_e con la actividad del agua a_w , mediante la siguiente ecuación (12).

$$W_e = \frac{W_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (12)$$

Siendo:

W_0 : humedad de la monocapa ($\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{materia seca}}$)

C: constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa

K: factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa

La ecuación descrita de GAB representa de forma adecuada los datos experimentales en un intervalo de a_w comprendido de 0 a 0,95, para la gran mayoría de los productos alimenticios (Ramírez-Miranda *et al.*, 2014).

Las sales empleadas junto con sus respectivas actividades del agua se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Actividad del agua de las sales saturadas a 25 °C empleadas en la obtención de las isothermas de sorción

Sal	LiCl	CH ₃ COOK	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaCl	KCl	BaCl ₂
a_w	0,1	0,23	0,3	0,43	0,5	0,7	0,85	0,9

Estas sales son conservadas en la oscuridad y a una temperatura constante de 25 °C para así evitar la oxidación del producto y que se puedan dar modificaciones debidas al aumento o descenso de la temperatura.

4.4 Tratamiento estadístico

Para realizar el análisis estadístico de los resultados obtenidos se utilizó el programa informático Statgraphics, la versión Centurion (XVII-X64). Se realizó un análisis de la varianza de

todos los resultados experimentales para evaluar si las diferencias encontradas eran estadísticamente significativas con un nivel de confianza en todos los casos del 95% (p-valor<0,5).

5. Resultados

5.1 Propiedades del residuo fresco y de las muestras de polvo obtenidas

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de actividad del agua, humedad y contenido en sólidos solubles tanto del residuo fresco como del polvo obtenido por liofilización, secado a 70 °C, secado a 60 °C y del polvo secado a 70 °C sin una molienda previa.

Tabla 2. Actividad de agua (a_w), humedad (X_w (kg_w/kg)) y contenido en sólidos solubles (X_{ss} (kg_{ss}/kg)) del residuo de caqui fresco y deshidratado en las diferentes condiciones. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	a_w	X_w (kg _w /kg)	Sólidos solubles (X_{ss})
Residuo caqui fresco	0,973 \pm 0,002 ^d	0,769 \pm 0,010 ^c	0,167 \pm 0,002 ^a
Polvo liofilizado	0,251 \pm 0,002 ^b	0,0484 \pm 0,0012 ^b	0,70 \pm 0,02 ^d
Polvo secado a 70 °C	0,2647 \pm 0,0007 ^c	0,0473 \pm 0,0008 ^b	0,672 \pm 0,007 ^c
Polvo secado a 60 °C	0,210 \pm 0,003 ^a	0,038 \pm 0,002 ^a	0,683 \pm 0,007 ^{cd}
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	0,251 \pm 0,002 ^b	0,041 \pm 0,003 ^{ab}	0,547 \pm 0,006 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%

La actividad del agua y la humedad de todas las muestras de polvo deshidratadas tienen unos valores lo suficientemente bajos como para asegurar la estabilidad del producto. Los valores de actividad del agua están, en todos los casos, por debajo de 0,3 y la humedad en ningún caso por encima de 0,05 kg de agua/kg.

Con valores de actividad del agua por debajo de 0,3 se ha eliminado cualquier posibilidad de crecimiento microbiano y además se disminuye mucho la velocidad de cualquier reacción química y enzimática.

Los resultados de actividad del agua indican que las muestras de polvo deshidratadas evaluadas poseen una actividad del agua similar a la de otros polvos procedentes del bagazo de frutas. Diferentes estudios realizados para polvos procedentes del bagazo de frutas de mango (Serna-Cock *et al.*, 2015), sandía (Quek *et al.*, 2007), plátano verde (Pacheco-Delahaye *et al.*, 2004), arándano (Juliá, 2017) y mandarinas (Sáez, 2017) confirman valores de actividad del agua comprendidos entre 0,2 y 0,4 para todos los casos. En otras investigaciones realizadas, empleando en este caso polvos procedentes del bagazo de hortalizas, como la zanahoria, los valores de actividad de agua se encuentran alrededor de 0,3 (Hernández y Blanco, 2015).

Por otro lado, los resultados de humedad obtenidos son considerablemente más bajos si se comparan con otros polvos procedentes del bagazo de frutas como la naranja con valores de 0,07 (Domínguez, 2016), mandarina con valores en este caso de 0,126 (Gutiérrez y Pascual, 2016) y arándano con valores de 0,14 (Juliá, 2017).

Para el caso de los sólidos solubles, los resultados ponen de manifiesto que las muestras de polvo que han sido deshidratadas tienen un valor considerablemente mayor que el residuo fresco. Cabe destacar que el polvo que ha sido secado sin una molienda previa tiene un valor de sólidos solubles algo menor que los polvos que han sido triturados de forma previa a la etapa de deshidratación, esto puede deberse a que la doble trituración, antes y después del secado

rompe más cadenas largas de carbohidratos liberando más sólidos solubles y/o a que una mayor desestructuración permite extraer más compuestos solubles.

5.2 Propiedades ópticas

En la tabla 3 se observan las coordenadas de color obtenidas, para el caso del residuo de caqui fresco y el polvo que ha sido deshidratado mediante un proceso de secado por aire caliente a 60 y 70 °C y mediante liofilización, así como para el caso del polvo que ha sido obtenido sin una molienda previa a la etapa de secado. Además, se muestran los resultados obtenidos de diferencia de color, calculados respecto al color del residuo de caqui fresco.

Tabla 3. Coordenadas CIEL*a*b*, pureza de color (croma o saturación, C), tono (ángulo de matiz, h) y diferencia global de color (ΔE), respecto al residuo fresco, del residuo fresco y los polvos deshidratados. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	L*	a*	b*	C*	h*	ΔE
Residuo caqui fresco	45,6 \pm 0,3 ^a	23,9 \pm 0,2 ^d	51,11 \pm 0,09 ^d	56,43 \pm 0,17 ^d	64,94 \pm 0,16 ^a	-
Polvo liofilizado	70,6 \pm 0,3 ^d	15,6 \pm 0,5 ^c	34,6 \pm 0,9 ^c	38,0 \pm 1,1 ^c	65,80 \pm 0,06 ^{ab}	31,1 \pm 0,3 ^c
Polvo secado a 70 °C	59,2 \pm 0,9 ^b	11,9 \pm 0,3 ^a	27,2 \pm 0,7 ^a	29,7 \pm 0,6 ^a	66,3 \pm 1,1 ^b	30,02 \pm 0,08 ^{bc}
Polvo secado a 60 °C	62,0 \pm 0,5 ^c	13,4 \pm 0,2 ^b	31,4 \pm 1,1 ^b	34,1 \pm 1,1 ^b	66,9 \pm 0,4 ^b	27,8 \pm 1,2 ^a
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	60,0 \pm 1,1 ^b	12,49 \pm 0,16 ^a	28,2 \pm 0,6 ^a	30,9 \pm 0,5 ^a	66,1 \pm 0,7 ^b	29,41 \pm 0,3 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Los valores de luminosidad son estadísticamente diferentes entre ellos, siendo menor el valor obtenido para el residuo de caqui fresco, lo que se traduce en una mayor luminosidad para los polvos, que disminuye al aumentar la temperatura de secado. Tanto el tipo de tratamiento como la temperatura aplicada influyen de manera significativa en la luminosidad del polvo obtenido.

Respecto a la coordenada a*, en todos los casos se observan valores positivos, lo que hace referencia a que el residuo de caqui estudiado tiende hacia colores rojizos, siendo más intenso cuanto mayor es el valor de esta coordenada. Así pues, se puede decir que el residuo de caqui fresco presenta un color significativamente más rojizo que el de los polvos obtenidos.

Para el caso de la coordenada b*, los valores obtenidos para todas las muestras son positivos, lo que indica que en todos los casos estudiados el color tiende al amarillo, siendo considerablemente más intenso en el caso del residuo del caqui fresco. Cabe destacar que el polvo que ha sido liofilizado presenta un color amarillo más intenso que el resto.

Observando los valores de croma obtenidos, se comprueba que existen diferencias significativas entre el residuo de caqui fresco y los polvos de caqui que han sido deshidratados, mostrando un valor considerablemente más elevado para el caso del residuo de caqui fresco. Puede decirse que la etapa de deshidratación conlleva una pérdida de pureza del color, relacionada con el pardeamiento asociado a los procesos de oxidación que ocurren durante el secado.

En cuanto a los valores obtenidos de tono, estos no presentan diferencias estadísticamente significativas, siendo algo mayor en el caso de los polvos que han sido sometidos a una etapa de secado.

Los valores de diferencia de color obtenidos son considerablemente elevados, lo que quiere decir que el someter al residuo de caqui a una etapa de deshidratación conlleva que el

color del mismo se vea afectado. Se observa que existen diferencias significativas entre los tratamientos aplicados, siendo mayor para el caso del polvo que ha sido liofilizado. La diferencia de color del polvo que ha sido secado a una temperatura de 60 °C, es significativamente menor al polvo que ha sido secado a 70 °C, lo que permite confirmar que el aumento de temperatura en la etapa de secado afecta de forma negativa a la variación de color del polvo obtenido. Este efecto puede deberse al pardeamiento asociado a los procesos de oxidación que sufren algunos componentes durante el secado.

Según Vichi *et al.* (2004) valores de diferencia de color superiores a 3,3 pueden ser detectables por personas no entrenadas. Para todas las muestras de polvo estudiadas los valores de diferencia de color obtenidos son bastante más elevados, poniendo de manifiesto que la etapa de deshidratación afecta el color del polvo obtenido, siendo un parámetro de calidad a tener en cuenta.

En la figura 2 se representan las coordenadas de color L* a* b* tanto para el residuo de caqui fresco como para los polvos obtenidos tras un proceso de deshidratación.

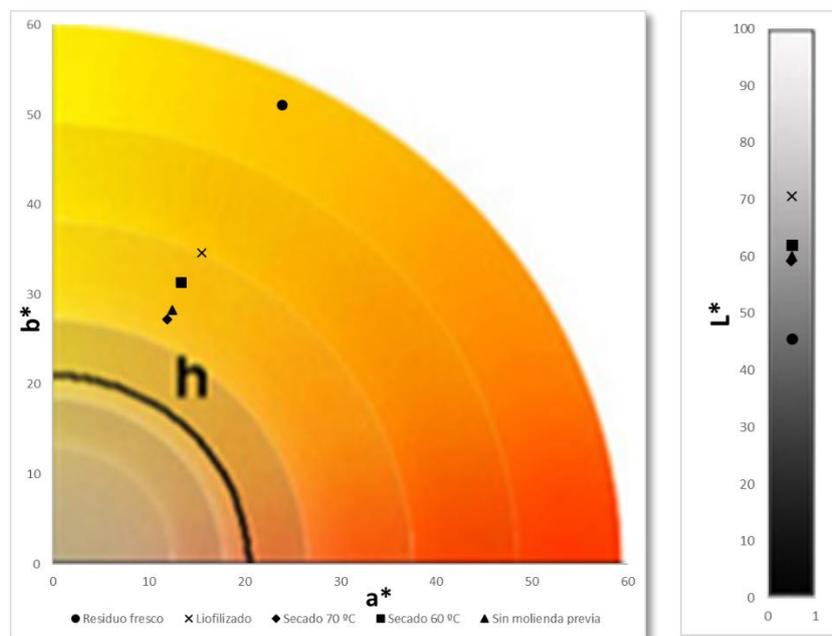


Figura 2. Representación gráfica de las coordenadas CIEL*a*b* y la luminosidad

En esta representación gráfica de las coordenadas de color se puede ver el color que posee cada muestra de polvo analizada, así como el residuo de caqui fresco, teniendo todos ellos un color que tienden hacia tonalidades rojizas y amarillentas en mayor o menor medida. Del mismo modo, se puede observar la luminosidad propia de cada muestra de polvo.

5.3 Tamaño de partícula

En las tablas 4 y 5, se muestran los resultados obtenidos de los parámetros analizados del tamaño de partícula de las diferentes muestras de polvo. En la tabla 4, se pueden ver los resultados para el caso del análisis por vía seca, mientras que, en la tabla 5, se encuentran los resultados para el caso del análisis por vía húmeda.

Según la aplicación para la que se quiera utilizar el polvo obtenido resulta más interesante el análisis del tamaño de partícula por una vía u otra. Si se trata de utilizar los polvos

como ingredientes en productos líquidos como puede ser refrescos o zumos, es conveniente considerar los resultados del análisis por vía húmeda, mientras que si se trata de incorporarlos a alimentos con consistencia sólida interesan los resultados del análisis por vía seca. En este caso, dadas las múltiples aplicaciones de los polvos obtenidos tanto en alimentos líquidos como en sólidos, se ha realizado el análisis del tamaño de partícula por ambas vías.

El tamaño de partícula es una característica que condiciona otras propiedades propias del producto, como puede ser la interacción con el agua. Un tamaño de partícula menor aumenta la superficie específica, lo que puede favorecer las propiedades que se basan en fenómenos de adsorción superficial (Raghavendra *et al.*, 2006).

Tabla 4. Valores de los parámetros del tamaño de partícula por vía seca de los diferentes polvos deshidratados. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	D [4, 3]	D [3, 2]	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
Polvo liofilizado	221 \pm 17 ^a	63,8 \pm 1,3 ^a	29,3 \pm 0,5 ^a	129 \pm 4 ^a	539 \pm 58 ^a
Polvo secado a 70 °C	440 \pm 23 ^c	120 \pm 9 ^b	56 \pm 5 ^b	371 \pm 28 ^c	937 \pm 37 ^c
Polvo secado a 60 °C	426 \pm 42 ^c	135 \pm 21 ^c	67 \pm 12 ^c	339 \pm 52 ^c	915 \pm 60 ^c
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	314 \pm 12 ^b	119 \pm 5 ^b	58 \pm 3 ^b	272 \pm 14 ^b	642 \pm 21 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 5. Valores de los parámetros del tamaño de partícula por vía húmeda de los diferentes polvos deshidratados. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	D [4, 3]	D [3, 2]	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
Polvo liofilizado	254 \pm 36 ^a	115 \pm 12 ^b	64 \pm 7 ^b	219 \pm 31 ^a	499 \pm 74 ^a
Polvo secado a 70 °C	446 \pm 28 ^c	121 \pm 8 ^b	63 \pm 4 ^b	323 \pm 30 ^b	1027 \pm 60 ^d
Polvo secado a 60 °C	388 \pm 12 ^b	161 \pm 7 ^c	101 \pm 4 ^c	308 \pm 13 ^b	799 \pm 38 ^c
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	264 \pm 8 ^a	83 \pm 2 ^a	49,7 \pm 1,1 ^a	211 \pm 7 ^a	564 \pm 18 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Los resultados obtenidos muestran diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes muestras de polvo estudiadas para todos los parámetros analizados, teniendo en todos los casos el polvo liofilizado valores menores que los polvos que han sido secados por aire caliente.

Las diferencias no resultan tan claras en el análisis por vía húmeda. En este caso puede observarse que, aunque también se dan diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes muestras de polvo, éstas son menores, y no siempre se obtienen valores menores para el polvo que ha sido liofilizado. Esto podría deberse a que el polvo liofilizado, al ser más fino, tenga partículas que se hayan solubilizado por completo, siendo el resultado del tamaño por vía húmeda mayor. De hecho, esto se confirma con el valor de x_{ss} del polvo liofilizado.

En la figura 3, se han representado las curvas de distribución del tamaño de partícula de las diferentes muestras de polvo.

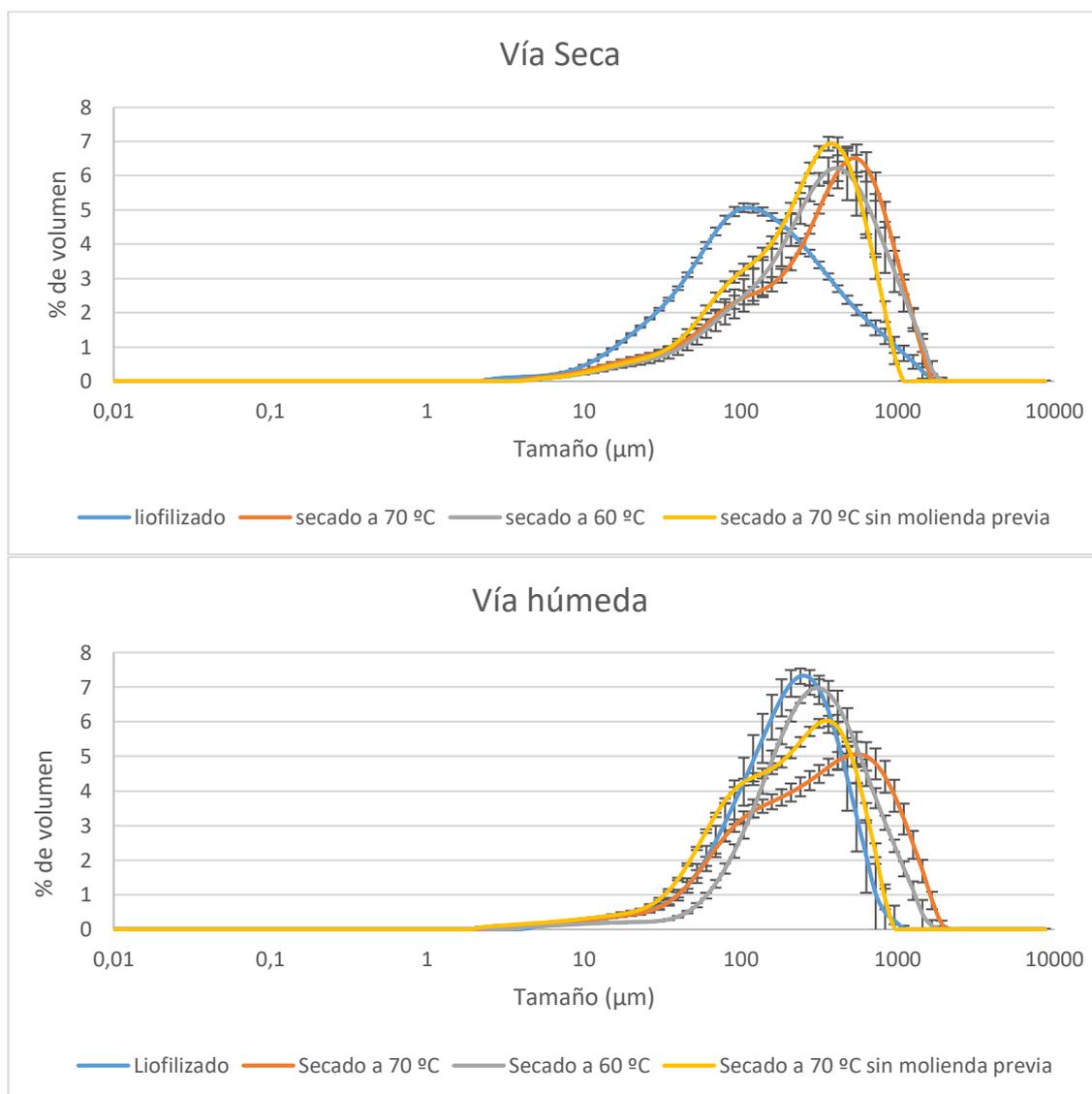


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula obtenida por vía seca y por vía húmeda para todos los polvos deshidratados

Las curvas de distribución obtenidas tanto por vía seca como por vía húmeda corroboran los aspectos comentados para los parámetros incluidos en las tablas 4 y 5.

El tamaño de partícula para todas las muestras de polvo, obtenido por ambos análisis, se encuentra comprendido entre valores de 100 a 2000 μm aproximadamente, valores similares a los recogidos por otros autores en sus estudios, como por ejemplo el polvo de la piel seca de mandarina (Sánchez López, 2016).

5.4 Capacidad antioxidante

En la tabla 6, se pueden observar los resultados obtenidos, tanto del contenido en fenoles como del contenido en flavonoides, para el caso del residuo de caqui fresco y de las distintas muestras de polvo.

Tabla 6. Contenido en fenoles totales (mg GAE/g materia seca) y flavonoides (mg EQ/g materia seca) del residuo de caqui fresco y de los diferentes polvos. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	Contenido en Fenoles (mg GAE/g ms)	Contenido en Flavonoides (mg EQ/g ms)
Residuo caqui fresco	9,1 \pm 0,9 ^c	1,11 \pm 0,12 ^a
Polvo liofilizado	25,1 \pm 1,5 ^d	2,7 \pm 0,3 ^b
Polvo secado a 70 °C	4,79 \pm 0,04 ^a	1,10 \pm 0,14 ^a
Polvo secado a 60 °C	7,1 \pm 0,3 ^b	0,90 \pm 0,04 ^a
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	4,2 \pm 0,3 ^a	1,05 \pm 0,05 ^a

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Los valores del contenido en fenoles de las diferentes muestras de polvo y del residuo de caqui fresco muestran diferencias estadísticamente significativas entre ellos. El residuo de caqui fresco presenta un valor de contenido en fenoles algo mayor que las muestras de polvo que han sido sometidas a un proceso de secado. Entre las muestras secadas por aire caliente, las que fueron secadas a 60 °C tienen un contenido en fenoles significativamente superior a las muestras de polvo que fueron secadas a 70 °C, lo que pone de manifiesto que el aumento de la temperatura en la etapa de secado afecta de forma negativa el contenido de compuestos fenólicos presentes en la muestra. Además, destaca el hecho de que en las muestras de polvo que han sido obtenidas sin una etapa de molienda previa no mejora en ningún caso el contenido en fenoles de la muestra. Cabe destacar que el contenido en fenoles en la muestra de polvo que ha sido liofilizada es más elevado.

Durante el triturado la matriz sufre un proceso de desestructuración, lo que aumenta la posibilidad de extracción de fenoles (Elleuch *et al.*, 2011). Además, la sublimación del agua durante la liofilización implica un gran daño microestructural de la estructura celular facilitándose en gran medida el proceso de extracción. Por otro lado, un menor tamaño de partícula también mejora el rendimiento de extracción al incrementar el área superficial de contacto entre sólido y disolvente. Estos pueden ser los motivos por los cuales el contenido en fenoles del polvo liofilizado es mayor unido al hecho de que en esta operación se trabaja a bajas temperaturas y en condiciones de vacío, que se limitan las reacciones de oxidación.

Los valores en contenido de fenoles tanto de las muestras de polvo que han sido secadas, como del residuo de caqui fresco son superiores al contenido en fenoles de otras frutas frescas como puede ser el mango o el maracuyá, que no alcanzan 1 mg GAE/g ms, la fresa que tiene alrededor de 2,5 mg GAE/g ms, o la pulpa de la cereza que tiene en torno a 3,3 mg GAE/g ms. Frutas como el albaricoque tiene un contenido en fenoles similar al de estos polvos de caqui situándose en este caso sobre 4,4 mg GAE/g ms. En cambio, también hay frutas que poseen un contenido en fenoles superior a los recogidos en la tabla anterior de las diferentes muestras de polvo de residuo de caqui analizadas, como puede ser la banana que tiene 10,1 mg GAE/g ms o la mora que alcanza valores de 21,7 mg GAE/g ms (Vasco *et al.*, 2008).

Para el caso del contenido en flavonoides, únicamente existen diferencias estadísticamente significativas entre las muestras de polvo que han sido liofilizadas y el resto de muestras, obteniéndose un valor del contenido en flavonoides más elevado para el caso del polvo que ha sido liofilizado.

Estos valores de contenido en flavonoides son similares a los recogidos por otros autores. Según Martínez-Las Heras *et al.* (2017) la fruta del caqui Persimon tiene alrededor de

0,7 mg EQ/g ms. Como es sabido, en la piel de algunas frutas la presencia de compuestos antioxidantes es más elevado que en la pulpa, motivo por el cual el contenido de flavonoides en el polvo procedente del residuo de caqui estudiado es algo superior al contenido de flavonoides de la propia fruta de caqui. Esta misma autora, recoge en sus investigaciones valores en contenido de flavonoides muy superiores en las hojas de esta fruta, alcanzando en este caso valores de 23 mg EQ/g ms.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de capacidad antioxidante por los dos métodos aplicados en el presente trabajo, tanto para el residuo de caqui fresco como para las diferentes muestras de polvo. Los resultados en ambos casos están expresados en equivalentes de trólox.

Tabla 7. Capacidad antioxidante determinada por los métodos del DPPH (mg TE/g materia seca) y ABTS (mg TE/g materia seca) del residuo de caqui fresco y de los diferentes polvos. Media \pm desviación estándar de tres repeticiones

	DPPH (mg TE/g ms)	ABTS (mg TE/g ms)
Residuo caqui fresco	26 \pm 9 ^{ab}	34 \pm 4 ^a
Polvo liofilizado	37,8 \pm 0,7 ^c	117,2 \pm 1,2 ^d
Polvo secado a 70 °C	17,5 \pm 1,7 ^a	44 \pm 6 ^b
Polvo secado a 60 °C	31,3 \pm 1,9 ^{bc}	57,8 \pm 0,4 ^c
Polvo secado a 70 °C sin molienda previa	13 \pm 3 ^a	37 \pm 6 ^{ab}

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Los resultados de DPPH obtenidos muestran diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos de deshidratación aplicados. El polvo liofilizado tiene un valor más elevado que aquellos que han sido secados e incluso que el residuo de caqui fresco. Destaca como el polvo secado a 60 °C, tiene un valor considerablemente mayor que el polvo que fue secado a 70 °C, lo que una vez más pone de manifiesto que el aumento de temperatura en la etapa de secado en ningún caso mejora la capacidad antioxidante del producto resultante.

En el caso de los resultados obtenidos por el método de ABTS, las diferencias que se observan van en la misma línea que las obtenidas por el método de DPPH, siendo el resultado más elevado en el caso del polvo liofilizado. En este caso el polvo secado a una menor temperatura también resulta tener mayor capacidad antioxidante que el polvo que fue sometido a una temperatura superior en la etapa de secado.

Tanto por el método del DPPH como por el método del ABTS la capacidad antioxidante del polvo de caqui es mayor que la del residuo fresco. Esto puede ser debido a que durante la etapa de secado se producen algunas reacciones químicas que originan nuevos compuestos con una capacidad antioxidante más elevada, como las reacciones de Maillard. Diferentes trabajos demuestran que durante los tratamientos térmicos la capacidad antioxidante de los compuestos presentes puede verse mejorada (Yamaguchi *et al.*, 2001; Chan *et al.*, 2009; Chan., 2013). Además, tal y como ya se ha comentado, los cambios estructurales producidos en la matriz del alimento durante la operación de triturado pueden favorecer a la extracción de componentes en el método de análisis (Davey *et al.*, 2002; Karam *et al.*, 2016).

Los resultados de capacidad antioxidante recogidos en la tabla 7, son inferiores a los obtenidos para otros productos similares. Así, por ejemplo, el polvo de bagazo de arándano alcanza valores entre 150-200 mg TE/g ms para el método DPPH y entre 90 y 110 mg TE/g ms para el caso del método de ABTS (Roig, 2016). Del mismo modo, estos resultados resultan

inferiores a los obtenidos en hojas frescas del cultivo del caqui, alcanzando en este caso valores de capacidad antioxidante en torno a 105 mg ET/gms (Martínez-Las Heras., *et al* 2017).

5.5 Contenido en fibra

En la tabla 8, se muestran los resultados, en porcentaje, del contenido en fibra de los diferentes polvos.

Tabla 8. Contenido en hemicelulosa o fibra dietética soluble, celulosa y lignina junto a los valores de fibra total y fibra insoluble de los diferentes polvos. Porcentaje en base seca. Media \pm desviación estándar

	Hemicelulosa o Fibra dietética Soluble (%)			Fibra dietética insoluble (%)	Fibra dietética total (%)
	Celulosa (%)	Lignina (%)			
Polvo liofilizado	4,51 \pm 0,04 ^a	4,83 \pm 0,03 ^a	2,11 \pm 0,07 ^a	6,94 \pm 0,11 ^a	11,44 \pm 0,14 ^a
Polvo secado a 70 °C	6,1831 \pm 0,0008 ^b	5,91 \pm 0,02 ^b	2,8 \pm 0,3 ^b	8,7 \pm 0,4 ^b	14,9 \pm 0,4 ^b
Polvo secado a 60 °C	5,0 \pm 0,5 ^a	5,1 \pm 0,4 ^a	2,11 \pm 0,08 ^a	7,2 \pm 0,3 ^a	12,3 \pm 0,8 ^a

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Se observan diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos para el polvo que ha sido secado a 70 °C y las muestras de polvo que han sido obtenidas mediante liofilización y secado a 60 °C, siendo más elevado el contenido de todos los componentes analizados en el caso del polvo que ha sido secado a 70 °C. Puede observarse que el contenido total de fibra para los diferentes polvos no alcanza el 15%, siendo mayor la fibra insoluble en todos los casos.

La fibra presente en los productos alimenticios tiene beneficios en la salud del consumidor (Sastre, 2003). Cabe destacar que el contenido en fibra de las diferentes muestras de polvo, influirá en sus propiedades de interacción con otros componentes como el agua o la grasa, así como en las características organolépticas de los alimentos en los que se pueda incorporar como ingrediente (Elleuch *et al.*, 2011).

La fibra insoluble, tiene mayor porosidad y a su vez menor densidad, además destaca por su capacidad para retener agua y por su escasa viscosidad, propiedades que aceleran el tránsito intestinal. En lo que a la fibra soluble se refiere, esta aporta viscosidad, una adecuada capacidad para la formación de geles y es capaz de actuar como emulsionante, lo que hace que sea más fácil su incorporación en los productos alimenticios (Elleuch *et al.*, 2011).

Además, la fibra soluble ralentiza el tránsito intestinal, lo que favorece la absorción de macronutrientes, además, este tipo de fibra disminuye los niveles de colesterol y favorece el crecimiento e integridad de la mucosa intestinal (Martínez y García, 2006).

Al comparar el contenido en fibra total de los diferentes polvos de residuo de caqui con el contenido en fibra del polvo procedente del bagazo de otras frutas, se pone de manifiesto que el contenido en fibra de este polvo de residuo de caqui es considerablemente menor que el contenido en fibra de la gran mayoría de polvos procedentes de otras frutas.

El polvo obtenido de las variedades de uva Ruby y Marsh, presenta un contenido en fibra en torno al 62,6% y 44,2% respectivamente. En las variedades de limón Eureka y Fino el contenido de fibra obtenido se encuentra en torno al 62-68%. El polvo procedente de naranja tiene valores de fibra aproximadamente del 64,3% (Fiquerola *et al.*, 2004). El contenido en fibra del polvo de arándano se sitúa alrededor del 35% (Roig, 2016) siendo bastante similar al contenido en fibra del polvo procedente de la piel de la mandarina situado sobre el 32% (Sáez, 2017).

5.6 Volumen específico y solubilidad

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos de volumen específico y solubilidad para las diferentes muestras de polvo analizadas.

Tabla 9. Volumen específico (mL/g) y solubilidad (%) de los diferentes polvos. Media \pm desviación estándar

	Volumen específico (mL/g)	Solubilidad (%)
Polvo liofilizado	1,91 \pm 0,02 ^c	70 \pm 6 ^{ab}
Polvo secado a 70 °C	1,193 \pm 0,012 ^a	65 \pm 6 ^a
Polvo secado a 60 °C	1,393 \pm 0,012 ^b	76,1 \pm 1,4 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

En lo que al volumen específico se refiere se dan diferencias estadísticamente significativas según el tratamiento de deshidratación aplicado al producto y según la temperatura a la que se ha secado el residuo de caqui, siendo considerablemente más elevado en el caso del polvo que ha sido liofilizado. Se puede observar cómo el aumento de temperatura en la etapa de secado conlleva una disminución significativa en el volumen específico del polvo analizado.

La porosidad aumenta el volumen específico. Así pues, el procedimiento de liofilización confiere una mayor porosidad a las muestras que el secado por aire caliente. Además, el secado a mayor temperatura puede inducir una mayor contracción de las muestras y en consecuencia menor porosidad.

Para el caso de la solubilidad las diferencias que se observan entre las muestras de polvo analizadas no resultan ser tan relevantes. Cabe destacar que este valor de solubilidad es algo mayor en el caso del polvo que ha sido secado a 60 °C, este polvo tiene menor cantidad de componentes insolubles lo que conlleva una mayor solubilidad del mismo.

La solubilidad depende del tamaño de partícula, la composición fisicoquímica y el contenido en fibra soluble que el polvo analizado posee. Como se ha visto anteriormente, el contenido en fibra soluble de los polvos analizados, aun siendo menor que los de fibra insoluble, no presenta diferencias importantes entre las muestras y este puede ser el motivo por el cual la solubilidad de los polvos estudiados presenta valores elevados. En otros estudios realizados se ha comprobado que la solubilidad depende de la microestructura del polvo (Aznar, 2014)

La comparación de los resultados de solubilidad con la de otros polvos pone de manifiesto una solubilidad mayor para el polvo procedente del residuo de caqui. Esto guarda relación con el menor contenido en fibra del polvo de caqui en comparación a los demás. Según Si *et al.* (2015) la solubilidad del polvo de frambuesa está en torno al 45%. La solubilidad del polvo de bagazo de arándano se encuentra alrededor del 32% (Roig, 2016), mientras que, para el caso del polvo procedente de la piel de mandarina los valores de solubilidad según Sáez (2017) son todavía inferiores, situándose sobre el 20%.

5.7 Propiedades de hidratación y retención del agua

En la tabla 10, se pueden observar los resultados obtenidos para las propiedades de hidratación y retención del agua estudiadas para los polvos procedentes del residuo de caqui que han sido sometidos a una etapa de deshidratación.

Tabla 10. Propiedades de interacción con el agua para los diferentes tipos de polvo. Media \pm desviación estándar

	Higroscopicidad (%)	Humectabilidad (min)	Capacidad de Hinchamiento (mL/g)	Capacidad de atrapar agua (g/g)	Capacidad de retener agua (g _w /g _{prod seco})
Polvo liofilizado	41,0 \pm 0,2 ^b	134 \pm 10 ^c	8,1 \pm 0,2 ^c	13 \pm 3 ^a	3,77 \pm 0,15 ^a
Polvo secado a 70 °C	37,2 \pm 0,3 ^a	83,3 \pm 0,6 ^b	3,5 \pm 0,5 ^a	11 \pm 2 ^a	5,0 \pm 0,2 ^b
Polvo secado a 60 °C	55,3 \pm 0,5 ^c	26,2 \pm 0,8 ^a	4,8 \pm 0,3 ^b	11 \pm 2 ^a	4,9 \pm 0,4 ^b

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Las propiedades de hidratación y retención de agua del polvo obtenido a partir del residuo de caqui dependen en gran medida de la composición del producto, de la porosidad y del tamaño de partícula. Estas propiedades son relevantes a la hora de utilizar estos polvos como ingrediente en la formulación de nuevos productos (Ramírez y Pacheco de Delahaye, 2009).

Los valores de higroscopicidad recogidos en la tabla anterior, muestran diferencias significativas según las condiciones en la que la etapa de deshidratación se ha llevado a cabo. El polvo secado a 70 °C es el que menor higroscopicidad tiene, debido a su menor porosidad, menor superficie para la adsorción de agua, y su mayor contenido en componentes de fibra insoluble.

En todos los casos los valores de higroscopicidad son superiores a los valores de higroscopicidad de polvos de frutas como la frambuesa, que presenta un valor de higroscopicidad en torno al 15% (Si *et al.*, 2015) o polvos procedentes del secado de la piel de mandarina, con valores de higroscopicidad en este caso del 20% (Sáez, 2017). En cambio, son inferiores si se comparan con la higroscopicidad que tienen los polvos procedentes de frutas como el kiwi liofilizado, el cual alcanza un 65% de higroscopicidad (Wu-ng *et al.*, 2013) o el polvo procedente del secado de bagazo de arándano, que se sitúa en torno al 62% (Roig, 2016).

Los valores de humectabilidad obtenidos muestran diferencias estadísticamente significativas entre las diferentes muestras de polvo, siendo estos valores considerablemente elevados si se comparan con el tiempo que tardan en mojarse polvos procedentes de otras frutas. El polvo de bagazo de arándano presenta valores de humectabilidad en torno a 2-3 minutos (Roig, 2017), mientras que en polvos de piel de mandarina estos valores de humectabilidad no alcanzan 1 minuto (Sáez, 2017), del mismo modo, el polvo de cáscara de mango se humecta mucho más rápido en comparación al polvo de caqui estudiado (Serna-Cock *et al.*, 2014).

La capacidad de hinchamiento tiene implicaciones sobre la matriz del alimento, además ejerce un efecto saciante durante el proceso digestivo (Martínez-Las Heras *et al.*, 2017).

Los resultados obtenidos de capacidad de hinchamiento de las diferentes muestras presentan diferencias estadísticamente significativas entre sí, siendo considerablemente mayor en el caso del polvo liofilizado. Destacar que el polvo secado a 60 °C tiene una capacidad de hinchamiento más elevada que el polvo que ha sido secado a 70 °C.

Las muestras de polvo de caqui que han sido secadas muestran valores de capacidad de hinchamiento en torno a 3-5 mL/g, valores inferiores si se comparan con fibras de fruta comerciales, como son las del limón, melocotón, naranja y manzana que poseen una capacidad de hinchamiento que superan los 7 mL/g (Martínez-Las Heras *et al.*, 2017).

Una molienda elevada del residuo puede afectar de forma negativa sobre las propiedades de hidratación presentes en los polvos obtenidos (Kethireddipalli *et al.*, 2002).

Los valores obtenidos para la capacidad de atrapar agua de las distintas muestras de polvo de caqui estudiadas no muestran diferencias estadísticamente significativas entre sí, siendo algo mayor en el caso del polvo que ha sido liofilizado. Estos valores son mayores que en los polvos obtenidos del bagazo de otras frutas como es el caso del polvo procedente de arándano que tiene valores de capacidad de atrapar agua en torno a 5 gramos de agua por gramo de muestra (Roig, 2016). En cambio, son valores similares a los obtenidos en los polvos procedentes de piel de mandarina (Sáez, 2017) o en los polvos procedentes de frutas como melocotón, manzana, limón y naranja estando algo por encima de 9 gramos de agua por gramos de muestra en todos los casos (Martínez-Las Heras *et al.*, 2017).

En cuanto a la capacidad de retener agua se refiere, los resultados obtenidos muestran diferencias estadísticamente significativas entre los polvos que han sido secados, independientemente de la temperatura empleada para ello, y aquellos que han sido liofilizados, siendo mayor para el caso de los polvos que se han obtenido tras un proceso de secado.

Los resultados de capacidad de retener agua obtenidos para todas las muestras de polvo analizadas son inferiores que, para los polvos obtenidos de otras frutas, como es el caso de polvo procedente de la piel de mandarina que tiene alrededor de 8-9 gramos de agua por gramos de producto seco (Sáez, 2017), o en polvos procedentes de melocotón, manzana, limón y naranja con valores algo superiores de 9 gramos agua por gramo de producto seco (Martínez-Las Heras *et al.*, 2017). En cambio, el polvo procedente del bagazo de arándano tiene una capacidad de retener agua algo inferior a la del polvo de residuo de caqui analizada, estando en este caso situada en torno a 3 gramos de agua por gramos de producto seco (Roig, 2016).

5.8 Propiedades emulsionantes

En tabla 11, se muestran los resultados de las propiedades emulsionantes analizadas para las diferentes muestras de polvo.

Tabla 11. Propiedades emulsionantes para los diferentes tipos de polvo. Media \pm desviación estándar

	Capacidad de retener aceite (ga/gm)	Actividad emulsionante (%)	Estabilidad emulsionante (%)
Polvo liofilizado	2,54 \pm 0,08 ^b	-	-
Polvo secado a 70 °C	2,0 \pm 0,1 ^a	-	-
Polvo secado a 60 °C	2,1 \pm 0,3 ^a	-	-

Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas con un intervalo de confianza del 95%.

Los resultados de capacidad de retención de aceite no muestran importantes diferencias, siendo algo mayor en el caso del polvo que ha sido liofilizado, debido a su mayor porosidad y menor tamaño de partícula.

Los alimentos con un elevado contenido en fibra tienden a atrapar grasa. Las fibras que poseen una elevada capacidad para retener aceite se utilizan para producir emulsiones y estabilizar alimentos ricos en grasa (Chantaro *et al.*, 2007, Thebaudin *et al.*, 1997). En el caso del polvo obtenido del residuo de caqui como se ha visto anteriormente el contenido en fibra es bajo, lo que conlleva que la capacidad para retener aceite de estos polvos no sea demasiado elevada.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en estudios realizados con otras frutas, se pone de manifiesto que los polvos procedentes del residuo de caqui tienen una capacidad de retener aceite algo inferior que aquellos que proceden del limón, naranja, melocotón y manzana, los cuales poseen una capacidad de retener aceite que oscila entre 2,5 a 2,9 de gramos de aceite por gramo de muestra (Martínez-Las Heras *et al.*, 2017). Los polvos procedentes del bagazo de arándano tienen una capacidad para retener aceite algo superior a los polvos procedentes del residuo de caqui estudiados, estando en este caso en torno a 2,8 gramos de aceite por gramo de muestra (Roig, 2016). Del mismo modo, los polvos procedentes de la piel de mandarina presentan una capacidad de retener aceite superior al caso del polvo estudiado en este proyecto, alcanzando en este caso valores de entre 3,1 a 3,4 gramos de aceite por gramos de muestra (Sáez, 2017).

Tanto la actividad emulsionante como la estabilidad de la emulsión son parámetros de interés para medir la funcionalidad de un componente alimenticio y su uso potencial (Ramírez y Pacheco de Delahaye, 2009). La capacidad de formar emulsiones depende del equilibrio de los grupos hidrofílicos y lipofílicos que se encuentran presentes en los componentes de la fibra (Khalid *et al.*, 2003). Al realizar las determinaciones analíticas tanto de actividad, como de estabilidad emulsionante, no se obtuvieron resultados, es decir, no se formó emulsión alguna en ninguna de las muestras de polvo analizadas.

5.9 Isotermas de sorción

La isoterma de sorción representa la relación entre la actividad termodinámica del agua en el producto y el contenido de humedad del alimento a temperatura constante. Indica para una temperatura dada la cantidad de agua que un alimento retiene, en el equilibrio, en función de la humedad relativa de la atmósfera que rodea al mismo (Rockland y Beuchat, 1987). Si un alimento no se encuentra en equilibrio termodinámico con el entorno que le rodea, este ganará o perderá agua hasta alcanzarlo (Mosquera, 2010).

En la figura 4 se muestra la curva de sorción para cada muestra de polvo analizada

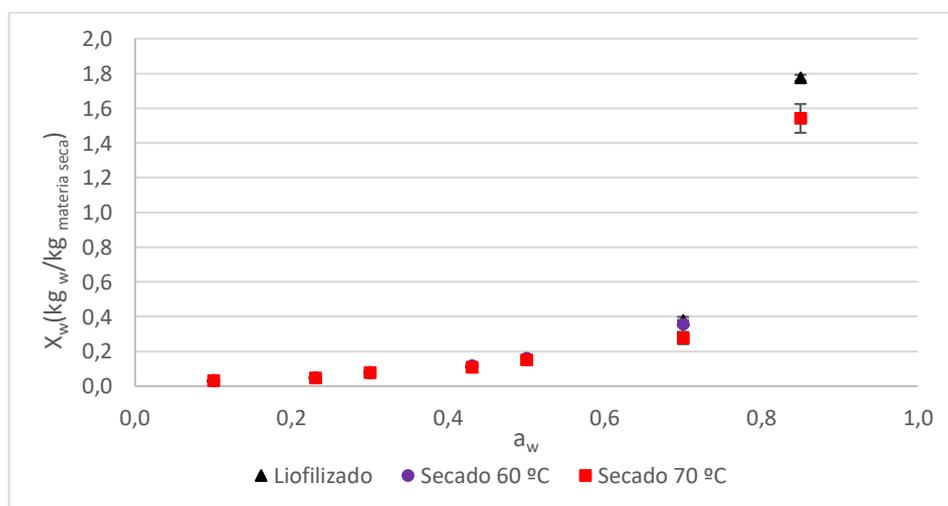


Figura 4. Isoterma de sorción para los polvos deshidratados

En esta curva de sorción se observa cómo la humedad en equilibrio aumenta a medida que la actividad de agua es más elevada. Es importante destacar que en el intervalo de actividades de agua entre 0,1 y 0,7, pequeñas variaciones de humedad pueden aumentar bastante la actividad de agua de las muestras, disminuyendo su estabilidad. Este aspecto debe

ser tenido en cuenta para llevar a cabo un adecuado almacenamiento de los polvos. Deberán ser envasados y almacenados de forma que se eviten pequeñas ganancias de agua.

Además, se puede observar que no existen prácticamente diferencias entre las diferentes muestras de polvo, no obstante, se puede ver como para actividades de agua mayor que 0,5 sí que se dan diferencias importantes entre las muestras de polvo evaluadas.

Los datos experimentales fueron modelizados con los modelos de BET (Brunauer, Emmett y Teller) y GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer). Los modelos BET y GAB están basados en los mismos principios de la monocapa, no obstante, el modelo GAB introduce un grado de libertad adicional, mediante la constante k , (Ramírez-Miranda *et al.*, 2014).

Para el modelo BET, se ha llevado a cabo un ajuste lineal, con las sales que contienen una actividad del agua de 0 a 0,5, de los datos obtenidos de acuerdo con la ecuación (13).

$$\frac{a_w}{(1-a_w) \cdot W_e} = \frac{1}{W_o \cdot C} + \frac{C-1}{W_o \cdot C} \cdot a_w \quad (13)$$

Siendo:

W_e : humedad en equilibrio ($g_{\text{agua}}/g_{\text{materia seca}}$).

W_o : humedad de la capa molecular ($g_{\text{agua}}/g_{\text{materia seca}}$).

C : parámetro empírico relacionado con el calor de sorción.

En la figura 5, se representa el ajuste obtenido para todas las muestras de polvo.

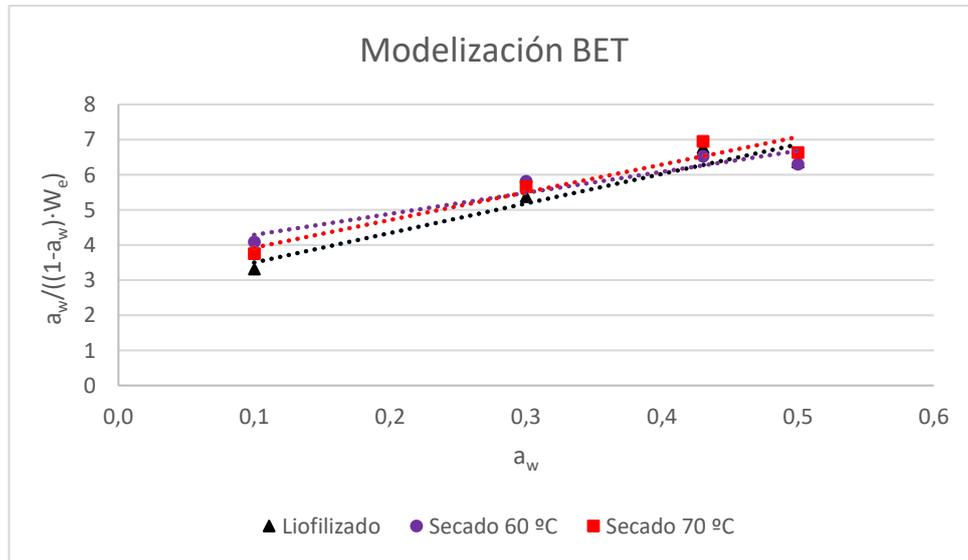


Figura 5. Ajuste de los datos experimentales de la isoterma de sorción de los diferentes polvos al modelo de BET

En la tabla 12, se muestran los parámetros obtenidos para el ajuste lineal del modelo de BET para cada muestra de polvo analizada.

Tabla 12. Parámetros obtenidos en la modelización de las isotermas de los diferentes polvos por el modelo de BET

	C	W_o	R^2
Polvo liofilizado	4,1579	0,0904	0,9198
Polvo secado a 70 °C	3,5312	0,0906	0,9303
Polvo secado a 60 °C	2,6161	0,1035	0,9005

La modelización de los datos experimentales según el modelo de GAB se realizó, para las sales con actividad del agua de 0 a 0,95, de acuerdo con la ecuación (14).

$$\frac{a_w}{W_e} = \frac{1}{W_o \cdot C \cdot K} + \frac{C-2}{W_o \cdot C} \cdot a_w + \frac{K \cdot (1-C)}{W_o \cdot C} \cdot a_w^2 \quad (14)$$

Siendo:

W_e : humedad en equilibrio ($g_{\text{agua}}/g_{\text{materia seca}}$).

W_o : humedad de la monocapa ($g_{\text{agua}}/g_{\text{materia seca}}$)

C : constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa

K : factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa

En la figura 6 se representa el ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB para todas las muestras de polvo.

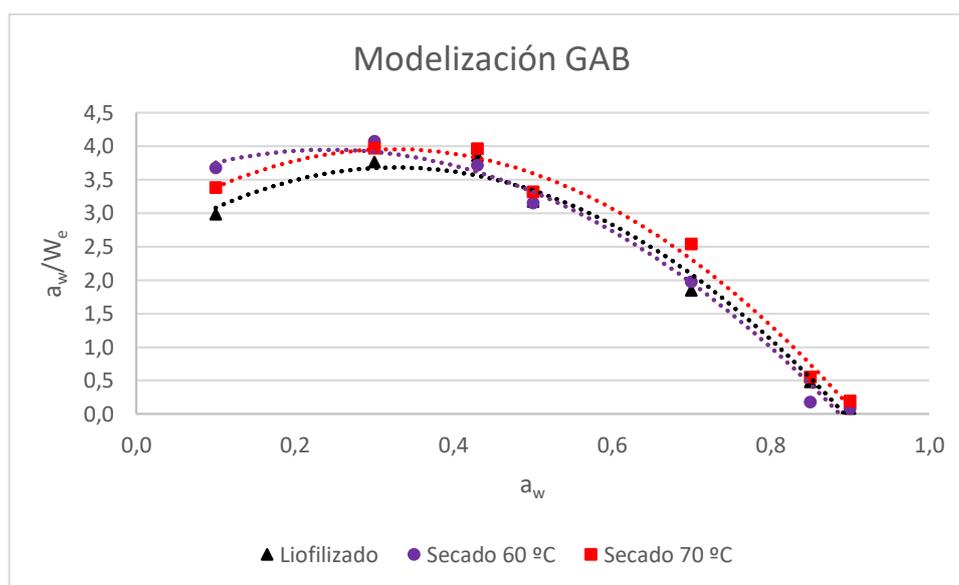


Figura 6. Ajuste de los datos experimentales de la isoterma de sorción de los diferentes polvos al modelo de GAB

Los parámetros del ajuste obtenido en cada caso se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros obtenidos en la modelización de las isotermas de los diferentes polvos por el modelo de GAB

	C	W_o	K	R²
Polvo liofilizado	4,7670	0,0768	1,1195	0,9844
Polvo secado a 70 °C	4,3916	0,0730	1,1347	0,9871
Polvo secado a 60 °C	3,2042	0,0818	1,1245	0,9886

El valor de la humedad de la monocapa (W_o) obtenido mediante los ajustes de los modelos expuestos tiene un interés particular, ya que indica la cantidad de agua que se encuentra fuertemente absorbida a lugares específicos de la superficie del alimento y es considerado como el valor de humedad del alimento de mayor estabilidad durante el almacenamiento (Gabas *et al.*, 2009). Los valores de humedad de la monocapa obtenidos por el modelo de BET son ligeramente superiores a los obtenidos por el modelo de GAB y muy similares a los obtenidos por otros autores como en el caso del polvo de bagazo de arándano (Roig, 2017) o el polvo de la piel de mandarina (Sáez, 2017). Vemos que el valor de la humedad de la

monocapa obtenido por ambos modelos está comprendido entre 0,07 y 0,1 kg_w/kg ms, estando algo por encima de los valores de humedad obtenidos en los mismos polvos después de la operación de deshidratación, que se sitúan en torno a 0,04 kg_w/kg ms. Este hecho confirma la estabilidad de los polvos obtenidos.

En cuanto al parámetro C, se puede decir que se obtiene una curva de carácter sigmoideal, la cual se aproxima a la isoterma de tipo II de acuerdo con la clasificación de Brauner (Brunauer, Deming, Deming y Troller, 1940), pues en ambos métodos se obtiene un valor de este parámetro mayor que 2. Las curvas obtenidas para todos los polvos tienen la forma típica de las isotermas de productos vegetales y similares a las obtenidas por otros autores en sus investigaciones con hojas secas de Persimon (Martínez-Las Heras *et al.*, 2014), polvo de zumo de naranja (Edrisi y Langrish, 2014), polvo del bagazo de arándano (Roig, 2017) o polvo de piel de mandarina (Sáez, 2017). Destaca que los valores obtenidos del parámetro C, son menores que los obtenidos por los autores citados.

5.10 Selección de la temperatura de secado y cálculo del consumo energético

Teniendo en cuenta que el objetivo del trabajo es la obtención de un polvo de alta calidad funcional y tras el análisis, en los apartados anteriores, de las principales propiedades relacionadas con la calidad funcional (contenido en fenoles y flavonoides y propiedades antioxidantes), puede concluirse que la operación de liofilización es la que proporcionaría polvos de mayor calidad. No obstante, dado el alto coste de la operación de liofilización se considerará el secado a 60 °C como una alternativa industrial aceptable.

Con la finalidad de realizar una valoración energética se realizó un cálculo aproximado de la energía necesaria para calentar el aire ambiente y eliminar el agua necesaria hasta la humedad final establecida para el polvo. Se supusieron para el cálculo tres condiciones del aire ambiente: T₁ (20 °C) y HR₁ (60%), T₂ (15 °C) y HR₂ (40%), T₃ (25 °C) y HR₃ (65%). Teniendo en cuenta una circulación del aire en el secador a través del producto y un rendimiento termodinámico del secador del 85%, la cantidad de energía necesaria estaría comprendida entre 40,53 kWh/kg_{producto seco} y 44,63 kWh/kg_{producto seco} para el secado a 60 °C.

5.11 Diseño secador

Establecida la forma en que se va a secar el producto, en este caso triturado y dispuesto en un lecho de 2-3 mm de espesor, la circulación del aire a través del lecho de producto y la temperatura de secado de 60 °C, el diseño de un secador por aire caliente con funcionamiento en continuo requiere calcular la superficie de túnel necesaria y para ello el tiempo de secado. El cálculo del tiempo de secado exige obtener a nivel de planta piloto la curva de secado para el producto que se va a procesar y en las condiciones lo más parecidas posibles a las que se llevarán a cabo a nivel industrial.

En la figura 7, se representa la curva de secado con aire a 60 °C y en las condiciones especificadas para el residuo de caqui fresco.

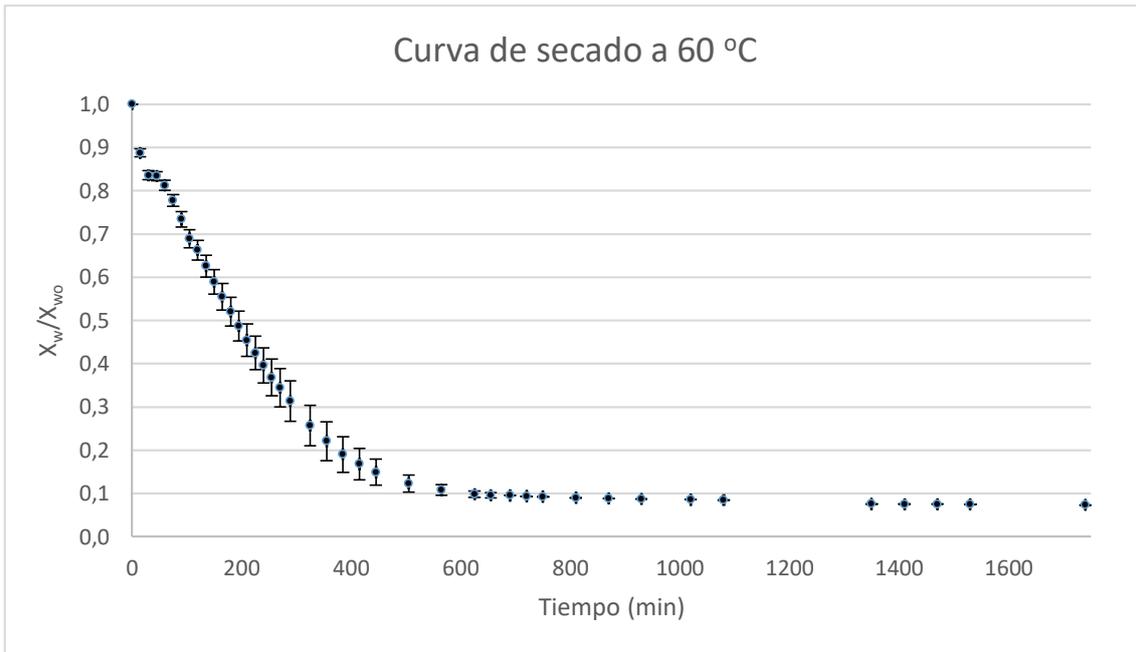


Figura 7. Curva de secado con aire a 60 °C circulando a través de un lecho fijo de 2-3 mm de espesor de residuo de caqui fresco. Media \pm desviación estándar

A partir de la curva de secado puede obtenerse la curva de velocidad de secado cuya integración permitirá el cálculo del tiempo de secado.

En la figura 8, se representa la curva de velocidad de secado obtenida y en la que se han identificado las etapas más importantes del proceso.

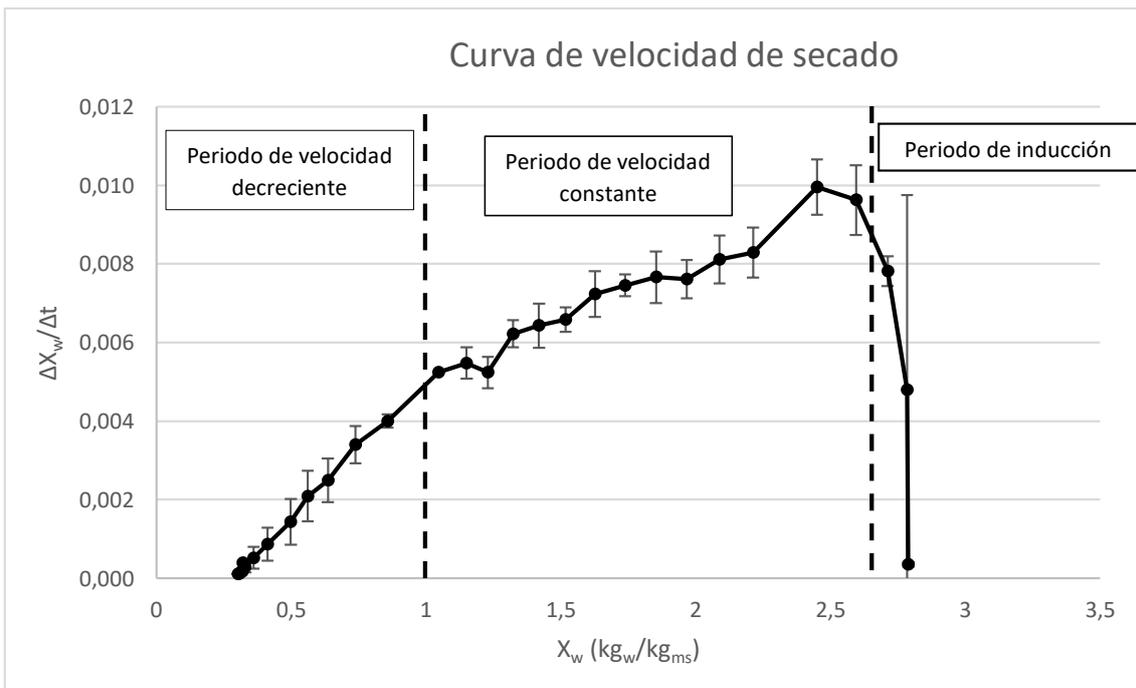


Figura 8. Curva de velocidad de secado con aire a 60 °C circulando a través de un lecho fijo de 2-3 mm de espesor de residuo de caqui fresco. Media \pm desviación estándar

En la curva de velocidad de secado se pueden distinguir 3 etapas de secado claramente diferenciadas: un primer período de inducción en el cual el producto a secar se aclimata a las

condiciones de su entorno, posteriormente un periodo de velocidad de secado constante y, por último, un periodo de velocidad de secado decreciente.

Realizando un ajuste lineal de los datos experimentales en cada una de las etapas, se obtuvieron las ecuaciones cinéticas que permitieron calcular el tiempo de secado necesario para conseguir un producto seco hasta los niveles de humedad y actividad del agua requeridos.

En la figura 9, se muestra el ajuste lineal obtenido.

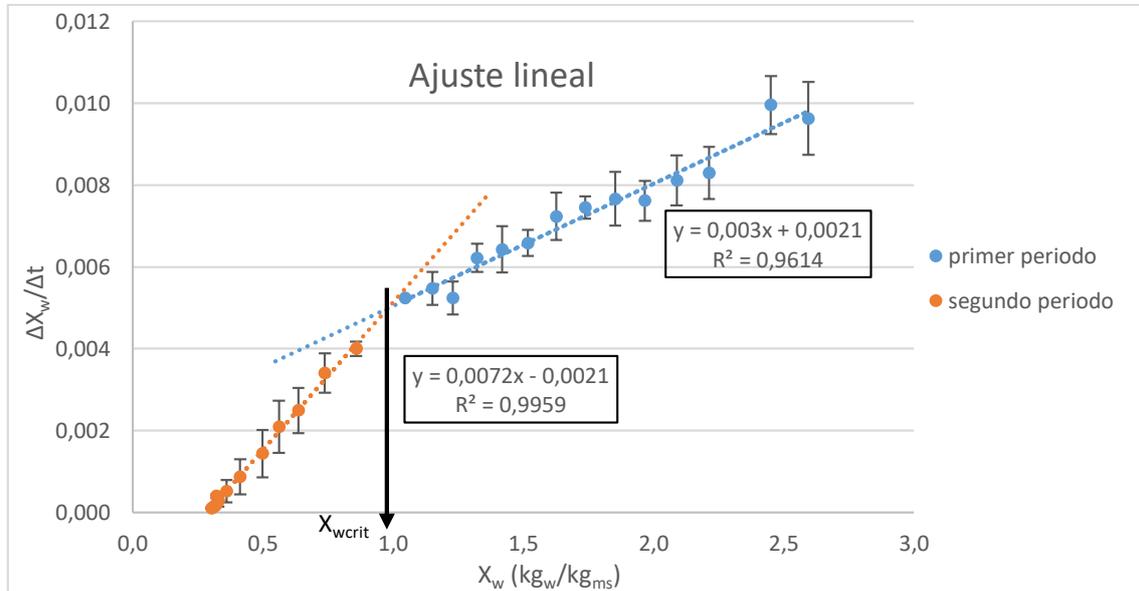


Figura 9. Ajuste lineal de la curva velocidad de secado

Las ecuaciones cinéticas resultantes del ajuste se presentan a continuación (ecuaciones 15 y 16):

$$V_2 = 0,003 \cdot X_w + 0,0021 \quad (15)$$

$$V_3 = 0,0072 \cdot X_w - 0,0021 \quad (16)$$

El valor de humedad del producto al cual termina el periodo de velocidad de secado constante y empieza el periodo de velocidad de secado decreciente se le conoce como humedad crítica y es importante tenerlo en cuenta para realizar un adecuado control del proceso. El valor de humedad crítica obtenido para nuestro producto es de 1 kg de agua/kg de materia seca, lo que equivale a un contenido en agua del 50%. A continuación, se presenta la integración de las ecuaciones cinéticas obtenidas para el cálculo del tiempo de secado (ecuaciones 17 y 18).

$$V = -\frac{dX_w}{dt} \quad (17)$$

$$t = \int_{X_{w0}}^{X_{wf}} -\frac{1}{V} \cdot dX_w = t_2 + t_3 \quad (18)$$

Realizando esta integral para los dos periodos de secado descritos, se obtiene la duración de cada uno de ellos (ecuaciones 19 y 20):

$$t_2 = \int_{X_{w0}}^{X_{wcrit}} -\frac{1}{v_2} \cdot dX_w = \int_{X_{w0}}^{X_{wcrit}} -\frac{1}{(0,003 \cdot X_w + 0,0021)} \cdot dX_w = 220,08 \text{ minutos} \quad (19)$$

$$t_3 = \int_{X_{wcrit}}^{X_{wf}} -\frac{1}{v_3} \cdot dX_w = \int_{X_{wcrit}}^{X_{wf}} -\frac{1}{(0,0072 \cdot X_w - 0,0021)} \cdot dX_w = 587,15 \text{ minutos} \quad (20)$$

Tiempo total de secado = $t_2 + t_3 = 220,08 + 587,15 = 807,23$ minutos = **13,45 horas**

Superficie de secado

Se ha calculado la superficie de túnel de secado bajo las siguientes premisas:

1. Una producción de residuo deshidratado entre 50-200 $\text{kg}_{\text{producto seco}}/\text{h}$, con una humedad final de 0,038 $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{producto}}$ lo que equivale a un caudal de producto fresco en torno a 209,13 - 836,52 $\text{kg}_{\text{producto fresco}}/\text{h}$ con una humedad del 0,77 $\text{kg}_{\text{agua}}/\text{kg}_{\text{producto}}$.
2. El proceso de secado se llevará a cabo con aire a una temperatura de 60 °C durante el tiempo de secado calculado de 13,45 horas.
3. El producto se dispondrá triturado en una capa de lecho fijo de 2-3 mm de espesor, lo que significa 6,20 kg de producto fresco/ m^2 .

La ecuación (21) nos permite calcular la superficie de túnel necesaria:

$$S = \frac{m \cdot t}{Y_c} \quad (21)$$

Siendo:

S: superficie de secador (m^2).

m: caudal de producto fresco ($\text{kg}_{\text{producto}}/\text{h}$) que se va a procesar.

t: tiempo de secado (h).

Y_c : cantidad de producto fresco que se dispone en una unidad de superficie del secador ($\text{kg}_{\text{producto}}/\text{m}^2$ secador).

Suponiendo el intervalo de producción indicado, la superficie de secador necesaria sería la siguiente:

- ✓ Para producir 50 $\text{kg}_{\text{producto seco}}/\text{h}$

$$S = \frac{m \cdot t}{Y_c} = \frac{209,13 \cdot 13,45}{6,20} = \mathbf{453,44 \text{ m}^2}$$

- ✓ Para producir 100 $\text{kg}_{\text{producto seco}}/\text{h}$

$$S = \frac{m \cdot t}{Y_c} = \frac{418,26 \cdot 13,45}{6,20} = \mathbf{906,87 \text{ m}^2}$$

- ✓ Para producir 150 $\text{kg}_{\text{producto seco}}/\text{h}$

$$S = \frac{m \cdot t}{Y_c} = \frac{627,39 \cdot 13,45}{6,20} = \mathbf{1360,31 \text{ m}^2}$$

- ✓ Para producir 200 $\text{kg}_{\text{producto seco}}/\text{h}$

$$S = \frac{m \cdot t}{Y_c} = \frac{836,52 \cdot 13,45}{6,20} = \mathbf{1813,74 \text{ m}^2}$$

Selección del equipo de la instalación industrial

Según la producción final de producto seco por hora que se desee procesar existe la posibilidad de utilizar diferentes tipos de tecnología de secado. Si la producción no supera los 50 kg de producto seco/hora es aconsejable realizar el secado por cargas, utilizando para ello secadores de bandeja. En cambio, para producciones más elevadas, que superen una producción final de unos 100 kg/h de producto seco, se aconseja realizar la etapa de secado en continuo utilizando para ello secadores de banda.

En este caso, se ha supuesto una producción de 100 kg/h de producto seco, la cual se llevará a cabo mediante un secado continuo de bandas.

Tras contactar con varias empresas, se ha considerado la empresa INGETECSA, S.A, como una opción bastante buena para el diseño de este equipo. Dicha empresa dispone de secadores de banda para realizar un secado en continuo con módulos acoplables, lo que permite un posible aumento de la producción a posteriori. Además, el secador de bandas de INGETECSA, puede ser monobanda o multinivel, lo que permite aumentar la superficie de secado, en caso de querer aumentar la producción, trabajando en todo momento con recuperación de calor.

Teniendo en cuenta una producción de 100 kg de producto seco por hora, se ha decidido optar por un secador monobanda, que consta de 5 módulos de secado más la parte de entrada y salida del producto. Este tipo de secador permite un excelente control de temperatura de las diferentes zonas de secado. Este tiene una longitud total de unos 13 metros y una amplitud de 2,2 metros, diseñado en su totalidad con acero inoxidable para garantizar la inocuidad del producto obtenido. Trabaja con una temperatura del aire de hasta 70-80 °C lo que permite poder realizar esta etapa de secado a la temperatura establecida de 60 °C sin problema alguno y cuenta con un sistema de calentamiento por vapor.

6. Conclusiones

Los problemas medioambientales asociados a la elevada producción de residuos que la industria agroalimentaria genera, junto con las propiedades funcionales (contenido en fibra y propiedades antioxidantes) que el residuo de caqui posee, ponen de manifiesto el interés por elaborar polvos de residuo de caqui que se puedan usar como aditivo, aliño o en la formulación de alimentos, convirtiendo de esta manera un producto de desecho en un producto de elevado valor añadido.

Las operaciones de deshidratación estudiadas junto con una adecuada molienda permiten obtener un producto de características adecuadas. En vista de los resultados obtenidos, es necesario someter a la materia prima a una molienda previa para conseguir un producto final con mejores propiedades físico-químicas y funcionales.

En general, las determinaciones realizadas ponen de manifiesto que la operación de liofilización es la más adecuada. Si bien el secado por aire caliente tuvo un efecto mucho más desfavorable sobre la capacidad antioxidante del polvo final, secar a 60 °C no produce un producto de mala calidad considerándose una alternativa aceptable desde el punto de vista industrial.

Un secador por aire caliente que trabaje en continuo a 60 °C de temperatura, durante 13,45 horas, con una superficie de secado que puede variar desde 450 hasta 1800 m², según la producción que se quiera realizar, se considera adecuado para obtener polvos con unas propiedades de calidad funcional adecuadas.

7. Bibliografía

- AOAC (2000). Official method 973.18. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 18th edition. Association of Official Analytical Chemist, Arlington, VA, EEUU.
- AOAC Official Method 934.06 Moisture in Dried Fruits. JAOAC 17, 215(1934); 18, 80(1935).
- Ayala-Zavala, J.F., Vega-Vega, V., Palafox-Carlos, H., Villa-Rodríguez, J.A., Wasim Siddiqui, Md., Dávila- Aviña, J.E., González-Aguilar, G.A (2011). Agro-industrial potential of exotic fruit byproducts as a source of food additives. *Food Research International*, 44 (7), 1866-1874.
- Aznar, M., Martínez, N., Agudelo. (2014). Optimización de las condiciones de almacenamiento y rehidratación del pomelo. Trabajo fin de grado Ciencia y Tecnología de los Alimentos.
- Barbosa, G., Vega, H. (2000). Deshidratación de Alimentos. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza. 297 pp.
- Bellini, E., Giordani, E., Nin, S. (2008). Evolution of persimmon cultivation and use in Italy. *Adv. Horticult. Sci.*, 22 (4): 233-238.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., Berset, C. L. W. T. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT-Food science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940). On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7): 1723-1732.
- Cai, Y.Z., Corke, H. (2000). Production and Properties of Spray-dried *Amaranthus* Betacyanin Pigments. *Journal of Food Science*, 65 (7):1248-1252.
- Chan, E. W. C., Lye, P. Y., Eng, S. Y., & Tan, Y. P. (2013). Antioxidant properties of herbs with enhancement effects of drying treatments: A synopsis. *Free Radicals and Antioxidants*, 3(1) 2-6.
- Chan, E.W.C., Lin, Y.Y., Wong, S.K. et al. (2009). Effects of different drying methods on the antioxidant properties of leaves and tea of ginger species. *Food Chemistry*, 113, 166–172.
- Chantaro, P., Devahastin, S., Chiewchan, N. (2007). Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *LWT-Food Science and Technology*, 41(10), 1987-1994.
- Cortés, M., Herrera, E., Rodríguez, E. (2015). Experimental optimization of the freeze dry process of cape gooseberry added with active compounds by vacuum impregnation. *Vitae, Revista de la facultad de ciencias farmacéuticas y alimentarias.*, 22: 47-56.
- Davey, M. W., Montagu, M. V., Inzé, D., Sanmartin, M., Kanellis, A., Smirnoff, N., Fletcher, J. (2000). Plant L-ascorbic acid: chemistry, function, metabolism, bioavailability and effects of processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(7), 825-860.
- Del Río, M.A., Arnal, L. (2000). Nuevas técnicas post-cosechas aplicables al caqui. *Fruiters. Comunidad Valenciana agraria, Instituto valenciano de investigaciones agrarias* 33-38.
- Djantou, E.B., Mbofung, C.M.F., Scher, J., Phamba, N., Morael, J.D. (2011). Alternation drying and grinding (ADG) technique, a novel approach for producing ripe mango powder. *Food Science and Technology*, 4 (7), 1585-1590.

- Domínguez, M.T. (2016). Flavonoides extraídos de la cascara de naranja tangelo (*Citrus reticulata* x *Citrusparadisi*) y su aplicación como antioxidante natural en el aceite vegetal sacha inchi (*Plukenetia volubilis*). *Scientia Agropecuaria*, 7(4): 419-431
- Edrisi, M., Langrish, T.A.G. (2014). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT-Food Science and Technology* 62(1) 875.
- Eladio, naturalmente cerca (2018) (<http://www.frutaseladio.com/es/caqui-persimon>).
- Elleuch, M., Bedigian, D., Roiseux, O., Besbes, S., Blecker, C., Attia, H. (2011). Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. *Food chemistry*, 124(2), 411-421.
- Escutia, M (2000). El incremento en la producción de caqui recomienda buscar nuevas salidas. *Frutales. Comunidad Valenciana agraria, Instituto valenciano de investigaciones agrarias* 53-56.
- FAOSTAT, (2018) (www.fao.org).
- Figuerola, F., Hurtado, M. L., Estévez, A. M., Chiffelle, I., Asenjo, F. (2005). Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. *Food Chemistry*, 91(3), 395-401.
- Fito, P., Andrés, A., Barat, J.M., Albors, A.M (2001). Introducción al secado de alimentos por aire caliente. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia 1-216.
- Gabas, A.L., Telis-Romero, J., Giraldo-Gómez, G.I., Nicoletti, V.R. (2009). Propiedades termodinámicas de sorción de agua de la pulpa de lulo en polvo con encapsulantes. *Food Science and Technology*, 29(4).
- Garau, M. C., Simal, S., Rossello, C., Femenia, A. (2007). Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. *Canoneta*) by-products. *Food chemistry*, 104(3), 1014-1024.
- Goula, A., Lazarides, H.N. (2015). Integrated processes can turn industrial food waste into valuable food by-products and/or ingredients: The cases of olive mill and pomegranate wastes. *Journal of Food Engineering*, 167, 45-50.
- Gutiérrez. E., Pascual, G. (2016). Caracterización de cáscara de mandarina (*Citrus reticulata*) en polvo e inclusión en una formulación panaria. Departamento de Tecnología de Alimentos y Productos Agropecuarios, Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima (Perú), 1: 5-8.
- Hernández- Carrión, M., Varela, P., Hernando, I., Fiszman, S.M., Quiles, A. (2015). Persimmon milkshakes with enhanced functionality: Understanding consumers perception of the concept and sensory experience of a functional food. *LWT-Food Science and Technology* 62: 384-392.
- Hernández, R.M., Blanco, D.J. (2015). Evaluación de polvos de zanahoria obtenidos por deshidratación por aire forzado a diferentes temperaturas. *IDESIA (Chile)* 33(4): 75-80.
- Hernández, A. (1999). El cultivo de kaki en la comunidad valenciana. Cuadernos de tecnología agraria serie fruticultura. Generalitat Valenciana conselleria de agricultura, pesca y alimentación

- Hung, H.C., Joshipura, K., Jiang, R., Hu, F.B., Hunter, D., Smith-Warner, G., Rosner, B., Spiegelman, D., Willet, W.C. (2004). Fruit and Vegetable Intake and Risk of Major Chronic Disease. *J Natl Cancer Inst*, 96 (21), 1577-1584.
- ISO. (1997). ISO 1743:1982. Glucose syrup determination of dry matter content. Refractive index method. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization.
- Jiang, H., Zhang, M., Adhikari, B. (2013) Fruit and vegetable powders. En: *Handbook of Food Powders*. B. Bhandari, N. Bansal, M. Zhang, P. Schuck. Capítulo 21 pag 532-552 Ed. Woodhead Publishing Series In Food Science, Technology and Nutrition.
- Juliá, M. (2017). Caracterización de polvos deshidratados obtenidos a partir de bagazo de arándano y valoración de su utilización como ingrediente funcional. Trabajo fin de Máster en Ciencia y Tecnología de Alimentos. 1-21.
- KAKIFRUIT, 2018 (<http://kakifruit.com/>)
- Karam, M.C., Petit, J., Zimmer, D., Djantou, E.B. Scher, J. (2016). Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering* 188, 32-49.
- Kethireddipalli, P., Hung, Y. C., McWatters, K. H., Phillips, R. D. (2002). Effect of milling method (wet and dry) on the functional properties of cowpea (*Vigna unguiculata*) pastes and end product (akara) quality. *Journal of food science*, 67(1), 48-52.
- Khalid E.K., Babiker E.E., El tinay, A.H. (2003). Solubility and functional properties of sesame seed proteins as influenced by pH and/or salt concentration. *Food Chemistry*, 82: 361366.
- Labuza, T.P., Altunakar, B. (2007). Water prediction and moisture sorption isotherms. *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*, 109-154.
- Llácer, G., Badenes, M.L. (2002a). Persimmon production and market. Ed.: Bellini, E., Giordani, E. *First Mediterranean Symposium on persimmon*. Zaragoza: CIHEAM-IAMZ. *Options Mediterranéennes: Série A. Séminaires Méditerranéens*, 51: 9-21.
- Llácer, G., Badenes, M.L. (2002b). Situación actual de la producción de caquis en el mundo. *Agrícola Vergel*, 242: 64-70.
- Luximon-Ramma, A., Bahorun, T., Soobratte, M.A., Aruoma, O.I. (2005). Antioxidant activities of phenolic, proanthocyanidin, and flavonoid components in extracts of *Cassia fistula*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (18): 5042-5047.
- Martínez-Las Heras, R., Landines, E.F., Heredia, A., Castelló, M.L., Andrés, A. (2017). Influence of drying process and particle size of persimmon fibre on its physicochemical, antioxidant, hydration and emulsifying properties. *Journal of Food Science and Technology*, 54(9) 2902-2912.
- Martínez-Navarrete, N., Fito, P., Andrés, A. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia. 1-372.
- Mertens, D.R. (2002). Gravimetric determination of amylase-treated neutral detergent fibre in feeds with refluxing beakers or crucibles: collaborative study. *Mertens: Journal of AOAC International*, 85(6): 1217-1240.

- Mimouni, A., Deeth, H.C., Whittaker, A.K., Gidley, M.J., Bhandari, B.R. (2009). Rehydration process of milk protein concentrate powder monitored by static light scattering. *Food Hydrocolloids*, 23:1958-1965.
- Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S. (2014). Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner production*, 65: 28-41.
- Mosquera, L.H. (2010). Influencia de la humedad y de la adición de solutos (maltodextrina o goma arábica) en las propiedades fisicoquímicas de borjón y fresa en polvo. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis Doctoral.
- 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*, 179815), 159-169.
- Ojeda, J.W. (2009). Análisis situacional de la gestión de residuos sólidos urbanos casos: Cataluña (España) y Loja (Ecuador). Universidad Autónoma de Madrid. 1-63.
- Pacheco-Delahaye, E., Pérez, R., Schnell, M. (2004). Evaluación nutricional y sensorial de polvos para bebidas a base de papaya, plátano verde y salvado de arroz. *Índice glucémico. Interciencia*, 29(1): 46-51.
- Quek, S.Y., Chok, N.K., Swedlund, P. (2007). The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Science direct. Chemical Engineering and Processing*, 46: 386-392.
- Raghavendra, S.N., Rastogi, N.K., Raghavarao, K.S.M.S., Tharanathan, R.N. (2004) Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments and particle size on the hydration properties. *Eur Food Res Technol* 218:563–56.
- Raghavendra, S. N., Swamy, S. R., Rastogi, N. K., Raghavarao, K. S. M. S., Kumar, S., Tharanathan, R. N. (2006). Grinding characteristics and hydration properties of coconut residue: A source of dietary fiber. *Journal of Food Engineering*, 72(3), 281-286.
- Ramachandraiah, K. Chin, K.B (2016). Evaluation of ball-milling time on the physicochemical and antioxidant properties of persimmon by-products powder. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 37, 115-124.
- Ramírez, A., Pacheco de Delahaye, E. (2009). Propiedades funcionales de harinas altas en fibra dietética obtenidas de piña, guayaba y guanábana. *Interciencia*, 34(4).
- Ramírez-Miranda, M., Cruz, Victoria, M.T., Vizcarra-Mendoza, M.G., Anaya-Sosa, I. (2014). Determinación de las isothermas de sorción y las propiedades termodinámicas de harina de maíz nixtamalizada. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13(1): 165-178.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, 26(9), 1231-1237.
- Robertson, J, Monredon F, Dysseler P, Guillon F, Amado R. (2000) Hydration properties of dietary fiber and resistant starch: a European collaborative study. *LWT-Food Sci Technol* 33:72–79.
- Rockland, L., Beuchat, L.R. (1987). Water activity: theory and applications to food. *Meat Science*, 21(2): 157-158.

- Roig, S. (2017). Caracterización del polvo obtenido a partir de residuo de arándano y su uso como ingrediente funcional en la formulación de galletas. Trabajo fin de grado en Ciencia y Tecnología de los alimentos. 1-47.
- Sáez, R. (2017). Caracterización de polvos de piel de mandarina para su uso como ingrediente funcional en alimentos. Trabajo fin de máster en Ingeniería agronómica. 1-42.
- Salvador, A., Arnal, L., Monterde, A., Cuquerella, J (2004). Reduction of chilling injury symptoms in persimmon fruit cv Rojo Brillante 1-MCP. *Postharvest Biology and Technology*, 33(3), 285-291.
- Sanchez López, A. (2016). Estudio del proceso de deshidratación para la obtención de productos funcionales a partir de piel de mandarina. Trabajo fin de máster en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. 1-18.
- Sapper, M., Martínez-Navarrete, N., Camacho, M.M. (2015). Medida de las propiedades físicas de productos de fruta en polvo. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis de máster. 1-19.
- Sastre, A. (2003). Fibra y prebióticos: conceptos y perspectivas. *Gastroenterología y Hepatología*, 26(1): 6-12.
- Serna-Cock, L., Torres-León, C., Ayala-Aponte, A. (2015). Evaluación de Polvos Alimentarios obtenidos de Cáscaras de Mango (*Mangifera indica*) como fuente de Ingredientes Funcionales. *Scielo, Información tecnológica*, 26(2): 41-50.
- Sheel, C. (2016). Beyond sustainability. Transforming industrial zero-valued residues into increasing economics returns. *Journal of Cleaner production*, 131 (10), 376-386.
- Si, X., Chen, Q., Bi, J., Wu, X., Yi, J., Zhou, L., Li, Z. (2016). Comparison of different drying methods on the physical properties, bioactive compounds and antioxidant activity of raspberry powders. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(6): 2055-2062.
- Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventós, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in enzymology*, 299, 152-178.
- Stahel, W. (2010). *The Performance Economy*. Palgrave Macmillan, UK.
- Taira, S., Ono, M., Matsumoto, N., (1997). Reduction of persimmon astringency by complex formation between pectin and tannins. *Postharvest Biology and Technology*. 12, (3):265-27.
- Tang, X., Pikal, M.J. (2004). Design of freeze-drying processes for pharmaceuticals: practical advice. *Pharmaceutical Research*., 21(2): 191-200.
- Thebaudin, J. Y., Lefebvre, A. C., Harrington, M., Bourgeois, C. M. (1997). Dietary fibres: nutritional and technological interest. *Trends in Food Science Technology*, 8(2), 41-48.
- Van Soest, P. J., Robertson, J.B., Lewis, B.A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of Dairy Science*. 74: 3583-3597.
- Vasco, C., Ruales, J., Kamal-Eldin, A. (2008). Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry* 111: 816-823.

- Vichi, A., Ferrari, M., y Davidson, C. (2004). Color and opacity variations in three different resinbased composite products after water aging. *Dental Materials*, 20: 530-34.
- Wolf, W., Spiess, W. E. L., Jung, G. (1985). Standardization of Isotherm Measurements (Cost Project 90 and 90 bis). En: Simatos, D., Multon, J. L. (eds). *Properties of Water in Foods*. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 661–679.
- Wu-Ng, Y., Benlloch-Tinoco, M., García-Martínez, E., Martínez-Navarrete, N. (2013). Impacto de la adición de carboximetilcelulosa en la calidad de kiwi en polvo obtenido por liofilización y atomización. Trabajo final de máster en Ciencia e Ingeniería de los Alimentos.
- Yacer, G., (2004) El caqui, un cultivo en expansión en España. *Vida Rural*, 54-57.
- Yamada, M., Giordani, E., Yonemori, K. (2012). Persimmon. In: M.L. Badenes, D.H. Byrne (Eds.). *Fruit Breeding, Handbook of Plant Breeding, Vol 8, Part 3*. Springer. pp: 663-69.
- Yamaguchi, T., Mizobuchi, T., Kajikawa, R. et al. (2001). Radical–scavenging activity of vegetables and the effect of cooking on their activity. *Food Science and Technology Research*, 7, 250–257.
- Yaqub, S., Farooq, U., Shafi, A., Akram, K., Murtaza, M.A., Kausa, T., Siddiqye, F. (2016). Chemistry and functionality of bioactive compounds present in persimmon. *Journal of Chemistry*, 2016 1-13.
- Yasumatsu, K., Sawada, K., Moritaka, S., Misaki, M., Toda, J., Wada, T., Ishii, K. (1972). Whipping and emulsifying properties of soybean products. *Agricultural and Biological Chemistry*, 36(5), 719-727.
- Zavrtanik, M., Hribar, J., Vidrih, R. (1997). Effect of short anoxia exposure on metabolic changes of persimmon fruits (*Diospyros kaki* L.). In *International Symposium Effect of Pre-Postharvest factors in Fruit Storage*, 485, 405-411.