

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



PROPIEDADES TECNOFUNCIONALES DEL COPRODUCTO DEL ZUMO DE NARANJA EN POLVO PARA SU USO COMO INGREDIENTE EN ALIMENTACIÓN HUMANA

TRABAJO FINAL DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO: Andrei Mihai Costache

TUTORA: María del Mar Camacho Vidal

COTUTORA: Nuria Martínez Navarrete

DIRECTORA EXPERIMENTAL: Marilú Andrea Silva Espinoza

Curso Académico: 2020-2021

VALENCIA, 26 de Julio de 2021

*PROPIEDADES TECNOFUNCIONALES DEL COPRODUCTO DEL ZUMO DE NARANJA EN POLVO
PARA SU USO COMO INGREDIENTE EN ALIMENTACIÓN HUMANA*

RESUMEN

En la elaboración de productos por la industria alimentaria, desde la recepción de las materias primas hasta su consumo, se generan grandes cantidades de residuos que tienen un alto impacto negativo en la sostenibilidad del planeta. En el caso de la industria de la transformación de frutas, la gestión adecuada y la conversión del residuo en un recurso, intentando llegar a la generación “cero de residuos”, no solo aportaría un respiro al planeta, sino que podría aportar también nuevos ingredientes para la alimentación humana. Por otra parte, los ingredientes naturales en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica están aumentando en los últimos años y son cada vez más demandados por los consumidores, para cumplir con la normativa actual europea que apuesta por los compuestos naturales en lugar de los sintéticos. En este sentido, el residuo obtenido después de la extracción del zumo de naranja, una vez deshidratado, por sus problemas de degradación debido a su alto contenido en agua, y convertido en polvo, podría transformarse en un producto comercial con función tecnológica interesante. Por su composición podría tener potencial como ingrediente funcional en relación con los aspectos organolépticos, microestructurales y mecánicos/físicos. Así, podría mejorar la estabilidad y la textura de emulsiones, inhibir la sinéresis o actuar como agente gelificante y/o espesante, por ejemplo. Este trabajo se centra en la caracterización tecnofuncional del residuo derivado de la extracción del zumo de naranja, liofilizado y en polvo. Además, y teniendo en cuenta que los alimentos deshidratados y con alto contenido en azúcares necesitan de la incorporación de biopolímeros de alto peso molecular para su estabilización física, se ha estudiado la influencia de goma arábiga en las propiedades analizadas. Los resultados obtenidos indican que la presencia de goma mejora la flotabilidad, disminuye la higroscopicidad y favorece la instantaneidad en agua del coproducto del zumo de naranja en polvo, aunque dificulta la interacción con la grasa.

PALABRAS CLAVE: sostenibilidad, ingrediente funcional, caracterización tecnofuncional, goma arábiga (GA), instantaneidad, flotabilidad, coproducto del zumo de naranja.

ALUMNO: Andrei Mihai Costache

TUTORA: María del Mar Camacho Vidal

COTUTORA: Nuria Martínez Navarrete

DIRECTORA EXPERIMENTAL: Marilú Andrea Silva Espinoza

VALENCIA, 25 de Julio de 2021

*TECHNICAL PROPERTIES OF THE COPRODUCT OF POWDERED ORANGE JUICE FOR USE AS AN
INGREDIENT IN HUMAN FOOD*

ABSTRACT:

In the elaboration of products by the food industry, from the reception of raw materials to their consumption, large quantities of waste are generated that have a high negative impact on the sustainability of the planet. In the case of the fruit processing industry, the proper management and conversion of waste into a resource, trying to reach "zero waste" generation, would not only bring a respite to the planet, but could also provide new ingredients for human nutrition. On the other hand, natural ingredients in the food, cosmetics and pharmaceutical industries have been increasing in recent years and are increasingly in demand by consumers, in order to comply with current European regulations that favour natural compounds over synthetic ones. In this sense, the residue obtained after the extraction of orange juice, once dehydrated, due to its degradation problems due to its high water content, and converted into powder, could be transformed into a commercial product with an interesting technological function. Due to its composition, it could have potential as a functional ingredient in relation to organoleptic, microstructural and mechanical/physical aspects. Thus, it could improve the stability and texture of emulsions, inhibit syneresis or act as a gelling and/or thickening agent, for example. This work focuses on the techno-functional characterisation of the freeze-dried and powdered orange juice extraction residue. In addition, and taking into account that dehydrated foods with a high sugar content require the incorporation of high molecular weight biopolymers for their physical stabilisation, the influence of gum arabic on the properties analysed has been studied. The results obtained indicate that the presence of gum improves the buoyancy, decreases the hygroscopicity and favours the water instantaneity of the orange juice powder co-product, although it hinders the interaction with fat.

KEYWORDS: sustainability, functional ingredient, techno-functional characterisation, gum arabic (GA), instantaneity, buoyancy, orange juice co-product.

PUPIL: Andrei Mihai Costache

ACADEMIC SUPERVISOR: María del Mar Camacho Vidal

ACADEMIC CO-SUPERVISOR: Nuria Martínez Navarrete

EXPERIMENTAL DIRECTOR: Marilú Andrea Silva Espinoza

VALENCIA, July 26th, 2021

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a María del Mar y Nuria por haberme dado la oportunidad de realizar el TFG en el departamento de Tecnología de los Alimentos.

También dar las gracias a Andrea, que me ha ayudado la parte experimental del trabajo.

Por último, a mi compañero Artur, que estamos juntos desde el inicio de la carrera y hemos compartido laboratorio estos últimos meses, cerrando esta bonita etapa.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
3.1. MATERIA PRIMA	6
3.1.1. Coproducto de naranja.....	6
3.1.2. Biopolímero	6
3.2. METODOLOGÍA.....	6
3.2.1. Proceso de obtención del coproducto liofilizado.....	6
3.2.2. Obtención del coproducto en polvo.....	7
3.2.3. Caracterización del coproducto en polvo	7
3.2.3.1. Humedad (x_w) y actividad de agua (a_w)	7
3.2.3.2. Distribución del tamaño de partícula	7
3.2.3.3. Propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en aire . 8	
3.2.3.3.1. Ángulo de reposo	8
3.2.3.3.2. Densidad real, densidad aparente, porosidad e índices de Carr y Hausner.....	9
3.2.3.4. Propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en agua	11
3.2.3.4.1. Solubilidad (SD).....	11
3.2.3.4.2. Humectabilidad	12
3.2.3.4.3. Higroscopicidad.....	12
3.2.3.4.4. Dispersabilidad	12
3.2.3.5. Otras propiedades tecnofuncionales	13
3.2.3.5.1. Capacidad retención de agua (CRA).....	13
3.2.3.5.2. Capacidad de retención de aceite (CRO).....	13
3.2.3.5.3. Capacidad de hinchamiento (CH)	14
3.2.3.5.4. Actividad emulsionante (AE).....	14
3.2.3.5.5. Estabilidad emulsionante (EE).....	14
4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	15
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
6. CONCLUSIÓN.....	20
7. BIBLIOGRAFÍA	21

ÍNDICE TABLAS

TABLA 1. Formulaciones obtenidas a partir del coproducto de zumo de naranja; sin GA (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.	6
TABLA 2. Composición nutricional del coproducto del zumo de naranja (g /100g coproducto) sin (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.	9
TABLA 3. Densidad de los macrocomponentes puros del coproducto (g/cm ³), a diferentes temperaturas.....	9
TABLA 4. Contenido de agua (g agua/100 g muestra) y actividad del agua de los coproductos del zumo de naranja sin GA (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.	16
TABLA 5. Tamaño medio de partícula (μm), moda (μm) y mediana (μm) de las distribuciones obtenidas para los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)	17
TABLA 6. Valores medios de ángulo de reposo (α°), densidad real (ρ), aparente del polvo vertido y compactado (ρ_v y ρ_c), porosidad del polvo vertido y compactado (ϵ_v , ϵ_c), índice de Hausner (IH) e índice de Carr (IC) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)	18
TABLA 7. Valores medios de solubilidad (%), humectabilidad (s), dispersabilidad (g ss atraviesa tamiz/g ss muestra) e higroscopicidad (g) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)	19
TABLA 8. Valores medios de capacidad de retención de agua (CRW), capacidad de retención de aceite (CRO), actividad emulsionante (AE) y estabilidad emulsionante (EE) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)	20

ÍNDICE FIGURAS

FIGURA 1. Partes de una naranja y principales componentes no acuosos en cada una de ellas..	1
FIGURA 2. Montaje para la medición del ángulo de reposo.	8
FIGURA 3. Procedimiento para la determinación de los sólidos solubles.....	11
FIGURA 4. Montaje para la determinación de la humectabilidad.....	12
FIGURA 5. Distribución del tamaño de partícula según el peso de muestra retenido en cada tamiz (frecuencia relativa, %) para cada uno de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45).	17

ÍNDICE ECUACIONES

ECUACIÓN 1. <i>Cálculo de la frecuencia relativa</i>	8
ECUACIÓN 2. <i>Cálculo del tamaño medio de partícula</i>	8
ECUACIÓN 3. <i>Cálculo del ángulo de reposo</i>	8
ECUACIÓN 4. <i>Cálculo de la densidad real</i>	9
ECUACIÓN 5. <i>Cálculo de la porosidad del polvo vertido</i>	10
ECUACIÓN 6. <i>Cálculo de la porosidad del polvo compactado</i>	10
ECUACIÓN 7. <i>Cálculo del índice de Hausner</i>	10
ECUACIÓN 8. <i>Cálculo del índice de Carr</i>	10
ECUACIÓN 9. <i>Cálculo de la solubilidad</i>	12
ECUACIÓN 10. <i>Cálculo de la dispersabilidad</i>	13
ECUACIÓN 11. <i>Cálculo de la capacidad de retención de agua</i>	13
ECUACIÓN 12. <i>Cálculo del poder de hinchamiento</i>	14
ECUACIÓN 13. <i>Cálculo de la actividad emulsionante</i>	14

1. INTRODUCCIÓN

Los principales países productores de naranjas son Brasil y Estados Unidos. Brasil representa alrededor de 30% de la producción mundial mientras que Estados Unidos un 10% (Redagráfica Chile, 2020). España es el sexto productor mundial de cítricos en fresco y el primer exportador mundial en naranjas, mandarinas y limones (García, 2019).

Actualmente, se producen más de 120 millones de toneladas de cítricos en todo el mundo, de las cuales el 40% son utilizados por la agroindustria para extraer cerca de la mitad del peso de los frutos como zumo. El resto, la piel, las semillas y la pulpa se convierten en residuos. Así, tan solo en España, las cantidades de residuos ascienden a 600.000 toneladas por año y en Florida (USA) a 5 millones de toneladas por año (Londoño et al., 2012).

Hoy en día, la preocupación acerca del aprovechamiento de residuos ha tomado gran fuerza entre la comunidad científica y sobre todo a nivel industrial, donde los procesos de transformación generan desechos y subproductos que pueden ser útiles en otras actividades. (Pacheco et al., 2019). Los residuos procedentes de la industria de transformación de naranjas pueden clasificarse como líquidos o sólidos. Los principales residuos líquidos son los procedentes de la línea de extracción de zumo, lavado de la piel y del proceso de centrifugación en la línea de recuperación de aceites esenciales. Por lo general son residuos de naturaleza muy diluida o corresponden a una proporción muy pequeña del total del deshecho. En cuanto a los residuos sólidos, la piel contribuye a la principal fracción de residuos, representando alrededor del 50% del peso total de la naranja.

Las sustancias con interés industrial presentes en los residuos de la naranja se pueden encontrar en las diferentes partes de ésta. Es cierto que la composición química depende de muchos factores como el estado de madurez, la procedencia geográfica y el sistema empleado para la extracción del zumo. Las principales partes del fruto son la epidermis, el flavedo, el albedo, el endocarpio, las septas o membranas, las semillas y el eje central (Pacheco et al., 2019) (**Figura 1**).

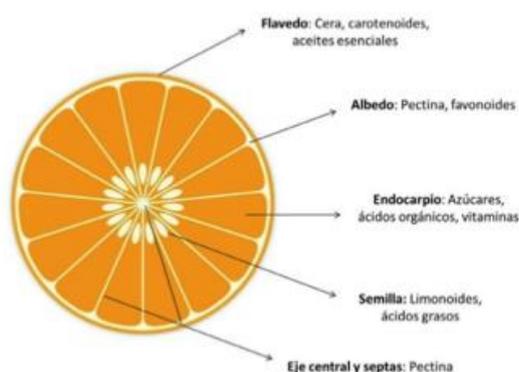


Figura 1. Partes de una naranja y principales componentes no acuosos en cada una de ellas (Pacheco et al., 2019)

La epidermis o piel del fruto protege mecánicamente y limita la transpiración mediante la exudación de cera. Tiene una estructura epicuticular en forma de placas con células secretoras y esclerenquimáticas. Está compuesta por alcanos, aldehídos y ácidos grasos.

El flavedo se encuentra bajo la epidermis. Contiene vesículas oleaginosas con paredes muy finas y frágiles. Está compuesto por pigmentos y aceites esenciales. Entre los pigmentos, predominan los carotenoides, que dan color amarillo o anaranjado a los frutos. Los aceites esenciales son sustancias químicas sintetizadas por las plantas que dan aromas característicos a flores, frutos, especias, semillas, etc.

El albedo está compuesto por células de estructura tubular que forman una tela con la mayoría del volumen tisular comprimido en el espacio intracelular. Es rico en flavonoides y pectina. Los flavonoides son compuestos fenólicos sintetizados por las plantas durante su crecimiento y desarrollo. Intervienen en la formación de pigmentos, protección de la planta de la radiación UV y en defensa de la interacción planta-patógeno.

La semilla contiene un 36% de aceite. Contiene antioxidantes y limonoides con actividad insecticida y antitumoral.

Por último, el eje central y las septas son ricas en pectina. La pectina es un polímero del ácido galacturónico. Éstas son de gran interés industrial. Con su extracción, el polisacárido puede ser empleado como espesante, estabilizante y gelificante en la preparación de postres, cremas, sopas, bebidas, etc. Además, resiste la digestión intestinal logrando llegar al colon, donde sirve de nutriente para bacterias, cuyos productos del metabolismo (ácidos grasos de cadena corta) ayudan a evitar la proliferación de bacterias patógenas, entre otros efectos beneficiosos.

Entre las aplicaciones y usos de los coproductos de los cítricos se encuentra:

Recuperación de ingredientes bioactivos: entre ellos se encuentra las vitaminas (A, E y C), compuestos fenólicos, carotenoides, tocoferoles y ácidos orgánicos. La amplia demanda de los consumidores por este tipo de compuestos para el cuidado de la salud ha promovido la aparición en el mercado de suplementos nutricionales y alimentos funcionales (nutracéuticos) (Dugmore et al., 2017).

Uso como aditivos alimentarios: las aplicaciones de los coproductos como aditivos son múltiples. Entre ellas se encuentra la extracción de alcohol para obtener un agente enturbiantes para bebidas o para el aumento de la vida útil de los productos ya que evita la oxidación de los lípidos. Esta última aplicación es frecuente en las industrias cárnicas. También hay que decir que existe un recelo por parte de los consumidores frente a aditivos de origen sintético por lo que la demanda de colorantes, saborizantes y antioxidantes de origen natural ha aumentado considerablemente en los últimos años (Global Alimentaria, 2019).

Aplicaciones de la pectina: la fibra dietética abarca una gran variedad de macromoléculas, mostrando una amplia gama de propiedades fisicoquímicas. Los componentes químicos de la fibra son: pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa. De hecho, la pectina obtenida de los cítricos tiene mejor calidad que otras fuentes de fibra dietética debido a la presencia de compuestos bioactivos asociados (flavonoides y vitamina C) con propiedades antioxidantes. Las aplicaciones de la pectina cítrica son múltiples y comprenden desde el uso en alimentos como estabilizante de emulsiones y fuente de fibra, así como usos más recientes en química ambiental para la remoción de contaminantes como metales pesados, azul de metileno y colorantes (Pacheco et al., 2019).

Producción de piensos para animales: especialmente la pulpa de cítricos frescos, ensilado de cítricos, pulpa seca, harina de cáscaras de cítricos y melazas de cítricos pueden aportar energía a los animales durante el engorde y lactancia, con menos efectos negativos sobre la fermentación ruminal que los alimentos ricos en almidón (Pacheco et al., 2019).

Aplicaciones farmacéuticas: las aplicaciones terapéuticas de los flavonoides obtenidos de la cáscara son conocidas y aplicadas a nivel clínico. Se usan para tratar la insuficiencia venosa crónica (Herrera, 2002). Además, son numerosos los productos fitoterapéuticos y alimentos funcionales comercializados que contiene, totalmente o como una parte de sus principios activos, una fracción flavonoide.

Obtención de biocombustibles: los residuos contienen carbohidratos solubles e insolubles, siendo una materia prima ideal para la conversión biológica a biocombustibles como el etanol y el biogás (Pacheco et al., 2019).

No obstante, el contenido en agua del coproducto de la naranja es aproximadamente un 75%, por lo que para un uso adecuado del mismo se requiere de su previa estabilización. La liofilización es la técnica de deshidratación empleada en este trabajo. Consta de varias etapas. Durante la primera etapa, la muestra ha de congelarse y posteriormente, durante la segunda etapa, se lleva a cabo el proceso de secado, normalmente a vacío. Durante esta segunda etapa, el hielo sublima sin pasar por el estado líquido (el agua pasa directamente de estado sólido a vapor). Para lograr esto con la máxima eficacia, el producto debe permanecer por debajo del punto triple del agua, 0.01°C y 600 Pa (Casp y Abril, 1999). Por último, el liofilizado obtenido ha de almacenarse en seco en condiciones controladas. Son múltiples las ventajas que conlleva utilizar este proceso. El resultado obtenido es una disminución de la actividad del agua del producto y por consiguiente una disminución de las reacciones químicas y en el crecimiento microbiológico (Moreira et al., 1994).

Con la liofilización se consiguen productos con más calidad que con otros métodos de secado, conservándose mejor el sabor, el color y las propiedades funcionales del producto inicial, quedando protegidos los constituyentes oxidables y termolábiles (Grajales-Agudelo et al., 2005). Además, el producto final es muy estable en el tiempo, fácil de transportar (ya que se reduce su volumen o peso) y fácil de rehidratar.

Uno de los pocos inconvenientes de esta técnica es el coste del proceso y por ello se emplea en productos con un alto valor añadido, como el café aromático de alta calidad, el té, productos farmacéuticos, flores y alimentos de uso militar. Otro inconveniente en el caso de los productos de fruta deshidratados es que son muy higroscópicos y pueden volverse pegajosos y apelmazarse con facilidad debido a las altas cantidades de azúcares presentes en ellos. Esto principalmente tiene lugar cuando la matriz se encuentra en estado gomoso. Para trabajar adecuadamente con estos productos es necesario transformar la matriz del estado gomoso al estado vítreo, de máxima estabilidad. Para esto, no se debe superar la temperatura de transición vítrea (Tg) que marca el paso del estado vítreo a gomoso (Allison et al., 2000). La Tg se encuentra directamente relacionada con la composición del alimento. Aumenta cuanto mayor sea el peso molecular promedio de los solutos de la matriz amorfa, y disminuye cuanto mayor sea la concentración de agua (Roos, 1995). Para favorecer el estado vítreo y evitar la adherencia de las

partículas, es necesario aumentar el peso molecular promedio de la matriz amorfa, lo que puede conseguirse adicionando algunos solutos (Moreira et al., 1994). Estas sustancias pueden ser pectinas, silicato de calcio, maltodextrina, gomas y otras sustancias (Gabas et al., 2007).

La goma arábica es un hidocoloide procedente de la savia exudada de diferentes especies de árboles de la especie *Acacia*. Químicamente es una sal neutra con iones de calcio, magnesio y potasio y carbohidratos como la galactosa, ramnosa o arabinopiranososa (Pasquel, 2001). En la industria agroalimentaria se utiliza como agente estabilizante y encapsulante para evitar la oxidación y volatilización de componentes, lo que hace aumentar la estabilidad del producto (Gabas et al., 2007). También está descrito su papel como antiapelmazante de productos de fruta en polvo (Silva-Espinoza et al., 2020).

El interés del trabajo es ofrecer el coproducto como un ingrediente alimentario en polvo. Por tanto, debe tener buenas propiedades de flujo en aire y buen comportamiento al mezclar con otros componentes alimentarios (agua o aceite, por ejemplo). Por ello el interés de estudiar las propiedades del producto en este sentido. Para este trabajo se han seleccionado las relacionadas con el comportamiento de flujo en aire (ángulo de reposo, densidad real, densidad aparente, porosidad e índices de Carr y Hausner), flujo en agua (solubilidad, humectabilidad, higroscopicidad y dispersabilidad) y otras propiedades tecnofuncionales (capacidad de retención de agua y aceite, poder de hinchamiento y actividad y estabilidad emulsionante). Estas propiedades repercuten principalmente sobre el carácter sensorial de los alimentos, siendo en ocasiones, más apreciadas por el consumidor que las características nutricionales. Todas estas, vienen condicionadas por los factores intrínsecos del producto como la composición, factores extrínsecos (proceso de producción, presencia de otros componentes en el medio como agua, otras moléculas, pH, fuerza iónica, etc. (Aguayo, 2018)).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El presente Trabajo de Final de Grado tiene como objetivo primordial la caracterización física del coproducto del zumo de naranja liofilizado y también del coproducto reformulado con goma arábica a dos concentraciones distintas (25 y 45 g goma arábica /100 g materia seca del coproducto), con el propósito de conocer su viabilidad para incluirlo como ingrediente en algún producto alimenticio.

Para cumplir con el objetivo, se estableció el siguiente plan de trabajo:

- a) Preparación de las muestras:
 1. Lavado y cortado del coproducto del zumo de naranja.
 2. Triturado, emulsionado y congelación de las tres muestras.
 3. Secado por liofilización y conservación en frío.

- b) Análisis de las muestras: Una vez conseguidas las tortas liofilizadas, el primer proceso fue triturarlas y determinar el tamaño de partícula del polvo. A continuación, se caracterizó la humedad y actividad de agua, propiedades relacionadas con el comportamiento del polvo en el aire (ángulo de reposo, densidad real, densidad aparente, porosidad e índices de Carr y Hausner), propiedades relacionadas con el comportamiento del polvo en agua (solubilidad, humectabilidad, higroscopicidad y dispersabilidad) y algunas propiedades tecnofuncionales (capacidad de retención de agua, capacidad de retención de aceite, poder de hinchamiento, actividad y estabilidad emulsionante).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIA PRIMA

3.1.1. Coproducto de naranja

El coproducto del zumo de naranja (CoZ) se obtuvo de la cafetería Belles Arts de la Universitat Politècnica de València, del mes de diciembre de 2020. El coproducto se conservó en refrigeración a 4°C hasta su uso.

3.1.2. Biopolímero

El biopolímero empleado fue la goma arábica (GA, Scharlab, Sentmenat, España). Ésta se añadió a dos concentraciones diferentes: 0.25 y 0.45 g GA/g materia seca (ss) del coproducto. Estas concentraciones parten del trabajo realizado por (Agudelo et al., 2017). En este trabajo se optimizó la formulación de un puré de pomelo a fin de obtener un producto en polvo con las mejores características. La formulación más adecuada en este caso fue la de incorporar al puré de pomelo 0.45 g GA/g ss puré. No obstante, dado que el puré de la fruta tiene menos fibra que su coproducto, y ésta puede ejercer un papel estérico evitando la formación de puentes interpartícula evitando el apelmazamiento, en el presente trabajo también se ha experimentado con una menor concentración de goma (0,25 g GA/g ss coproducto).

3.2. METODOLOGÍA

3.2.1. Proceso de obtención del coproducto liofilizado

El coproducto se lavó con un estropajo limpio y con agua del grifo. Se eliminaron los pedúnculos y las pepitas y se cortó cada media corteza de naranja en cuatro partes.

A continuación, se procedió a la preparación de las diferentes formulaciones triturando y emulsionando CoZ con agua y/o con GA en disolución, tal y como muestra la **Tabla 1**, en una emulsionadora Eurofred (España) durante 3 minutos para conseguir romper bien la fibra e incorporar bien el biopolímero, pero con la precaución de no sobrecalentar el producto. Así se obtuvieron tres formulaciones: CoZ a la que sólo se le añadió agua; CoZ25 con un 0.25 g GA/g ss y CoZ45 con un 0.45 g GA/g ss. Las disoluciones de GA se prepararon 12 horas antes de su incorporación al coproducto y la cantidad de agua a añadir se corresponde con la cantidad mínima necesaria para poder triturar la mezcla.

Tabla 1. Formulaciones obtenidas a partir del coproducto de zumo de naranja; sin GA (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.

<i>Muestra</i>	CoZ (g)	GA (g)	H2O (ml) ⁽¹⁾	H2O (ml) ⁽²⁾
CoZ45	100	12,6	37,8	-
CoZ25	100	7	21	16,8
CoZ	100	-	-	37,8

⁽¹⁾ Cantidad de agua en la que se diluye la goma para incorporarla a la formulación. ⁽²⁾ Cantidad de agua que se añade a la formulación

Por último, el producto se colocó en bandejas de aluminio redondas de 25 cm de diámetro y rectangulares de 12 cm de diagonal, con un espesor de 1 cm (determinado mediante un pie de rey). Se anotó el peso del producto antes de liofilizarlo. A continuación, las bandejas se taparon y se guardaron en el congelador a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su posterior secado por liofilización.

Transcurridos como mínimo 48 horas después de la congelación, las bandejas se llevaron hasta el liofilizador (Telstar LYOQUEST-55, España) en una cámara isoterma para que no aumentase la temperatura. La liofilización se llevó a cabo a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el condensador, una presión de 0.05 mbar y con las bandejas calefactadas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 21 horas. Posteriormente, una vez finalizado el proceso, se extrajeron, se pesaron y las tortas deshidratadas se introdujeron rápidamente en una bolsa de plástico con cierre de zip. Una vez en las bolsas se eliminó el aire, se cerraron y guardaron en un desecador sellado con papel de film en la nevera a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. De esta manera se evita al máximo la ganancia de agua por parte de la torta debido a su alta higroscopicidad.

3.2.2. Obtención del coproducto en polvo.

Las tortas se trituraron en un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwerk, España), en tandas de 40 g a velocidad 5 durante 20 segundos. El polvo obtenido se guardó en bolsas zip y en un desecador a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta ser utilizado para los análisis correspondientes.

3.2.3. Caracterización del coproducto en polvo

Las tres muestras en polvo obtenidas (CoZ, CoZ25 y CoZ45) fueron caracterizadas analizándose su humedad, actividad del agua, distribución del tamaño de partícula, sus propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en aire y en agua, y otras propiedades tecnofuncionales.

3.2.3.1. Humedad (x_w) y actividad de agua (a_w)

Para la determinación del contenido en agua de las distintas muestras, se empleó el valorador coulométrico Karl Fisher (Mettler Toledo, Compact Coulometric Titrator C10S, Worthington, USA). La humedad se expresó en gramos de agua por 100 g de producto.

En cuanto a la determinación de a_w , se utilizó un higrómetro de punto de rocío (Decagon, AquaLab CX-3, WA, USA). El equipo se calibró mediante una disolución saturada de LiCl, cuya actividad del agua a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 0,113 (es interesante emplear esta sal ya que tiene una a_w similar a la del polvo).

3.2.3.2. Distribución del tamaño de partícula

Para este análisis se empleó una tamizadora (Cisa RP 200N) y se hizo pasar 40 g de polvo a través de distintos tamices de ensayo (Cisa). Los tamices utilizados, y colocados en serie, fueron los siguientes: 800, 500, 300, 200, 150, 100, 63, 45, 32 y $25\text{ }\mu\text{m}$ de luz de malla. Además, se utilizó la tapa y el fondo de la serie. Una vez tamizado el polvo a una amplitud 5 durante 5 minutos, se pesó la cantidad de polvo retenida en cada tamiz mediante una balanza analítica (METTLER TOLEDO XS204RD). Para que la distribución fuera más homogénea, la muestra triturada y

retenida en los tamices de 800 y 500 μm se volvió a triturar en un molinillo (TAURUS 160W) durante 10 segundos y se volvió a pasar por la misma serie de tamices.

Con los pesos se calculó la frecuencia relativa de cada tamaño (**Ecuación 1**) y el tamaño medio de partícula de cada muestra (**Ecuación 2**).

$$\text{Frecuencia relativa (\%)} = \frac{m_T}{m} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Tamaño medio de partícula} = \frac{\sum_T(DM_T * m_T)}{m} \quad (2)$$

Siendo m_T el peso del polvo recogido en cada tamiz (g), m la suma del total de pesos recogidos en todos los tamices y en el fondo (g) y DM_T la media del diámetro de luz de malla del tamiz en que queda retenido el polvo y el inmediato anterior (mm).

3.2.3.3. Propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en aire

3.2.3.3.1. Ángulo de reposo (α°)

El ángulo de reposo es una medida empírica que cuantifica la resistencia de un producto en polvo a fluir. En concreto, es el ángulo formado entre la pendiente de la montaña del producto que se forma al dejarlo caer y la superficie horizontal sobre la que cae (**Figura 2**). Está estrechamente relacionado con factores como la composición, el tamaño y la forma de las partículas y el tiempo de almacenamiento (Cerezal et al., 2011).

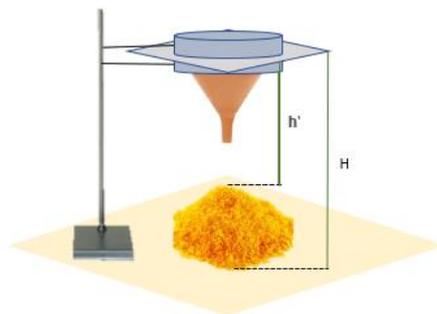


Figura 2. Montaje para la medición del ángulo de reposo.

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

Donde:

h: altura del cono formada (cm) (diferencia entre H y h, Fig. 2).

d: promedio del diámetro de la base del cono (cm).

Para su determinación, se utilizó un embudo de 1,85 cm de diámetro en la boca inferior, sujetado con el vástago a 5 cm de altura sobre el papel donde reposará el producto. Sobre el embudo se colocó una placa de plástico con un cilindro de metacrilato de igual diámetro que la boca superior del embudo. En primer lugar, se midió la altura desde la placa de plástico hasta la superficie del papel (H), mediante un pie de rey. Dentro del cilindro se distribuyó uniformemente 15 g de producto en polvo. El polvo se dejó caer retirando la placa a una velocidad constante durante 15 segundos. La altura del cono y el diámetro de su base (media de 6 medidas) se midieron con un pie de rey. Este procedimiento, realizado por triplicado, permitió calcular el ángulo de reposo (**Ecuación 3**).

3.2.3.3.2. Densidad real, densidad aparente, porosidad e índices de Carr y Hausner

Densidad real

Para el cálculo de la densidad real (ρ) se empleó la **Ecuación 4** y se tuvo en cuenta la composición de la torta liofilizada mostrada en la **Tabla 2**. Para obtener los datos composicionales mostrados en la Tabla 2 se partió de la composición del coproducto utilizado como materia prima (Ustero, 2021) y de la humedad de las muestras liofilizadas. En las muestras con GA añadida, ésta se contabilizó como carbohidratos. Como valores de densidad de los componentes mayoritarios se consideraron los que se muestran en la **Tabla 3** (Choi y Okos, 1986) a 20 °C.

$$\rho = 1/\sum\left(\frac{X_i}{\rho_i}\right) \quad (4)$$

Donde:

X_i : fracción másica del componente i.

ρ_i : densidad real del componente i.

Tabla 2. Composición nutricional del coproducto del zumo de naranja (g/100g coproducto) sin GA (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.

Constituyente	CoZ45	CoZ25	CoZ
Agua	1,77	3,50	3,23
Carbohidratos (fibra incluida)	96,12	90,13	86,95
Proteínas	1,31	3,24	4,45
Lípidos	0,08	0,20	0,27
Cenizas	1,51	3,74	5,10

Tabla 3. Densidad de los macrocomponentes puros del coproducto (g/cm³), a diferentes temperaturas

°C	Agua	Proteínas	Grasa	Carbohidratos	Ceniza	Error	E. est. (%)
20	0,9976	1,2894	0,9164	1,4246	1,7434	3,0227	0,28
30	0,9952	1,2722	0,9135	1,4133	1,7312	24,5498	2,29
40	0,9912	1,2584	0,9067	1,3992	1,7198	22,9114	2,14
50	0,9868	1,2462	0,9027	1,3864	1,7047	26,4704	2,48

Densidad aparente (ρ)

La densidad aparente se obtuvo tanto del polvo vertido como compactado. En el primer caso, se dejó caer muestra en un tubo graduado de 15 ml, previamente pesado, hasta 10 ml (Vv), con ayuda de un embudo. Se volvió a pesar el tubo junto con la muestra, cuidadosamente para evitar compactaciones durante la manipulación de ésta. La relación masa polvo/volumen proporciona la densidad aparente del polvo vertido.

A continuación, se compactó el polvo haciendo vibrar el tubo graduado con la muestra mediante un vortex (Advanced Vortex Mixer, ZX3, VELP® SCIENTIFICA, Italia) a 1200 rpm durante 10 s y se anotó el volumen ocupado por la muestra compactada (Vc). La nueva relación masa polvo/volumen proporciona la densidad aparente del polvo compactado.

Tanto la densidad real como aparente se expresaron en g/cm^3 .

Porosidad (ϵ)

La porosidad cuantifica el volumen de aire que hay en un volumen total de muestra. Se ha determinado tanto para el polvo vertido como compactado, siguiendo la **Ecuación 5** y la **Ecuación 6**.

$$\epsilon v = \frac{\rho - \rho v}{\rho} * 100 \quad (5)$$

$$\epsilon c = \frac{\rho - \rho v}{\rho} * 100 \quad (6)$$

Índices de Carr y Hausner

Los índices de Hausner (IH) y Carr (IC) se determinaron mediante la **Ecuación 7** y la **Ecuación 8**.

$$IH = \frac{\rho c}{\rho v} \quad (7)$$

$$IC (\%) = \frac{\rho c - \rho v}{\rho c} \quad (8)$$

En las ecuaciones (5) a (8):

ρ : densidad real de la muestra (g/cm^3)

ρv : densidad aparente del polvo vertido (g/cm^3)

ρc : densidad aparente del polvo compactado (g/cm^3)

3.2.3.4. Propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en agua

3.2.3.4.1. Solubilidad (SD)

Para el cálculo de la solubilidad se determinó en primer lugar el contenido en sólidos solubles (**SS**) mediante el procedimiento descrito por (Córdoba, 2008) esquematizado en la **Figura 3**. En un tubo graduado de centrifuga de 15 ml se introdujo 1 g de polvo y 9 ml (Mw1) de agua. Se utilizó un agitador Vortex (Advanced Vortex Mixer, ZX3, VELP® SCIENTIFICA, Italia) durante 30 segundos para disolver el polvo. Posteriormente, al cabo de 24 h de reposo, tiempo necesario para propiciar el paso de la fibra soluble a la fase acuosa, se procedió a centrifugar la muestra a 12.000 rpm (Gyrozen 1236r) durante 30 min a 20°C. Tras la centrifugación se decantó el sobrenadante (Msn1) en un crisol y se puso a secar en estufa a 60°C durante 48 h y posteriormente a vacío a 60°C hasta peso constante (Mss1). Al precipitado sobrante tras la decantación se le añadieron 8 ml de agua (Mw2), se mezcló con el Vortex y se dejó en reposo 24h. Pasado este tiempo se volvió a centrifugar, se puso a secar el sobrenadante (Msn2) y se rehidrató el precipitado con 8 ml de agua (Mw3) dejándolo 24 en reposo y repitiendo la etapa una vez más. Al final del proceso se obtuvieron tres pesos distintos de sólidos solubles (Mss1, Mss2 y Mss3), cuya suma es la masa de sólidos solubles totales.

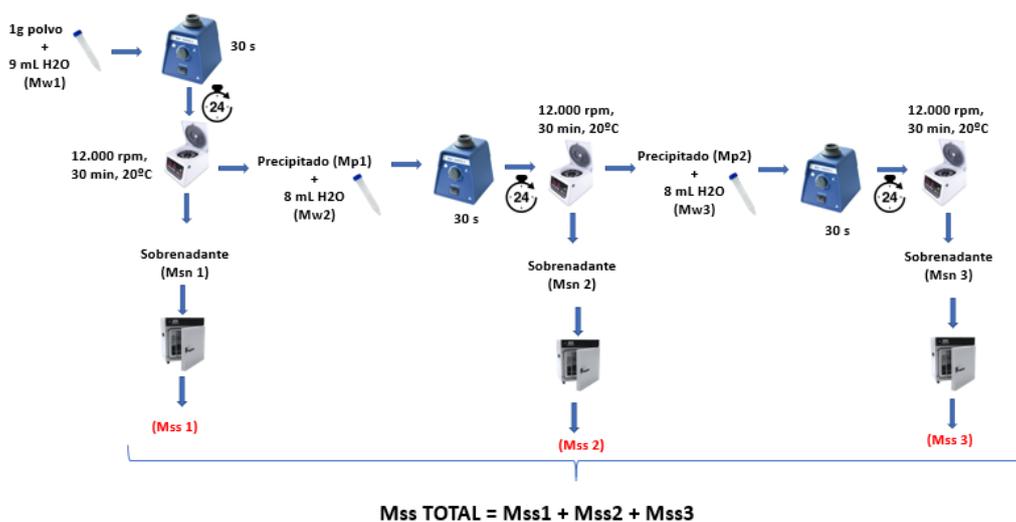


Figura 3. Procedimiento para la determinación de los sólidos solubles

Según el procedimiento descrito por Mimouni et al. (2009), la solubilidad es la relación entre los sólidos solubles y los sólidos totales (**ST**), mostrada esta relación en la **Ecuación 9**. Los sólidos totales se determinaron por diferencia de peso entre el peso del polvo y su humedad (apartado 3.2.3.1).

$$SD = \frac{SS}{ST} * 100 \quad (9)$$

3.2.3.4.2. Humectabilidad

La humectabilidad o mojabilidad es la capacidad de un polvo para ser penetrado por un líquido debido a las fuerzas capilares (Hogekamp y Schubert, 2003). Para su determinación, se empleó el método descrito por la norma UNE-34-849-86. Los materiales necesarios fueron un vaso de precipitados, una placa rígida y un par de cilindros que sostenían la placa rígida, a su vez sostenidos por una abrazadera a un pie, como se muestra en la **Figura 4**.



Figura 4. Montaje para la determinación de la humectabilidad

En primer lugar, se homogeneizó la muestra y se pesaron 10 g de esta. Por otro lado, en un vaso de precipitados de 500 ml se pusieron 250 g de agua a 25 °C. A continuación, se colocó el vaso con agua en la misma dirección del cilindro. Se transfirieron los 10 g a la placa y se repartieron por toda ella mediante una espátula. Se puso en marcha el cronómetro y pasado un minuto se deslizó la placa progresivamente mediante un movimiento lento y suave durante 25 segundos. Por último, se retiró el vaso y se dejó en reposo. En el momento en el que se mojaron todas las partículas se paró el cronómetro y se anotó el tiempo en segundos (con 1 segundo de precisión). El resultado de la mojabilidad se expresó como el tiempo de mojado en segundos. Este tiempo está inversamente relacionado con la mojabilidad.

3.2.3.4.3. Higroscopicidad

La higroscopicidad se obtuvo a partir de la ganancia de peso de una muestra después de mantenerla durante 1 hora y 30 minutos en el interior de un desecador en presencia de una disolución saturada de NaCl, cuya a_w es de 0,75 a 25°C. Para ello se empleó una placa Petri de vidrio de 3 cm de diámetro. Esta ganancia de peso, respecto al peso inicial de la muestra referido a base seca y expresado en tanto por cien, es la higroscopicidad.

3.2.3.4.4. Dispersabilidad

La dispersabilidad es la capacidad del polvo para humedecerse sin formación de grumos secos en el agua. Se determinó por el método descrito por Haugaard et al., (1978) y Pisecky (1985), mezclando 6,5 g de polvo con 50 g de H₂O a 50°C en un vaso de precipitados. El polvo

reconstituido fue entonces vertido a un tamiz (Cisa) de 200 μm . La materia seca de la disolución tamizada se estimó midiendo su humedad hasta peso constante en estufa a 60°C y a vacío (Vaciotem-T J.P Selecta). A continuación, mediante la **Ecuación 10** se calculó la dispersabilidad, expresada como gramos de sólidos secos que pasan el tamiz/ gramos de sólidos secos en la muestra.

$$DISPERSABILIDAD = \frac{msr}{a*MS} * 100 \quad (10)$$

Donde:

a (g): cantidad de coproducto en polvo ($\approx 6,5$ g)

msr (g): cantidad de materia seca del polvo reconstituido y tamizado

MS : materia seca del coproducto en polvo (g ss/g coproducto) = (1 - humedad del coproducto)

3.2.3.5. Otras propiedades tecnofuncionales

3.2.3.5.1. Capacidad retención de agua (CRA)

La capacidad de retención de agua se define como la capacidad de una muestra para retener agua tras ser sometida a una fuerza externa como la centrífuga (Martínez et al., 2017). Para su determinación, se pesaron 0,5 gramos de muestra en un tubo cónico graduado de 15 ml y se añadieron 4,5 ml de agua destilada. El tubo se dejó en reposo 18 h a 25 °C. Transcurrido ese tiempo, se centrifugó durante 25 minutos a 4164 rpm (Gyrozen 1236r) y a una temperatura de 20°C. Se eliminó el sobrenadante y se secó 1 g del precipitado en estufa hasta alcanzar el peso constante (R). La diferencia de pesos es el agua retenida (W, g).

La CRA se calculó en base seca siguiendo **Ecuación 11**. El resultado obtenido se expresó en gramos de agua retenida por gramo de residuo seco.

$$CRA \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{W}{R} \quad (11)$$

3.2.3.5.2. Capacidad de retención de aceite (CRO)

La capacidad de retención de aceite (CRO) se evaluó siguiendo la metodología propuesta por Garau et al. (2007). Se mezclaron 0,2 g de muestra con 1,5 g de aceite de girasol y se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se centrifugó a 3416 rpm (Gyrozen 1236r) durante 5 min a 20°C y, con la ayuda de una pipeta Pasteur, se retiró el sobrenadante y se obtuvo el peso del residuo. CRO se evaluó en base al aumento del peso de la muestra y los resultados se expresaron en gramos de aceite absorbido por gramo de muestra inicial.

3.2.3.5.3. Capacidad de hinchamiento (CH)

El poder o capacidad de hinchamiento (CH) mide la relación del volumen ocupado por la muestra hidratada en exceso de agua, en un determinado tiempo (Raghavedra et al., 2004).

Para su determinación se preparó una disolución de 0,5 g de polvo en 10 ml de agua. Se agitó en el vaso de precipitados mediante un agitador magnético (Multi-Channel Stirrer MS-51M) a 5000 rpm durante 1 minuto para obtener una muestra homogénea. A continuación, se tomaron 4 ml de la muestra y se colocaron en una probeta graduada de 10 ml. La muestra se dejó hidratar durante 18h a 24°C. Después de este tiempo se midió el volumen final alcanzado por el polvo. El poder de hinchamiento se calculó siguiendo la **Ecuación 12**. El resultado se expresó en ml de volumen aumentado por gramo de muestra inicial.

$$CH = \frac{\text{Volumen ocupado por la muestra (ml)}}{\text{Peso inicial de la muestra (g)}} \quad (12)$$

3.2.3.5.4. Actividad emulsionante (AE)

Para su determinación se empleó el método descrito por Yasumatsu et al., (1972) modificado. Se preparó una disolución del polvo en agua al 10% (m/v) y se mantuvo en un agitador magnético (Multi-Channel Stirrer MS-51M) a 200 rpm durante 5 min. A continuación, se mezclaron 7 ml de dicha disolución con 7 ml de aceite de girasol. Para conseguir la emulsión, la mezcla se pasó por el Ultra-turrax (Velp Scientifica ZX3) a 10.000 rpm durante 1 minuto. La emulsión, se introdujo en un tubo de centrifuga graduado de 15 ml y se centrifugó a 10.000 rpm (Gyrozen 1236r) a 20°C durante 5 minutos. Tras centrifugar, se midió el volumen de la emulsión mediante un pie de rey en 3 puntos distintos (en el centro y en los dos extremos de la elipse formada). La AE se calculó según la **Ecuación 13**.

$$AE (\%) = \frac{VE}{V} * 100 \quad (13)$$

Donde:

VE: Volumen de la emulsión (ml)

V: Volumen total del tubo (ml)

3.2.3.5.5. Estabilidad emulsionante (EE)

Del mismo modo que la AE, se determinó la estabilidad emulsionante (EE), siguiendo el método modificado de Yasumatsu et al., (1972). La única diferencia es que, para determinar la estabilidad de las emulsiones, tras conseguir las emulsiones en el Ultra-turrax (Velp Scientifica ZX3) e introducirlas en el tubo graduado de centrifuga, las muestras fueron calentadas a 80 °C durante 30 min y enfriadas durante 15 min en agua corriente en el mismo tubo de centrifuga. Posteriormente se centrifugó en las mismas condiciones. La medida de la emulsión se realizó de

la misma manera descrita en el apartado 3.2.3.5.4. La EE se calculó del mismo modo que la AE, siguiendo la **Ecuación 13**.

4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico de los resultados se realizó con el programa Statgraphics (versión Centurion XVIII, StatPoint Technologies, Inc.). Se realizaron análisis de la varianza (ANOVA simple) con objeto de determinar, para cada propiedad analizada, las diferencias estadísticamente significativas entre las 3 muestras estudiadas (se analizaron tres repeticiones para cada muestra), con un nivel de confianza del 95% ($p\text{-valor} < 0,05$).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los coproductos del zumo de naranja sin y con diferentes proporciones de GA añadida (CoZ, CoZ25 y CoZ45) se analizaron en cuanto a su contenido de agua y actividad del agua (**Tabla 4**).

Tabla 4. Contenido de agua (x_w , g agua/100 g muestra) y actividad del agua (a_w) de los coproductos del zumo de naranja sin GA (CoZ) y con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y 0.45 g GA/g ss (CoZ45) añadida.

<i>Propiedad/Muestra</i>	CoZ45	CoZ25	CoZ
x_w	1,77±0,12 ^(a)	3,50±0,08 ^(b)	3,2±0,2 ^(b)
a_w	0,121±0,009 ^(a)	0,1953±0,0017 ^(b)	0,196±0,002 ^(b)

Resultados expresados como ($\bar{x} \pm \sigma^{a,b,c}$). Letras diferentes, por filas, indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0.05$).

Tras la liofilización se consiguió un producto en polvo con unos valores de x_w y a_w del orden de los sugeridos por otros autores para alimentos liofilizados (Puchades, 2020; Guevara-Pérez et al., 1998). Se puede observar que todos los valores de actividad del agua se encuentran por debajo de 0,3, lo que garantiza la seguridad del producto desde el punto de vista microbiológico además de considerarse un producto de larga vida útil (Cardona, 2019). Se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en ambas propiedades entre la formulación que contiene mayor cantidad de goma arábica y las otras dos muestras (CoZ25 y CoZ), las que no presentan diferencias significativas entre ellas ($p > 0,05$). En otros estudios, también se ha descrito una disminución de la humedad del producto liofilizado al incorporarle GA aproximadamente en la misma proporción que a la muestra CoZ45, lo que podría estar relacionado con un aumento significativo del agua congelable de la muestra en este caso (Mosquera, 2010).

La **Figura 5** muestra la distribución del tamaño de partícula de los tres coproductos en polvo estudiados, obtenida a partir del peso de muestra retenido en cada tamiz respecto del total. Ésta es una de las propiedades más importantes de los productos en polvo y está directamente relacionada con el comportamiento del material y/o las propiedades físicas del producto (Ortega Rivas et al., 2006).

Como puede observarse en la **Figura 5**, la mayor parte del polvo obtenido en los 3 casos presentó un tamaño menor de 500 μm . Como las propiedades del polvo dependen en gran medida de su tamaño, se quiso reducir la amplitud de tamaños de las muestras sin variar la composición del polvo. Para ello se pensó en prescindir de los polvos de más de 500 μm . Por esta razón, tras determinar los °Brix de las muestras retenidas en cada tamiz y ver que en todas ellas la composición era similar en azúcares, se decidió mezclar el producto de todos los tamices excepto el de 800 y 500 μm . Se rechazaron estos tamaños de partícula ya que la cantidad fue despreciable y, de este modo, se homogeneizó la distribución de tamaños del polvo. Por lo tanto, los análisis de todas las propiedades que se describen más adelante se realizaron a los polvos con un tamaño de partícula $< 500 \mu\text{m}$.

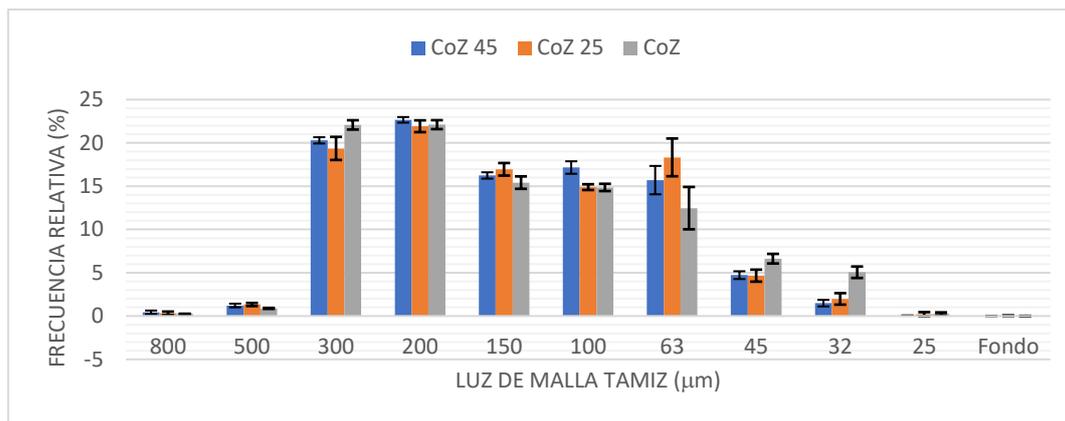


Figura 5. Distribución del tamaño de partícula según el peso de muestra retenido en cada tamiz (frecuencia relativa, %) para cada uno de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45).

En la **Tabla 5** se puede observar el tamaño medio de partícula, la moda y la mediana obtenidas a partir de las distribuciones de tamaño de partícula de cada muestra. El ANOVA realizado no mostró diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las muestras (CoZ45, CoZ25 y CoZ). La distribución del tamaño de partícula puede ser una medida de la resistencia de la torta liofilizada a la trituración (Rajadel, 2018). En este sentido, los resultados de este trabajo permiten afirmar que la presencia de GA en las muestras no confiere mayor resistencia mecánica a las mismas, lo cual puede estar relacionado con el ya de por sí alto contenido en fibra que presenta el coproducto.

Tabla 5. Tamaño medio de partícula (μm), moda (μm) y mediana (μm) de las distribuciones obtenidas para los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)

Propiedad/Muestra	CoZ45	CoZ25	CoZ
tamaño medio de partícula	409±9 ^(a)	396±25 ^(a)	419±16 ^(a)
moda	22,7±0,3 ^(a)	21,9±0,7 ^(a)	22,2±0,6 ^(a)
mediana	195±4 ^(a)	191±8 ^(a)	194±4 ^(a)

Resultados expresados como ($\bar{x} \pm \sigma^{a,b,c}$). Letras diferentes, por filas, indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0.05$).

El comportamiento al flujo en aire de un producto en polvo está relacionado con el volumen de aire que queda entre las partículas, lo que depende de su nivel de compactación. Una propiedad importante en este sentido es el ángulo de reposo, que es una medida empírica de la fluidez relativa de sólidos particulados. Además, las densidades aparentes del polvo vertido y compactado y sus porosidades, así como los índices de Carr y Hausner informan en este sentido. Todos estos resultados se muestran en la **Tabla 6**. Esta tabla presenta, además, la densidad real que tuvo que ser calculada para obtener la porosidad.

Tabla 6. Valores medios de ángulo de reposo (α°), densidad real (ρ), aparente del polvo vertido y compactado (ρv y ρc), porosidad del polvo vertido y compactado (εv , εc), índice de Hausner (IH) e índice de Carr (IC) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)

Propiedad/Muestra	CoZ45	CoZ25	CoZ
α°	36,2±0,9 ^(a)	37,61±0,06 ^(a)	41,9±0,7 ^(b)
ρ (g/cm ³)	(140426±4) *10 ⁻⁵ ^(b)	(13956±1) *10 ⁻⁴ ^(a)	(14096±1) *10 ⁻⁴ ^(c)
ρv (g/cm ³)	1,0772±0,0015 ^(c)	1,047±0,003 ^(b)	0,982±0,003 ^(a)
ρc (g/cm ³)	1,255±0,014 ^(b)	1,282±0,016 ^(b)	1,213±0,018 ^(a)
εv (%)	23,29±0,11 ^(a)	24,99±0,22 ^(b)	30,3±0,2 ^(c)
εc (%)	11±1 ^(a)	8,1±1,1 ^(a)	14±1 ^(b)
IH	1,165±0,011 ^(a)	1,225±0,019 ^(b)	1,23±0,02 ^(b)
IC (%)	14,2±0,8 ^(a)	18,3±1,2 ^(b)	19,0±1,4 ^(b)

Resultados expresados como ($\bar{x} \pm \sigma^{a,b,c}$). Letras diferentes, por filas, indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0.05$).

El ángulo de reposo está significativamente influenciado por factores como el tamaño de partículas, tiempo de almacenamiento, entre otros (Kamath, 1994). Se observaron diferencias significativas entre el CoZ y las otras dos muestras (CoZ y CoZ25, que no mostraron diferencias entre ellas). Hay diferentes clasificaciones que relacionan el ángulo de reposo con la fluidez de los polvos. Cuando $\alpha < 35^\circ$ se considera como material que fluye libremente, entre 35 a 45° cohesivo, de 45 a 55° bastante cohesivo y si $\alpha > 55^\circ$, muy cohesivo según Barbosa et al. (2005). Otra clasificación utilizada por Alavi y Caussat (2005) considera fluidez alta para $25^\circ < \alpha < 30^\circ$, fluidez media para $30^\circ < \alpha < 38^\circ$ y fluidez baja para $38^\circ < \alpha < 45^\circ$. Para las formulaciones estudiadas, el ángulo de reposo de CoZ fue significativamente mayor que el de CoZ25 y CoZ45 ($p < 0.05$) considerándose los tres productos cohesivos según Barbosa et al. (2005) y con fluidez media las muestras CoZ45 y CoZ25 y baja la muestra CoZ según Alavi y Causat (2005). Parece haber una tendencia que, al aumentar la cantidad de GA, disminuye el ángulo de reposo y, por tanto, aumenta la fluidez del producto. Esto resulta favorable para el manejo del producto en polvo, pero sería menos deseable si se pretendiera su compactación para la formación de comprimidos, por ejemplo.

Se han obtenido diferencias significativas en la densidad real del producto, lo que se justifica por la diferente composición en carbohidratos de las muestras y la menor humedad de CoZ45. En cuanto a la densidad aparente del polvo vertido y compactado también se observan diferencias significativas. La densidad aparente tiene en cuenta el volumen de aire comprendido entre las partículas del liofilizado. Por otra parte, la densidad aparente y la porosidad son propiedades inversamente proporcionales (a mayor volumen de aire comprendido entre las partículas menor densidad aparente y viceversa). El CoZ tiene una densidad aparente del producto vertido menor, aumentando para el CoZ25 y aún más para el CoZ45 ($p < 0.05$), variando la porosidad del polvo vertido en sentido inverso. Respecto a la densidad aparente y porosidad del polvo compactado existen diferencias significativas entre el CoZ y las otras dos muestras (CoZ25 y CoZ45) ($p < 0.05$).

El índice de Carr o índice de compresibilidad se relaciona con la resistencia y estabilidad de los enlaces entre las partículas del polvo y el de Hausner con una medida de la fricción entre partículas (Shah et al., 2008). Ambas determinaciones están relacionadas con la movilidad de las partículas y su capacidad de compactación ante la aplicación de una fuerza. El valor de los índices disminuye en presencia de GA, tanto más cuanto mayor es su concentración. No obstante, las diferencias sólo fueron significativas en el caso de CoZ45 ($p < 0.05$), con valores menores de IH e IC respecto a CoZ25 y CoZ. Como los valores mayores de estos índices se relacionan con peores propiedades de flujo (Shah et al., 2008), los resultados obtenidos coinciden con la evolución del ángulo de reposo comentada anteriormente. En este caso, según Acosta Hernández (2020) CoZ45 se clasificaría como un polvo de buena fluidez teniendo en cuenta el valor de IH o de flujo excelente según IC. En cambio, el CoZ25 y CoZ presentan una fluidez pobre y el flujo regular.

Las propiedades relacionadas con el comportamiento de flujo en agua se recogen en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Valores medios de solubilidad (%), humectabilidad (s), dispersabilidad (g ss atraviesa tamiz/g ss muestra) e higroscopicidad (g) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)

Propiedad/Muestra	CoZ45	CoZ25	CoZ
Solubilidad	70,9±0,6 ^(c)	66±1 ^(b)	55±2 ^(a)
Humectabilidad	454±77 ^(b)	302±29 ^(a)	1037±50 ^(c)
Dispersabilidad	39±7 ^(b)	26±3 ^(a) ^(b)	14±5 ^(a)
Higroscopicidad	2,58±0,05 ^(a)	2,5±0,2 ^(a)	3,7±0,3 ^(b)

Resultados expresados como ($\bar{x} \pm \sigma^{a,b,c}$). Letras diferentes, por filas, indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0.05$).

El grado de instantaneidad de un producto en polvo depende de ciertas propiedades físicas, entre ellas la humectabilidad, la dispersabilidad y la solubilidad (Sapper, 2015). La solubilidad es la velocidad y grado en que los componentes de las partículas de polvo se disuelven en el agua, en tanto que la dispersabilidad es la facilidad con la que los polvos se distribuyen como partículas individuales en la fase líquida (Shittu y Lawal, 2007). Se observaron diferencias significativas en ambas propiedades, siendo el orden para ambas $CoZ45 > CoZ25 > CoZ$. Se puede ver que a mayor dispersabilidad también aumenta la solubilidad y viceversa. Como referencia, se puede citar que la dispersabilidad de un café instantáneo se sitúa cercana al 100% (Jaya y Das, 2001). En este sentido, aunque GA aumente la dispersabilidad de este producto, no la acerca a estos valores. La capacidad de un polvo para ser penetrado por un líquido debido a las fuerzas capilares se denomina humectabilidad (Hogekamp y Schubert, 2003). El CoZ presenta un mayor tiempo de mojado, es decir una menor humectabilidad respecto a CoZ25 y CoZ45 (que no muestran diferencias significativas entre ellas, $p > 0.05$). Todos estos resultados indican como la GA mejora la instantaneidad de este producto en polvo.

La higroscopicidad se define como la habilidad de un material de absorber la humedad en un ambiente de alta humedad relativa. Generalmente, un polvo con baja higroscopicidad, bajo contenido en agua y alta solubilidad, se considera un buen producto en polvo (Bhusari et al., 2014). La muestra con mayor higroscopicidad es la del CoZ ($p < 0.05$), por lo que la presencia de GA también disminuye la higroscopicidad, aunque entre CoZ25 y CoZ45 no se observaron

diferencias significativas ($p > 0.05$). En este sentido, Gabas et al. (2007) describen que la adición de algunos solutos provoca una disminución de la higroscopicidad de los productos en polvo, proporcionándoles mayor estabilidad, disminuyendo los fenómenos de pegajosidad y apelmazamiento.

Las propiedades tecnofuncionales medidas se recogen en la **Tabla 8**. Los resultados de estas propiedades fueron similares a los publicados por Martínez-Las Heras et al. (2017), donde se analizó la fibra de naranja.

Tabla 8. Valores medios de capacidad de retención de agua (**CRW**), capacidad de retención de aceite (**CRO**), actividad emulsionante (**AE**) y estabilidad emulsionante (**EE**) de los coproductos en polvo sin GA (CoZ), con 0.25 g GA/g ss (CoZ25) y con 0.45 g GA/g ss (CoZ45)

Propiedad/Muestra	CoZ45	CoZ25	CoZ
CRW (%)	7,1±0,4 ^(a)	7,7±0,9 ^(a)	8,7±1,3 ^(a)
CRO (%)	2,37±0,19 ^(a)	2,52±0,15 ^(a)	2,91±0,11 ^(b)
AE (%)	5,5±0,9 ^(a)	6,1±1,4 ^(a)	5,3±0,9 ^(a)
EE (%)	3,4±0,2 ^(a)	4,2±0,2 ^(a)	5,4±0,6 ^(b)

Resultados expresados como ($\bar{x} \pm \sigma^{a,b,c}$). Letras diferentes, por filas, indican diferencias significativas entre las muestras ($p < 0.05$).

No se observaron diferencias significativas en cuanto a la capacidad de retener agua ni a la actividad emulsionante de las tres muestras ($p > 0.05$). En cuanto a la capacidad de retención de aceite y estabilidad emulsionante sí se han observado diferencias significativas ($p < 0.05$) entre la muestra de CoZ y las dos muestras con GA (CoZ25 y CoZ45, $p > 0.05$). Parece ser que la goma arábica vuelve al producto menos apolar y afín al aceite. Por su parte, ninguna de las muestras mostró poder de hinchamiento.

6. CONCLUSIÓN

Los resultados de este trabajo indican que el coproducto del zumo de naranja en polvo presenta ciertas dificultades tanto de flujo en aire como para su rehidratación. Sin embargo, la incorporación de goma arábica mejora su flotabilidad, disminuye la higroscopicidad y favorece la instantaneidad. En este sentido, parece que es suficiente a la menor de las concentraciones estudiadas. No obstante, la goma resulta algo menos adecuada para un uso en formulaciones grasas.

7. BIBLIOGRAFÍA

Acosta Hernández, J. C. (2020). Estudio de las propiedades de flujo de sólidos pulverulentos y granulados empleados en la elaboración de formas farmacéuticas sólidas de administración oral.

AGUAYO. T., (2018). *¿Qué son las propiedades tecnofuncionales?* <<https://slideplayer.es/slide/13916809>> [Consulta: 21 de junio de 2018]

Agudelo, C., Igual, M., Camacho, M. M., & Martínez-Navarrete, N. (2017). Effect of process technology on the nutritional, functional, and physical quality of grapefruit powder. *Food Science and Technology International*, 23(1), 61-74.

Alavi, S., & Caussat, B. (2005). Experimental study on fluidization of micronic powders. *Powder technology*, 157(1-3), 114-120.

Allison, S. D., dC Molina, M., & Anchordoquy, T. J. (2000). Stabilization of lipid/DNA complexes during the freezing step of the lyophilization process: the particle isolation hypothesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, 1468(1-2), 127-138.

Barbosa-Canovas, G., OrtegaSRivas, E., & Juliano, P. (2005). Food powders. Physical properties, processing, and functionality. x New York.

Bhusari, S. N., Muzaffar, K., & Kumar, P. (2014). Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder technology*, 266, 354-364.

Cardona Serrate, F. (2019). Actividad del agua en alimentos: concepto, medida y aplicaciones.

CASP, A Y ABRIL, J., (1999). Procesos de conservación de alimentos.

Cerezal Mezquita, P., Urtuvia Gatica, V., Ramírez Quintanilla, V., & Arcos Zavala, R. (2011). Desarrollo de producto sobre la base de harinas de cereales y leguminosa para niños celíacos entre 6 y 24 meses; II: Propiedades de las mezclas. *Nutrición hospitalaria*, 26(1), 161-169.

Choi, Y., & Okos, M. R. (1986). Thermal properties of liquid foods.

Córdoba Sequeira, A. (2008). *Caracterización de propiedades relacionadas con la textura de suspensiones de fibras alimentarias* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

Dugmore, T. I., Clark, J. H., Bustamante, J., Houghton, J. A., & Matharu, A. S. (2017). Valorisation of biowastes for the production of green materials using chemical methods. *Chemistry and Chemical Technologies in Waste Valorization*, 73-121.

FRESHPLAZA., (2020). El 80% de las naranjas producidas en el mundo se usan para elaborar jugos y extractos. <<https://www.freshplaza.es/article/9256622/el-80-de-las-naranjas-producidas-en-el-mundo-se-usan-para-elaborar-jugos-y-extractos/>>. [Consulta: 13 de junio de 2021].

Gabas, A. L., Telis, V. R. N., Sobral, P. J. A., & Telis-Romero, J. (2007). Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82(2), 246-252.

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.

GARCÍA J. A., (2019). *El sector de los cítricos en España*. <https://www.mercasa.es/media/publicaciones/235/1501000422_El_sector_de_los_citricos_en_Espana.pdf>. [Consulta: 13 de junio de 2021].

GLOBAL ALIMENTARIA., (2019). *El significado y la importancia de lo "natural" en el consumidor*. < <https://www.globalalimentaria.com/blog/el-significado-y-la-importancia-de-lo-natural-para-el-consumidor>> [Consulta: 15 de junio de 2021].

Grajales-Agudelo, L. M., Cardona-Perdomo, W. A., & Orrego-Alzate, C. E. (2005). Liofilización de carambola (*Averrhoa carambola* L.) osmodeshidratada. *Ingeniería y competitividad*, 7(2), 19-26.

Guevara, A., Rojas, T., & Araujo, J. (1998). Obtención de fresa (*fragaria chiloensis*) deshidratada por atomización y liofilización. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 217-230.

Haugaard, I. S., Krag, J., Pisecky, J., & Westergaard, V. (1978). Analytical methods for dry milk powders. *Niro Atomizer, Denmark*.

Herrera, D. (2002). Plantas cítricas en el tratamiento de enfermedades vasculares. *Rev Cubana Angiol y Cir Vasc*, 3(2), 39-46.

Hogekamp, S., & Schubert, H. (2003). Rehydration of food powders. *Food Science and Technology International*, 9(3), 223-235.

Kamath, S., Puri, V. M., & Manbeck, H. B. (1994). Flow property measurement using the Jenike cell for wheat flour at various moisture contents and consolidation times. *Powder technology*, 81(3), 293-297.

Londoño Londoño, J., Sierra, J., Pássaro Carvalho, C. P., Restrepo Duque, A. M., & Álvarez, R. (2012). Aprovechamiento de los subproductos cítricos. Corporación Universitaria Lasallista.

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.

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(7), 1958-1965.

Moreira, T., Gutiérrez, A., & Delgado, H. (1994). Aspectos físicos relacionados con los aditivos en el proceso de liofilización. Papel relevante de los carbohidratos. *Biotecnología aplicada*, 11(2), 113-7.10.

Mosquera 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* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

Ortega-Rivas, E., Juliano, P., & Yan, H. (2006). Food powders: physical properties, processing, and functionality.

Pacheco, M. T., Moreno, F. J., & Villamiel, M. (2019). Chemical and physicochemical characterization of orange by-products derived from industry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99(2), 868-876.

Pasquel, A. (2001). Gomas: una aproximación a la industria de alimentos. *Revista Amazónica de investigación alimentaria*, 1(1), 1-8.

Peñalver Cabañas, B. (2018). *Influencia del contenido en agua del puré de naranja en las propiedades del polvo obtenido por liofilización* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

Pisecky, J. (1985). Standards, specifications and test methods for dry milk products: Concentration and drying of foods.

Puchades Torres, M. (2020). *Propiedades físicas del coproducto del zumo de naranja liofilizado y su uso para alimentación humana* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

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. *European Food Research and Technology*, 218(6), 563-567.

Rajadel Lambistos, C. (2018). *Valoración del impacto de diferentes biopolímeros estabilizantes en las propiedades de la naranja en polvo* (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).

REDAGRÍCOLA CHILE., (2020). *El 80% de las naranjas que se producen en el mundo se usan para la elaboración de jugos y extractos*. <<https://www.redagricola.com/cl/el-80-de-las-naranjas->

que-se-producen-en-el-mundo-se-usan-para-la-elaboracion-de-jugos-y-extractos/>. [Consulta: 13 de junio de 2021]

Roos, Y. (1995). Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal of Food Engineering*, 24(3), 339-360.

Sapper, M. I. (2015). Medida de las propiedades físicas de productos de fruta en polvo.

Shah, R. B., Tawakkul, M. A., & Khan, M. A. (2008). Comparative evaluation of flow for pharmaceutical powders and granules. *Aaps Pharmscitech*, 9(1), 250-258.

Shittu, T. A., & Lawal, M. O. (2007). Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. *Food Chemistry*, 100(1), 91-98.

Silva-Espinoza, M. A., del Mar Camacho, M., & Martínez-Navarrete, N. (2020). Use of different biopolymers as carriers for purposes of obtaining a freeze-dried orange snack. *LWT*, 127, 109415.

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.