

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS



**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y DE LA
TEMPERATURA DE SECADO EN LA CALIDAD DE
UN PRODUCTO DE NARANJA LIOFILIZADO.
PROPUESTA DE UN MODELO MECANÍSTICO PARA
LA MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DEL
PROCESO.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

MC. Mariana Aziyadé Uscanga Ramos

Dirigida Por:

**Dra. Nuria Martínez Navarrete
Dr. Marco Antonio Salgado Cervantes
Dr. Miguel Ángel García Alvarado**

Valencia, Diciembre 2021



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y DE LA TEMPERATURA DE
SECADO EN LA CALIDAD DE UN PRODUCTO DE NARANJA
LIOFILIZADO. PROPUESTA DE UN MODELO MECANÍSTICO PARA
LA MODELIZACIÓN DE LA CINÉTICA DEL PROCESO**

TESIS

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Alimentos

Presenta:

M. C. Mariana Aziyadé Uscanga Ramos

Asesores:

Dr. Marco Antonio Salgado Cervantes

Dra. Nuria Martínez Navarrete

Dr. Miguel Ángel García Alvarado

H. VERACRUZ, VER.

2021

“El esfuerzo y trabajo duro construyen el puente que conecta tus sueños con la realidad” Daisaku Ikeda

¡A mi hija Dannia, mi motor, mi fuerza, mi luz!

Agradecimientos

A mi hija Dannia, porque desde que eras solo un pensamiento, fuiste y serás por siempre mi mayor motivación para superarme en todo los aspectos.

A mi esposo Uriel, gracias por tu sostén, tu paciencia, por creer en mí, por motivarme cuando mis ánimos han flaqueado, pero sobre todo gracias por amarme tanto.

A mis padres Blanca y Rafael, por los todos los cimientos establecidos en mí, que el día de hoy edifican a la mujer en la que me he convertido, gracias por motivarme a ir en busca de este sueño y por tener la confianza de que lo conseguiría, este logro también es de ustedes, gracias, gracias, infinitas gracias...

A mi directora Dra. Nuria Martínez Navarrete, gracias por acogerme como parte de su grupo de trabajo, por tener fe en mí, por su paciencia y tiempo y por compartir sus conocimientos, sin su dedicación y entrega, esta investigación no hubiera sido posible, mil gracias, mi cariño y admiración para usted.

A mi director Dr. Marco Antonio Salgado Cervantes, por el respaldo, por brindarme esta oportunidad y por impulsarme a dar este gran pasó, que se ha convertido en una de las mejores experiencias de mi vida.

A mi director Dr. Miguel Ángel Garcia Alvarado, por el tiempo dedicado y su valiosa enseñanza, que han sido de gran aportación a esta tesis.

A María del Mar Camacho Vidal, Ana Salvador, Erik Lopez Sanchez, por su contribución en diferentes áreas del trabajo, por la gran ayuda brindada y la mejor disposición.

A mis compañeros del laboratorio, Freddy, Luis, Claudia, Andrea, gracias por compartir su saber, por su compañerismo y por recibirme de la mejor manera en su laboratorio.

A todos mis familiares y amigos que fueron parte de esta maravillosa e inolvidable etapa.

A las dos universidades que me instruyeron, las cuales llevaré siempre en alto, el INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ, y la UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, por darme la oportunidad de ser parte de su alumnado, por cobijarme, por la formación adquirida, y la experiencia haber trabajado en sus instalaciones.

AI CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) por el apoyo económico sin el cual no hubieran sido posible mis estudios fuera del país.

¡Mil gracias a Todos!

Mariana Aziyadé Uscanga Ramos

CONTENIDO

CONTENIDO	5
RESUMEN	8
ABSTRACT	10
RESUM	12
1. INTRODUCCIÓN	14
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivo General	26
2.2 Objetivos Específicos	26
2.3 Estrategia Experimental	26
3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE UN PRODUCTO DE NARANJA EN LA CALIDAD DE LA TORTA LIOFILIZADA Y DE SU CORRESPONDIENTE PRODUCTO EN POLVO.	27
3.1. Justificación del estudio	28
3.2. Materiales y Métodos	29
3.2.1. Materia prima y formulación	29
3.2.2. Liofilización	30
3.2.3. Análisis composicional	30
3.2.3.1. Contenido de agua y solutos	30
3.2.3.2. Compuestos bioactivos y actividad antioxidante	31
3.2.4. Análisis de las tortas liofilizadas	33
3.2.5. Análisis del producto en polvo	34
3.2.5.1. Distribución del tamaño de partícula	34
3.2.5.2. Angulo de reposo	35
3.2.5.3. Propiedades mecánicas	36
3.2.5.4. Color	36
3.2.5.5. Porosidad e índices de Hausner y Carr	36
3.2.6. Comportamiento frente a la rehidratación	38
3.2.7. Análisis estadístico	39
3.3. Resultados y Discusión	40
3.3.1. Análisis composicional	40
3.3.1.1. Contenido de agua y solutos	40

3.3.1.2. Compuestos bioactivos y actividad antioxidante	43
3.3.2. Caracterización de la torta liofilizada	45
3.3.2.1. Densidad aparente	45
3.3.2.2. Propiedades mecánicas	46
3.3.2.3. Color	50
3.3.3. Caracterización de los productos en polvo	50
3.3.3.1. Distribución del tamaño de partícula	50
3.3.3.2. Ángulo de reposo	52
3.3.3.3. Densidad, porosidad e índices de Hausner y Carr	54
3.3.3.4. Propiedades mecánicas	55
3.3.3.5. Color	56
3.3.4. Comportamiento del polvo frente a la rehidratación	56
3.4. Conclusiones	60
4. IMPACTO DE LA TEMPERATURA DEL SECADO POR LIOFILIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES DE UN PRODUCTO LIOFILIZADO OBTENIDO A PARTIR DE ZUMO DE NARANJA	61
4.1. Justificación del estudio	62
4.2. Materiales y métodos	63
4.2.1. Materia prima y formulación	63
4.2.2. Liofilización	63
4.2.3. Análisis composicional	63
4.2.4. Análisis de las tortas	64
4.2.5. Análisis del producto en polvo	64
4.2.6. Análisis estadístico	64
4.2.7. Análisis sensorial	65
4.3. Resultados y discusión	65
4.3.1. Análisis composicional	65
4.3.2. Caracterización de la torta	67
4.3.3. Caracterización de los productos en polvo	69
4.3.4. Comportamiento del polvo frente a la rehidratación	73
4.3.5. Análisis sensorial	75
4.4. Conclusión	76
5. SOLUCIÓN ANALÍTICA DE UN MODELO MATEMÁTICO DE LIOFILIZACIÓN BASADO EN LA LEY DE DARCY: APLICACIÓN A UN PRODUCTO DE NARANJA OBTENIDO A PARTIR DE SU ZUMO.	77
5.1. Justificación del estudio	78
5.2. Material y métodos	80
5.2.1. Nomenclatura	80
5.2.2. Desarrollo del modelo	82
5.2.3. Metodología	86
5.2.3.1 Procedimiento experimental	86

5.2.3.2. Análisis adimensional	87
5.2.3.3. Solución del modelo	88
5.2.3.4. Aplicación del modelo analítico	89
5.3. Resultados	90
5.3.1. Estimación de la permeabilidad y pseudo permeabilidad	91
5.3.2. Predicción dinámica de la liofilización	95
5.4. Conclusiones	100
6. CONCLUSIÓN GENERAL Y RECOMENDACIONES	102
7. BIBLIOGRAFIA	104

RESUMEN

Existen muchos estudios que relacionan el consumo regular de frutas con importantes beneficios para la salud. Esto es debido a la gran cantidad de fibra, vitaminas y otros compuestos bioactivos presentes en ellas, los cuales pueden ser de gran ayuda en la prevención de algunas enfermedades. En los últimos años, el consumidor se ha decantado por consumir productos con alto valor nutricional y, como consecuencia del estilo de vida actual, existe una alta demanda de productos con fácil manejo para su consumo. Algunos de los principales inconvenientes de las frutas son su estacionalidad y corta vida útil, por lo que resulta interesante ofrecer productos de fruta de alto valor nutritivo y sensorial, estables y fácil manejo. La liofilización es una técnica que permiten obtener productos altamente estables microbiológicamente, debido a su bajo contenido de humedad, y con una máxima calidad sensorial, nutritiva y funcional. Sin embargo, se trata de un proceso largo y energéticamente costoso. Con base a lo anterior, el objetivo de esta tesis ha sido seleccionar las mejores condiciones de liofilización para la obtención de dos productos de naranja, uno la propia torta liofilizada y otro el polvo obtenido por trituración de la misma.

Así, la sección uno se centra en evaluar la influencia tanto del contenido de agua como de la composición en solutos de un producto naranja en algunas propiedades de la torta liofilizada y del polvo correspondiente. Las propiedades analizadas se seleccionaron teniendo en cuenta tanto la retención de los compuestos bioactivos, como la porosidad, el color y las propiedades mecánicas de la torta obtenida y del polvo conseguido tras su trituración, además de las propiedades de flujo del polvo y su comportamiento frente a la rehidratación. En base a los resultados obtenidos se ha podido concluir que el puré de naranja es más recomendable a los efectos de obtener un producto tipo snack crujiente y el zumo cuando se desee un polvo para rehidratar, en este caso evitando cualquier tratamiento térmico antes de la liofilización.

En la sección dos, se ha estudiado el impacto de la temperatura del secado, 30 y 50 °C, sobre los compuestos bioactivos del producto obtenido a partir del zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú, así como sobre las mismas propiedades antes descritas de la torta liofilizada y de su correspondiente producto en polvo. En este caso, además, se llevó a cabo una evaluación sensorial de los productos rehidratados. Los resultados obtenidos permiten recomendar 50°C para el secado de este producto por liofilización. Esta temperatura acorta el tiempo del proceso en un 64 %, favorece la extracción de la vitamina C sin afectar al contenido total de fenoles y carotenoides, mejora las propiedades mecánicas de las tortas y no afecta a la fluidez ni a la rehidratación del producto en polvo.

Finalmente, en la sección tres, se ha trabajado en la aplicación de una solución analítica basada en la ley de Darcy para modelar la cinética de pérdida de agua durante la liofilización. La solución analítica debe complementarse con una solución numérica de las ecuaciones de Fourier para la transferencia de calor. El modelo se ha ajustado a la dinámica experimental de liofilización de un producto a base de naranja formulado a partir del zumo. La pseudo-permeabilidad de Darcy obtenida fue de $\kappa^* = 2,0 \times 10^{-12} \text{ m}^{2.5}$ con un índice de desviación de la conducta ideal de $n = 0,5$. Las ecuaciones propuestas, resueltas con la pseudo-permeabilidad de Darcy ajustada y el índice de desviación ideal, permiten reproducir la dinámica de liofilización experimental del mismo producto a diferentes temperaturas.

ABSTRACT

There are many studies linking regular fruit consumption with important health benefits. This is due to the large amount of fibre, vitamins and other bioactive compounds found in them, which can be of great help in the prevention of some diseases. In recent years, consumers have become more inclined to consume products with high nutritional value and, as a consequence of today's lifestyle, there is a high demand for products that are easy to handle for consumption. Some of the main disadvantages of fruits are their seasonality and short shelf life, so it is interesting to offer fruit products of high nutritional and sensory value that are stable and easy to handle. Freeze-drying is a technique that makes it possible to obtain highly microbiologically stable products, due to their low moisture content, and with maximum sensory, nutritional and functional quality. However, it is a long and energy-intensive process. Based on the above, the aim of this Doctoral Thesis has been to select the best freeze-drying conditions for obtaining two orange products, one the freeze-dried cake itself and the other the powder obtained by crushing it.

Thus, the first part of the Thesis focuses on evaluating the influence of both the water content and the solute composition of an orange product on some properties of the freeze-dried cake and the corresponding powder. The properties to be analysed were selected taking into account the retention of the bioactive compounds, the porosity, the colour and the mechanical properties of the cake obtained and of the powder obtained after grinding, as well as the flow properties of the powder and its behaviour against rehydration. Based on the results obtained, it can be concluded that orange puree is more recommendable for obtaining a crunchy snack-type product and juice when a powder for rehydration is desired, in this case avoiding any heat treatment before freeze-drying.

In the second part of the Thesis, the impact of the drying temperature, 30 and 50 °C, on the bioactive compounds of the product obtained from orange juice formulated with gum Arabic and bamboo fibre, as well as on the same properties described above of the freeze-dried cake and its corresponding powdered product, has been studied. In this case, a sensory evaluation of the rehydrated products was also

carried out. The results obtained allow to recommend 50°C for the freeze-drying of this product. This temperature shortens the processing time by 64 %, favours the extraction of vitamin C without affecting the total phenol and carotenoid content, improves the mechanical properties of the cakes and does not affect the flowability and rehydration of the powdered product.

Finally, in the third part of the Thesis, we have studied the application of an analytical solution based on Darcy's law to model the kinetics of water loss during freeze-drying. The analytical solution must be complemented with a numerical solution of the Fourier equations for heat transfer. The model has been fitted to the experimental dynamics of freeze-drying an orange-based product formulated from the juice. The Darcy pseudo-permeability obtained was $2,0 \times 10^{-12}$ with an index of deviation from ideal behaviour of 0,5. The proposed equations, solved with the adjusted Darcy pseudo-permeability and the ideal deviation index, allow to reproduce the experimental freeze-drying dynamics of the same product at different temperatures.

RESUM

Existeixen molts estudis que relacionen el consum regular de fruites amb importants beneficis per a la salut. Això és degut a la gran quantitat de fibra, vitamines i altres compostos *bioactius que es troben en elles, els quals poden ser de gran ajuda en la prevenció d'algunes malalties. En els últims anys el consumidor s'ha decantat per consumir productes amb alt valor nutricional i, a conseqüència de l'estil de vida actual, existeix una alta demanda de productes amb fàcil maneig per al seu consum. Alguns dels principals inconvenients de les fruites són la seua estacionalitat i curta vida útil, per la qual cosa resulta interessant oferir productes de fruita d'alt valor nutritiu i sensorial, estables i fàcil maneig. La liofilització és una tècnica que permeten obtenir productes altament estables microbiològicament, a causa del seu baix contingut d'humitat, i amb una màxima qualitat sensorial, nutritiva i funcional. No obstant això, es tracta d'un procés llarg i energèticament costós. Amb base a l'anterior, l'objectiu d'aquesta Tesi ha sigut seleccionar les millors condicions de liofilització per a l'obtenció de dos productes de taronja, un la pròpia coca liofilitzada i un altre la pols obtinguda per trituració d'aquesta.

Així, la primera part de la Tesi se centra en avaluar la influència tant del contingut d'aigua com de la composició en soluts d'un producte taronja en algunes propietats de la coca liofilitzada i de la pols corresponent. Les propietats a analitzar es van seleccionar tenint en compte tant la retenció dels compostos bioactius, com la porositat, el color i les propietats mecàniques de la coca obtinguda i de la pols aconseguida després de la seua trituració, a més de les propietats de flux de la pols i el seu comportament enfront de la rehidratació. Sobre la base dels resultats obtinguts s'ha pogut concloure que el puré de taronja és més recomanable a l'efecte d'obtenir un producte tipus snack cruixent i el suc quan es desitja una pols per a rehidratar, en aquest cas evitant qualsevol tractament tèrmic abans de la liofilització. En la segona part de la Tesi, s'ha estudiat l'impacte de la temperatura de l'assecat, 30 i 50 °C, sobre els compostos bioactius del producte obtingut a partir del suc de taronja formulat amb goma Aràbiga i fibra de bambú, així com sobre les mateixes propietats abans descrites de la coca liofilitzada i del seu corresponent producte en

pols. En aquest cas, a més, es va dur a terme una avaluació sensorial dels productes rehidratats. Els resultats obtinguts permeten recomanar 50 °C per a l'assecat per liofilització d'aquest producte. Aquesta temperatura acurta el temps del procés en un 64%, afavoreix l'extracció de la vitamina C sense afectar el contingut total de fenols i carotenoids, millora les propietats mecàniques de les coques i no afecta a la fluïdesa ni a la rehidratació del producte en pols.

Finalment, en la tercera part de la Tesi, s'ha treballat en l'aplicació d'una solució analítica basada en la llei de Darcy per a modelar la cinètica de pèrdua d'aigua durant la liofilització. La solució analítica ha de complementar-se amb una solució numèrica de les equacions de Fourier per a la transferència de calor. El model s'ha ajustat a la dinàmica experimental de liofilització d'un producte a base de taronja formulat a partir del suc. La pseudo-permeabilitat de Darcy obtinguda va ser de $2,0 \times 10^{-12}$ amb un índex de desviació de la conducta ideal de 0,5. Les equacions proposades, resoltes amb la pseudo-permeabilitat de Darcy ajustada i l'índex de desviació ideal, permeten reproduir la dinàmica de liofilització experimental del mateix producte a diferents temperatures.

1. INTRODUCCIÓN

Las frutas son alimentos básicos y de gran interés en la dieta humana, ya que son una fuente importante de compuestos bioactivos, como vitaminas, fibra, minerales y fitoquímicos (Boeing et al. 2012; Nowak et al. 2018). Estas sustancias pueden tener un impacto significativo en el curso de algunas enfermedades crónicas y degenerativas pudiendo ser, a largo plazo, indispensables para nuestra salud (Tripoli et al. 2007). Este efecto parece estar relacionado con la prevención de distintos tipos de cáncer, la aterosclerosis, enfermedades cardiovasculares e incluso la enfermedad Alzheimer (Boeing et al. 2012; Hertog et al. 1993; Hoffmann et al. 2003).

Las frutas cítricas son una fuente importante de nutrientes, como lo son la vitamina C, ácido fólico, fibra dietética y otros componentes bioactivos, como los carotenoides y flavonoides (Tripoli et al. 2007). Entre los cítricos con mayor producción en España se encuentra la naranja (Mercasa 2019). Se trata de una fruta cítrica obtenida del naranjo dulce (*Citrus x sinensis*), perteneciente a la familia Rutaceae, y es de las frutas más populares del mundo. Se trata de un híbrido entre el pomelo (*Citrus máxima*) y la mandarina (*Citrus reticulada*), que se ha cultivado desde la antigüedad (Pedrosa, Schweizer and Guerra, 2000). El fruto es un hesperidio carnoso, de cáscara más o menos gruesa y endurecida, con los gajos llenos de jugo en su interior, y en todas las partes del fruto se encuentran los diferentes compuestos bioactivos antes comentados.

En general, la naranja está conformada en gran parte por agua, contiene niveles muy moderados de proteínas y es un alimento bajo en grasas. También se le considera una buena fuente de fibra soluble, que favorece la disminución de colesterol y glucosa en sangre, así como ser promotora del desarrollo de la flora intestinal. Destaca su alto contenido de vitamina C, la cual favorece la absorción intestinal del hierro, apreciables cantidades de ácido fólico y, en menor cantidad, también contiene provitamina A. Entre los principales carbohidratos que la componen se encuentran monosacáridos, como la glucosa y fructosa, disacáridos como la sacarosa y polisacáridos como las pectinas. También se encuentran presentes ácidos orgánicos, siendo el ácido cítrico el más abundante. Este ácido se caracteriza por potenciar la acción de la vitamina C, favorecer la absorción del calcio

y facilitar la eliminación de residuos tóxicos como el ácido úrico. A su vez, la naranja es una fuente importante de flavonoides y carotenoides (Cebadera 2007).

A pesar de la importancia de consumir fruta, su ingesta diaria está limitada por dos obstáculos principales: su estacionalidad y su corta vida útil. La corta vida útil de las frutas es una consecuencia de su alto contenido de agua. Desde este punto de vista, aumentar la oferta de productos de fruta deshidratados permitiría abordar ambos aspectos, ofreciendo alimentos estables y ricos en compuestos bioactivos, en diferentes formatos que se adapten a las necesidades de cada consumidor. Algunos formatos atractivos podrían ser en forma de snack o como fruta en polvo. Debido al estilo de vida actual de la población, con poco tiempo libre, el consumo de snacks se ha visto incrementado en los últimos años. En el mercado español, los snacks más consumidos son aquellos a base de chocolate, seguido por los frutos secos, las galletas y las patatas fritas (Egas-Astudillo 2019). Sin embargo, esto representa una oportunidad para darle un giro al concepto de snack e implementar una opción nutritiva y saludable, como podría ser el caso de un producto de fruta natural deshidratada. Por otro lado, la fruta en polvo ofrece beneficios como la facilidad de mezclado, envasado y transporte, reducción de volumen y peso y mayor vida útil en su almacenamiento (Liu et al. 2010). El consumo de la fruta en polvo podría ser como aditivo alimentario o previamente rehidratado como zumo.

Durante la deshidratación de cualquier alimento se producen cambios que pueden afectar a sus propiedades físicas, físico-químicas, nutricionales y sensoriales. Un aspecto importante a considerar en los productos deshidratados es la transición vítrea de su matriz amorfa, que se define como el paso del estado vítreo, altamente estable, al gomoso. Ocurre a una temperatura característica, la llamada temperatura de transición vítrea (T_g), que depende de la composición del alimento (Gutierrez et al. 2014). La T_g aumenta cuando disminuye la cantidad de agua y al aumentar el peso molecular promedio de los solutos. La transición del estado vítreo al gomoso influye en algunas propiedades mecánicas de los productos deshidratados, como el colapso estructural que conlleva al desarrollo de fenómenos de pegajosidad y, en el caso de productos en polvo, al apelmazamiento (Martínez Navarrete et al. 1998). También la disminución de la viscosidad en el estado gomoso conlleva un aumento

de la velocidad a la que ocurren muchas de las reacciones de deterioro (Roos 1995). Por otro lado, el aumento de la concentración de solutos durante la deshidratación puede favorecer reacciones de deterioro, dando cambios en el color relacionados con el pardeamiento enzimático (Roos 1995).

Por la composición de las frutas, ricas en mono y disacáridos y en ácidos orgánicos, la Tg de los productos de fruta deshidratados es del orden de la temperatura ambiente. Por otra parte, se trata de productos altamente higroscópicos, lo que facilita su transición al estado gomoso con relativa facilidad. Es por ello que una técnica frecuente para favorecer el estado vítreo de los productos de fruta es la incorporación de solutos de alto peso molecular que contribuyen al aumento de la Tg o que actúan como barrera física en los procesos de adsorción de agua o impidiendo la unión entre partículas, ayudando así a conservar la estabilidad y mejorar la calidad del producto deshidratado (Martínez-Navarrete et al. 2019). Entre los principales biopolímeros usados con este fin se encuentran las maltodextrinas, goma Arábica y algunos almidones, fibras, proteínas o compuestos inorgánicos modificados (Martínez-Navarrete et al. 2019). En esta tesis doctoral se han utilizado la goma Arábica y la fibra de bambú para conferir estabilidad a los productos de naranja liofilizados estudiados.

La goma Arábica (E-414) es un polisacárido natural ampliamente utilizado en la industria alimentaria. Es extraída del exudado de los árboles maduros de la acacia, como consecuencia de la gomosis, que es una enfermedad que afecta a las plantas de tallo leñoso, la cual genera como consecuencia la secreción de sustancias gomosas de color ámbar como mecanismo de defensa, frente a las lesiones en el tronco, producidas por el ataque de insectos u hongos (Mosquera et al. 2010). La goma Arábica ha sido ampliamente utilizada en la industria alimentaria como estabilizante, espesante y /o emulsificante, debido a que químicamente se describe como una mezcla compleja de macromoléculas de diferentes tamaños y composición, donde sus principales componentes corresponden a carbohidratos y proteínas (Pacheco et al. 2020). La fibra de bambú se extrae de la planta *Bambusa vulgaris*, por lo que, como fibra vegetal que es, aporta un valor agregado a su consumo. Además es uno de los biopolímeros que ejerce un papel estérico

impidiendo la unión de partículas, contribuyendo así a dar estabilidad a los productos deshidratados (Agudelo et al. 2017). Tras varios estudios sobre el bambú se ha determinado que es una fibra insoluble compuesta principalmente de celulosa junto con lignina y hemicelulosa y se caracteriza por poseer una gran capacidad de retención de agua. Otro motivo de interés para su uso es que se ha relacionado con múltiples efectos benéficos para la salud como lo son sus propiedades captadoras de radicales libres, antioxidantes, antienvjecimiento, antifatiga y antimicrobianas (Pacheco et al. 2020).

Entre los métodos de deshidratación más ampliamente utilizados por la industria alimentaria, se encuentra el secado con aire caliente. A pesar de que con él se pueden obtener productos con baja actividad del agua, normalmente se requieren altas temperaturas durante largos periodos de tiempo y, en estas condiciones, el producto puede verse físicamente afectado y mostrar una pérdida de valor nutritivo (Krokida and Maroulis 2001). La liofilización es un método de deshidratación que se caracteriza por proporcionar productos de mayor calidad, sin exponer el producto a altas temperaturas (Que et al. 2008). Esta técnica consiste en congelar el producto por debajo de su T_m , que es la temperatura a la que se forma el último cristal de hielo en el sistema (Roos 1995). Los cristales de hielo de esta matriz máximamente crioconcentrada son posteriormente sublimados. Este proceso generalmente se lleva a cabo a baja presión y baja temperatura.

Para explicar el fenómeno de la liofilización conviene recordar el diagrama de fases del agua (Figura 1.1). Las líneas presentes en el diagrama muestran las combinaciones presión-temperatura que conllevan los cambios de fase del agua y los espacios que quedan entre ellas muestran el estado termodinámicamente estable en cada caso. Así, por ejemplo, en la figura se puede ver como el agua, a presión atmosférica (1,01325 bar), entre valores de 273,15 y 373,15 K se encuentra en estado líquido, por debajo de los 273,15 K en estado sólido y por encima de 373,15 K en estado gaseoso. Como puede observarse, en la medida que la presión decrece, la temperatura de congelación aumenta ligeramente mientras que las de ebullición y sublimación disminuyen de forma más notable. Como la liofilización

requiere la sublimación del hielo, es necesario trabajar en condiciones presión y temperatura por debajo de las del punto triple (Figura 1.1).

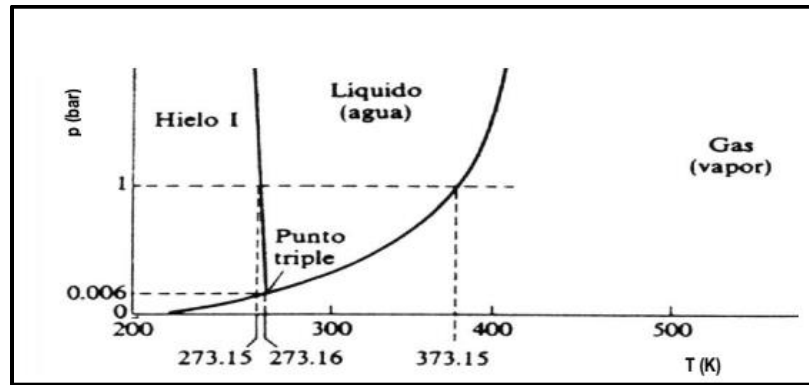


Figura 1.1. Diagrama de fases del agua pura (Martínez Navarrete et al. 1998)

El proceso típico de liofilización se subdivide en 3 etapas, representadas de forma muy general en la Figura 1.2: congelación, secado primario y secado secundario. En el caso de la congelación de un alimento hay que tener en cuenta que la temperatura de formación del hielo es menor que la del agua pura y, además, ésta va disminuyendo a medida que la fracción líquida se va crioconcentrando. El proceso de crioconcentración de los alimentos presenta un límite cinético para la formación de hielo, que se alcanza a la temperatura T_m' , de manera que siempre queda una cierta cantidad de agua no congelable que, junto con los solutos, forman una matriz amorfa, que estará en estado vítreo o gomoso dependiendo de su T_g . La eliminación del agua del producto congelado tendrá que ser, por tanto, por sublimación del hielo formado (secado primario) y por evaporación del agua líquida no congelada (secado secundario). En este sentido, es importante congelar al alimento por debajo de la temperatura a la que ocurre la máxima formación de hielo, para que el producto ya congelado tenga una estructura sólida, con pocos intersticios en los que haya líquido concentrado, y así propiciar que el máximo secado ocurra por sublimación (Orrego 2003). También es importante que el hielo formado no funda durante el proceso, ya que podrían generarse alteraciones debido

a la formación de soluciones hipertónicas y a la presencia de líquido intersticial generando un fenómeno denominado “puffing” que consiste en la deformación estructural del producto por formación de abundante espuma.

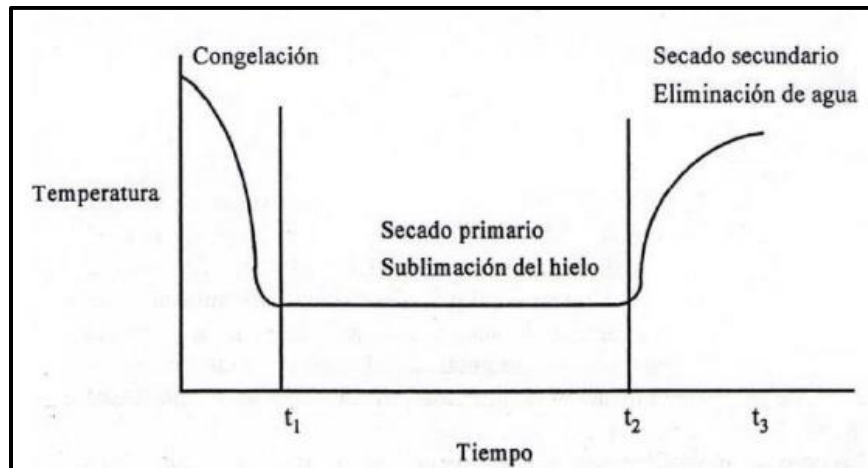


Figura 1.2. Etapas del secado por liofilización (Barbosa Cánovas & Vega Mercado 2000)

Durante el secado primario ocurre la sublimación del hielo, para lo cual es requerida gran cantidad de energía, que es suministrada en condiciones de vacío, en donde el calor atraviesa las capas sólidas del alimento. Durante toda esta etapa, toda la energía otorgada al producto es utilizada como calor latente para el cambio de estado, por lo que la temperatura del producto no varía significativamente. Los fenómenos de transferencia de masa y calor consisten, respectivamente, en la difusión del vapor de agua desde el frente de sublimación y en la transmisión, por radiación y conducción, desde las bandejas del liofilizador a toda la cámara de secado. En esta etapa es importante conocer la temperatura máxima hasta la cual se puede calentar el producto sin que llegue a fundirse el hielo. No obstante, como ya se ha comentado, la temperatura del producto prácticamente no aumenta en esta etapa y la única zona con un cierto riesgo puede ser la zona de contacto del producto congelado con la bandeja del liofilizador, donde hay un intercambio constante de calor entre la muestra congelada y el entorno (Alted Hurtado 2015).

El final de predominio de la etapa primaria de secado por sublimación se puede apreciar por la elevación de la temperatura del producto. Cuando queda hielo en poca cantidad, no todo el calor aportado se consume como calor latente, sino que ya es empleado para el calentamiento del producto. El secado primario es la etapa más larga del proceso de liofilización y depende de varias variables como la temperatura de las placas calefactoras y el espesor del producto, entre otros. Dichos factores pueden ser variados a favor de optimizar el proceso, minimizando la duración del mismo y maximizando la velocidad de sublimación, obteniendo un producto de calidad óptima (Lombrafia and Izkara 1996) .

El secado secundario es la etapa donde el agua líquida, que se encuentra en el producto crioconcentrado, se elimina por fenómenos de desorción. Sin embargo, las fases de secado primario y secundario pueden solaparse y se puede iniciar el secado secundario aun cuando haya hielo por sublimar. Mientras las dos fases coexistan, la temperatura del alimento permanece controlada (Orrego 2008). La desorción es un proceso continuo e indefinido, que en la práctica finaliza cuando se determina que la humedad residual no afectará la calidad del producto final, la cual ronda sobre el 1-3%. Con productos amorfos se debe tener cuidado de no superar, durante el secado secundario, su T_g , para evitar un colapso del material, lo que supondría una pérdida en la calidad del producto y una disminución en la velocidad del secado (Barbosa Cánovas and Vega Mercado 2000) .

Como se mencionó anteriormente, el proceso de liofilización implica transferencia de masa, en concreto vapor de agua, y calor. La transferencia de masa se realiza desde el frente de sublimación entre la parte congelada y la seca del alimento y de ahí al condensador del liofilizador. Por su parte, la transferencia de calor hasta el frente de sublimación se realiza por conducción desde la bandeja calefactada del liofilizador, a través de la parte congelada, o por radiación y/o conducción a través de la capa seca (Figura 1.3).

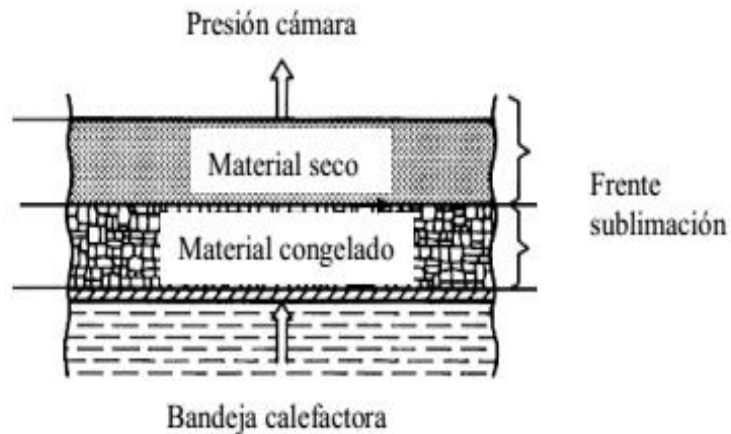


Figura 1.3. Esquema de frente de liofilización (Egas-Astudillo 2019)

La principal ventaja de la liofilización es la calidad del producto final. El hecho de que el proceso se lleve a cabo a bajas temperaturas hace que los compuestos termolábiles y los constituyentes volátiles se conserven en gran medida. Otra ventaja es el uso de vacío, que minimiza los procesos de oxidación del producto, y la sublimación del hielo que nos da como resultado un producto poroso que facilita su rehidratación (Ratti 2013). También la forma, el sabor y el color de los productos liofilizados es bastante similar al original (Henríquez et al. 2013; Leyva-Mayorga et al. 2002; Serna et al. 2015; Welti-Chanes et al. 2004). En cuanto al almacenamiento, este tipo de productos contienen una humedad residual muy baja por lo que el riesgo de deterioro químico, bioquímico y microbiológico es mínimo y, al igual que todos los productos deshidratados, ocupan menos volumen y son de fácil manejo, fácil transporte y gran comodidad para su consumo. Como inconveniente de la técnica hay que mencionar el alto coste de producción de los productos liofilizados, destacando tanto la inversión de los equipos, como el coste energético de operación debido al uso de vacío y el elevado tiempo de proceso (Chen and Mujumdar 2008). De hecho, se ha trabajado mucho en su uso combinado con otras técnicas de secado como microondas, aire caliente, ultrasonidos, etc., para hacer que el proceso sea más rentable, garantizando la calidad de los productos (Bhatta et al. 2020; Calín-Sánchez et al. 2015; Pei et al. 2014; Yuan and Chen 1998).

Las ventajas e inconvenientes antes mencionados han hecho que la liofilización haya quedado relegada a ámbitos muy concretos, como lo es la industria farmacéutica, aplicada en la conservación de compuestos termolábiles de la sangre, cepas de microorganismos, vacunas, antibióticos u hormonas (Bruttini et al. 1991; Deepak and Iqbal 2015; Rey and May 2004). En la industria alimentaria se ha utilizado con productos de alto valor añadido: té, café aromático de alta calidad, alimentos para bebés, alimentos para uso militar, espacial o montañismo, por ejemplo (Alted, 2015). Es por esto que, teniendo en cuenta el elevado contenido en compuestos bioactivos de las frutas y también su gran cantidad de componentes volátiles, la liofilización puede ser una oportunidad para ofrecer productos de fruta de alta calidad y valor añadido. En este sentido, cualquier aportación a la optimización del proceso, que contribuya a la disminución del tiempo de secado y por lo tanto a disminuir el coste del producto, sería una aportación de gran utilidad para potenciar su uso. Por este motivo, en los últimos años ha surgido el interés de estudiar las variables del proceso para su optimización, tratando de encontrar alternativas para la reducción del tiempo y a su vez el coste energético, sin sacrificar la calidad del producto (Babić et al. 2009; Ceballos et al. 2012; Salazar et al. 2018). Entre las principales variables del proceso están la velocidad de congelación y la presión y temperatura durante el secado. Es sabido que la velocidad de congelación condiciona el tamaño de los cristales formados y la posterior porosidad del producto una vez ocurra la sublimación. La congelación lenta produce cristales grandes y a su vez poros grandes. La congelación rápida produce cristales pequeños que no llegan a producir daños mecánicos en las células. La selección de la velocidad de congelación es una decisión que dependerá de la composición del producto y del uso para el cual este destinado (Kasper and Friess 2013). Sin embargo, la velocidad de congelación no repercute de manera significativa en el tiempo de secado (Egas-Astudillo 2019). Este mismo autor, en su estudio relacionado con la liofilización de un puré de pomelo, concluyó que, para minimizar la duración del proceso, conviene mantener la presión durante el secado tan baja como sea posible, sin que esto afecte a la calidad del producto. Además, también según Egas-Astudillo (2019), la variable que más afecta al tiempo de liofilización es la temperatura de secado. Sin

embargo, en este caso es necesario conocer el impacto que el incremento de la temperatura puede tener en la calidad de cada producto concreto (Shishehgarha et al. 2002). Por otra parte, otra variable que puede afectar a la estructura del producto liofilizado es su composición antes de la deshidratación. Por supuesto la cantidad de agua será un factor determinante, ya que afectará a la cantidad de hielo formado y, por tanto, además de al tiempo de proceso, a la porosidad y propiedades mecánicas del producto deshidratado. Pero también el tipo de solutos presentes contribuirá a la formación de una matriz diferente que podrá afectar a la estructura del producto final. En cualquier caso, algo que siempre es fundamental en cualquier proceso alimentario es poder establecer con la máxima certeza su punto final. Por ello, para cualquier secado en general y para la liofilización en particular, resulta de gran interés poder disponer de un modelo cinético que permita predecir la duración de la etapa. Todos estos aspectos son los que han llevado a proponer el objetivo general de esta tesis, que se detalla en el siguiente apartado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

El objetivo general planteado en esta tesis fue seleccionar las mejores condiciones para la liofilización de productos de naranja.

2.2 Objetivos Específicos

1. Evaluar la influencia de la composición de un producto de naranja sobre la calidad de la torta liofilizada y del correspondiente producto en polvo.
2. Evaluar el efecto de la temperatura de secado en las propiedades de la torta liofilizada y del correspondiente producto en polvo, obtenidos a partir de un zumo de naranja
3. Resolver un modelo mecanístico (transferencia de masa, energía y termodinámica del sistema) para aplicarlo a la modelización del proceso de liofilización de un producto de naranja obtenido a partir de su zumo.

2.3 Estrategia Experimental

Para abordar este objetivo general se ha estudiado el efecto de algunas de las variables del proceso en diferentes aspectos de calidad de los productos obtenidos, así como en la cinética del mismo. Como variables del proceso se han considerado, por una parte, la composición del producto y, por otra, la temperatura de secado. Los productos de naranja estudiados se han obtenido a partir del puré y del zumo de la fruta. Tras la liofilización se ha estudiado la retención de compuestos bioactivos, la porosidad, el color y las propiedades mecánicas de la torta obtenida y del polvo conseguido tras su trituración, así como las propiedades de flujo del polvo y su comportamiento frente a la rehidratación. En concreto, para el desarrollo del trabajo, se plantearon tres objetivos específicos.

3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE UN PRODUCTO DE NARANJA EN LA CALIDAD DE LA TORTA LIOFILIZADA Y DE SU CORRESPONDIENTE PRODUCTO EN POLVO

3.1. Justificación del estudio

Como parte del objetivo general planteado en esta tesis, de seleccionar las mejores condiciones para la liofilización de un producto de naranja, en esta primera parte se aborda, como objetivo específico, el estudio de la influencia de su composición en la calidad del producto liofilizado obtenido.

Hay diferentes estudios que, para el proceso de liofilización, abordan el impacto de las variables propias de la congelación y del secado. Sin embargo, no se ha encontrado información sobre el posible impacto de pequeños cambios en la composición de un determinado alimento en las características del producto liofilizado obtenido. Esto podría condicionar la formulación previa del mismo para obtener, por ejemplo, una torta crujiente que pudiera ser consumida como snack o un polvo que podría ser utilizado como nutraceútico, como ingrediente para condimentar diferentes alimentos o podría ser rehidratado para obtener un zumo. Desde un punto de vista práctico, el propósito perseguido con este estudio fue averiguar si pequeños cambios en la composición de la naranja de partida podían emplearse con éxito como una herramienta sencilla con la que permitir ampliar la oferta de diferentes tipos de productos al consumidor.

Dado que el objetivo de la tesis está centrado en obtener un producto de naranja liofilizado, para conseguir la diferente composición se propuso partir del puré y del zumo de la misma. Además el puré se procesó con 3 niveles de humedad. Por otra parte, para asegurar la estabilidad de los productos una vez deshidratados, el puré y el zumo fueron liofilizados después de haberles añadido goma Arábica y fibra de bambú. Pensando en los formatos snack y polvo para el producto liofilizado, como parámetros de calidad se seleccionaron aquellas propiedades relacionadas con la retención de los compuestos bioactivos y con el comportamiento mecánico y color de ambos formatos y con el comportamiento del polvo frente a la rehidratación. Parte de todo este estudio ha sido publicado en la revista *Food and Bioprocess Technology* (Uscanga et al. 2020).

3.2. Materiales y Métodos

3.2.1. Materia prima y formulación

Para este estudio, se seleccionó la naranja por sus atributos sensoriales y nutricionales y por ser uno de los cultivos frutales comerciales con mayor producción en todo el mundo (USDA 2019). Los productos de naranja considerados fueron el puré de la fruta, con diferentes contenidos en agua, y el zumo. Para el estudio se utilizó naranja (*Citrus x sinensis* var. Navelina), siempre adquirida en la misma cadena de supermercados en Valencia (España).

Para la obtención del puré de naranja (P), la fruta fue lavada, pelada y cortada, se trituró en un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwerk, España) a velocidad 4 durante 40 s y posteriormente a velocidad 9 durante 40 s. Para la obtención del zumo de naranja (Z), se utilizó un exprimidor de cocina (Braun MPZ 6, Spain). Según lo sugerido por Silva et al. (2020), tanto al puré como al zumo se les añadió goma Arábica (GA, Scharlau, SL, España) y fibra de bambú (FB, Vitacel, Rosenberg, Alemania) en una proporción 100:5:1, respectivamente, (Silva et al. 2020) y se homogenizaron con el mismo robot de cocina. El zumo formulado fue codificado como ZF. Por su parte, el puré formulado fue separado en tres porciones. Una de ellas, llamada PF, fue reservada como tal; otra porción fue hidratada hasta alcanzar aproximadamente 88 g agua/100 g muestra (muestra PFH); la tercera porción fue deshidratada hasta aproximadamente 78 g agua/100 g muestra (muestra PFD). El tratamiento elegido para eliminar parte del contenido de agua del producto antes de la liofilización fue el calentamiento por microondas, por ser ésta una forma adecuada de obtener productos a base de fruta mínimamente procesados, de alta calidad y con una vida útil prolongada (Benlloch-Tinoco et al. 2013, 2015; Landl et al. 2010). El calentamiento (Norma, N MWD 3038 GC, España) se llevó a cabo a 800 W y se retiró la muestra cada 2 minutos, para homogeneizarla y evitar el sobrecalentamiento, hasta alcanzar el contenido de agua deseado, controlado con

un balance de masa para el agua, considerando la humedad inicial del puré formulado y la variación del peso de la muestra durante el calentamiento.

Los tres niveles de humedad considerados en el estudio corresponden al normal del puré de naranja formulado según lo propuesto ($\approx 83\%$) y al del puré de naranja no formulado ($\approx 88\%$). Como este último valor de humedad implica un aumento del 5% en el contenido de agua sobre el primero, se preparó otra muestra con un 5% menos de agua ($\approx 78\%$). La Tabla 3.1 resume los códigos de las muestras y la humedad finalmente alcanzada para cada muestra.

3.2.2. Liofilización

Las muestras PF, PFH, PFD y ZF, preparadas según se ha descrito en la sección anterior, fueron depositadas en bandejas de aluminio con un diámetro de 25 cm, a un espesor de 1 cm, y congeladas (Liebherr Medline, LCT 2325, Austria) a $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h para asegurar la obtención de la matriz máximamente crioconcentrada (Roos 1995). La liofilización se llevó a cabo en un equipo Telstar Lyo Quest 55 (España) operando a -50°C en el condensador, manteniendo las bandejas a temperatura ambiente y a $p=5\text{ Pa}$, durante 48 h.

3.2.3. Análisis composicional

3.2.3.1. Contenido de agua y solutos

Como solutos solubles de la fase líquida de las muestras Z, ZF, P y PF se consideraron los $^{\circ}\text{Brix}$, medidos con un refractómetro (Refracto 30 PX, Mettler Toledo, España) en la muestra previamente homogeneizada y a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. El contenido en agua de las muestras Z, ZF, P, PF, PFH y PFD se llevó a cabo mediante secado en estufa a vacío (Vaciotem-T 4001489, JP. Selecta, España) a $60 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $p < 100\text{ mm Hg}$, hasta alcanzar peso constante (AOAC 2000). Este mismo procedimiento se

utilizó para el análisis de la humedad de los productos liofilizados. Todas las medidas fueron realizadas por triplicado.

3.2.3.2. Compuestos bioactivos y actividad antioxidante

La Vitamina C (VC), fenoles totales (FT), carotenoides totales (CT), y actividad antioxidante (AOA) fueron analizados en todas las muestras, antes y después de ser liofilizados. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

Para la determinación de la vitamina C se procedió a la reducción del ácido dehidroascórbico (DHAA) a ácido ascórbico (AA) usando el DL-ditriotreitol (Sánchez-Mata et al. 2000; Sánchez -Moreno et al. 2003; Xu and Chang 2007; Xu et al. 2008). Los análisis se realizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, Jasco, Cremella, Italia), usando un detector UV-visible (MD-1510). Las condiciones del HPLC fueron una columna Kromaphase 100-C18, 5 mm (4,6 x 250 mm) (Scharlab SL), como fase móvil ácido oxálico (0.1%), 20 µL de volumen inyectado; velocidad de flujo 1mL / min, detección a 243 nm y 25 °C. La vitamina C fue identificada por su tiempo de retención y cuantificada por integración de las áreas de los picos obtenidos de los cromatogramas, usando AA (Panreac, Spain) como patrón. Para hacer los resultados de todas las muestras comparables, éstos fueron expresados en base seca.

La determinación de los fenoles totales (FT) se llevó a cabo utilizando el ensayo Folin-Ciocalteu (Selvendran and Ryden 1990) el cual se basa en que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin-Ciocalteu, a pH básico, dando lugar a una coloración azul susceptible de ser determinada espectrofotométricamente. Se midió la absorbancia a 765 nm con un espectrofotómetro UV-visible (V-1200, VWR, International EuroLab S.L., España). Para cuantificar los fenoles totales se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones de ácido gálico (Sigma-Aldrich) que se utilizaron para obtener la recta patrón. Los resultados fueron expresados en mg GAE / 100 g de solutos secos.

La determinación de carotenoides totales se llevó a cabo por espectrofotometría según la norma AOAC (1990). Para la extracción se tomaron 0,25 g de fruta fresca ó 0,15 g de polvo, según el caso, y se añadieron 9 mL de una mezcla de hexano, acetona y etanol (50:25:25). Tras agitarlo durante 30 min en oscuridad, la muestra fue centrifugada (GYROZEN 123GR) a 10000 rpm y 4 °C durante 10 minutos. Posteriormente se tomó el sobrenadante y, por cada mL obtenido, se adicionó 100 µL de agua destilada y se agitó durante 2 min. La absorbancia se midió a una longitud de onda de 446 nm en un espectrofotómetro UV-visible (V-1200, VWR, International EuroLab S.L., España). Para la cuantificación se utilizó una recta de calibrado de β-caroteno (Fluka-Biochemika, USA), utilizado como patrón. Los análisis se realizaron por triplicado y los resultados se expresaron como mg β-caroteno / 100 g solutos secos.

La AOA de las muestras se evaluó usando el método del 1,1-difenil-1-picrihidrazilo (DPPH) y el del poder férrico antioxidante reductor (FRAP). El DPPH se basa en la habilidad de las sustancias antioxidantes de capturar radicales libres (Puupponen-Pimiä 2003). Como consecuencia de la donación de un electrón o un protón por un compuesto con actividad antioxidante, la coloración purpura del DPPH desaparece. Se midió la absorbancia a 515 nm para el seguimiento de la reacción en un espectrofotómetro UV-visible (V-1200, VWR, International EuroLab S.L., España). Los resultados se expresaron en % DPPH según la Ec. (3.1).

$$\%DPPH = \frac{A_{control} - A_{muestra}}{A_{control}} \times 100 \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde:

$A_{control}$ =absorbancia del control (absorbancia de la muestra a tiempo 0);

$A_{muestra}$ =absorbancia de la muestra cuando la reacción se ha estabilizado.

El principio del método FRAP se basa en la capacidad de reducción férrica de las muestras detectada por el aumento de la absorbancia debido a la formación del complejo 2, 4, 6 tripiridil-s-triazina -Fe (II), en presencia de un agente reductor. En

ambos casos, la absorbancia se midió en un espectrofotómetro UV-visible (V-1200, VWR, International EuroLab S.L., España) y los resultados se expresaron como mmol de equivalente de trolox (TE) / 100 g de solutos secos. Se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de trolox (Sigma-Aldrich, Alemania) y se utilizaron como curva de calibración.

3.2.4. Análisis de las tortas liofilizadas

Las tortas liofilizadas obtenidas de PF, PFH, PFD y ZF fueron codificadas como T(PF), T(PFH), T(PFD) y T (ZF), respectivamente. Cada una de ellas fue cortada en cilindros con un sacabocados 2,30 cm de diámetro. A cada cilindro se le analizaron, por este orden, la densidad aparente, el color y las propiedades mecánicas.

Para evaluar algunas de las propiedades mecánicas de las muestras se llevó a cabo un test de punción-compresión, usando un texturómetro (TA-TXT2i, Stable Micro Systems, Ltd. Godalming, Reino Unido) con un punzón cilíndrico de 10 mm de diámetro. Las muestras fueron comprimidas a una distancia fija de 5 mm y una velocidad constante de 2,00 mm/s. Se obtuvieron las curvas de fuerza-distancia. Se realizaron 7 repeticiones para cada muestra.

Para la medida del color se utilizó el espacio CIEL*a*b* (iluminante D65, observador 10°) con un espectrofotómetro (CM2600D, Konica Minolta Sesing, INC., Japon) acoplado a una ventana de medición de 5 mm de diámetro, en donde cada muestra fue medida por triplicado. A partir de las coordenadas cromáticas L*, a* y b*, se calcularon los atributos de color ángulo de tono (h*) y croma (C*) usando las ecuaciones (3.2) y (3.3), respectivamente.

$$h^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \dots\dots\dots(3.2)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5} \dots\dots\dots(3.3)$$

La densidad aparente de un alimento sólido es la relación entre el peso y el volumen aparente, incluyendo los huecos y poros que contenga. Los cilindros obtenidos de cada torta liofilizada de naranja se pesaron en una balanza analítica (Mettler Toledo,

XS204DR, Suiza) y, con un pie de rey, se obtuvieron las medidas exactas para el cálculo de su densidad aparente aplicando la Ec. (3.4).

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V_{ap}} \dots\dots\dots(3.3)$$

Donde:

ρ_{ap} = Densidad aparente (g cm⁻³)

m= Masa (g)

V_{ap} = Volumen aparente = $\pi r^2 h$; r y h fueron el radio y la altura exacta de las piezas cilíndricas obtenidas de la torta liofilizada (cm)

3.2.5. Análisis del producto en polvo

Las tortas obtenidas del liofilizador fueron trituradas en un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwek, España), a velocidad 5 (3700 rpm) durante 20 s para la obtención de cada polvo. El polvo obtenido se tamizó, en lotes de 40 g, con un tamiz de 800 μm de luz de malla (CISA, España), con la ayuda de un tambor vibratorio (AMP040, Marca CISA, Barcelona, España) a una potencia de 50 Hz, durante 5 min. A los polvos obtenidos de T(PF), T(PFH), T(PFD) y T (ZF), se les llamó P(PF), P(PFH), P(PFD) y P(ZF), respectivamente. Todos ellos se caracterizaron en cuanto a su distribución de tamaño de partícula, ángulo de reposo, color, porosidad y comportamiento frente a la rehidratación.

3.2.5.1. Distribución del tamaño de partícula

Se pesaron alrededor de 40 g de cada polvo obtenido, con un tamaño de partícula menor de 800 μm , y se hicieron pasar por varios tamices en orden descendente de luz de malla 500, 300, 200, 150 y 100 μm , colocados sobre un fondo, utilizando el

mismo tambor vibratorio y las condiciones descritas en la sección 3.2.5. Se pesó la masa de polvo retenida en cada tamiz y en el fondo y se aplicó la Ec. (3.5) para obtener la distribución de tamaño de partícula. El tamaño medio de partícula se calculó aplicando la Ec. (3.6). Este procedimiento fue realizado por triplicado.

$$F_i = \frac{m_i * 100}{m} \dots\dots\dots (3.5)$$

$$TMP = \frac{\sum_i(m_i \phi_i)}{m} \dots\dots\dots (3.6)$$

F_i= Frecuencia relativa obtenida en cada tamiz (%), m_i= masa de polvo retenida en cada tamiz (g); m= Masa total de polvo tamizada (g); TMP: tamaño medio de partícula (mm); Θ_i= luz de malla de cada tamiz (mm).

3.2.5.2. Angulo de reposo

El ángulo de reposo es el ángulo definido entre la pendiente de la montaña creada por el polvo cuando se deja caer sobre una superficie horizontal y la propia superficie. La prueba se realizó vertiendo 15 g de producto en polvo en un embudo (diámetro superior= 80 mm, diámetro del vástago= 11 mm, longitud del vástago= 29 mm, altura total= 85 mm), cuya base estaba colocada a una altura de 5 cm desde la superficie horizontal, sobre la que se colocó un folio DIN-A4 de 80 g/m² (Apli Paper S.A.U., Barcelona, España). Con un pie de rey se midió cuidadosamente el diámetro de la base de la montaña, en 3 puntos diferentes, y la altura máxima y se aplicó la Ec. (3.7) para calcular el ángulo de reposo (α°) (Gallo et al. 2011). La prueba se realizó por triplicado.

$$\alpha^\circ = \arctan * \left(\frac{2h}{d}\right) \dots\dots\dots (3.7)$$

Donde h= altura desde la cima de la montaña de producto formada al caer por el embudo (cm); d=media de tres diámetros de la base de la montaña (cm).

3.2.5.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los productos en polvo se analizaron de acuerdo con la metodología propuesta por Telis and Martínez-Navarrete (2010). Se realizó un ensayo de compresión mecánica utilizando el mismo texturómetro y punzón descritos en la sección 3.2.4. Las muestras fueron depositadas en recipientes de aluminio de 11,5 mm de diámetro y 4,5 mm de altura y se comprimieron una distancia fija de 3 mm a una velocidad constante 0,05 mm/s. Se registró la curva fuerza-distancia y, a partir de ella, se obtuvo la compresibilidad. La compresibilidad se calculó a partir de la variación de la densidad aparente de la muestra al aplicar niveles de tensión bajos ($\sigma < 9,807 \cdot 10^4$ Pa), aplicando la Ec. (3.8), según el procedimiento descrito por (Silva et al. 2021).

$$\frac{v(\sigma)-v_0}{v_0} = a + b \log \sigma \dots\dots\dots (3.8)$$

Donde:

σ = esfuerzo (N/mm), $v(\sigma)$ = volumen ocupado por la muestra a cada valor de esfuerzo (mm^3), $v(0)$ = volumen inicial ocupado por la muestra (mm^3), b = compresibilidad

3.2.5.4. Color

La medición de color se hizo después de que las muestras fueron sometidas al análisis de compresión descrito en la sección 3.2.5.3. La cápsula con la muestra fue rápidamente invertida y forzada a desplazarse al vidrio óptico colocado en ventana del espectrofotómetro, que se utilizó en las mismas condiciones descritas en la sección 3.2.4. Las mediciones se hicieron por triplicado para cada muestra.

3.2.5.5. Porosidad e índices de Hausner y Carr

La porosidad (ϵ) fue calculada a partir de la densidad real y compactada (Ec. 3.9). La densidad real (ρ) para cada muestra fue calculada a partir de su composición (Ec. 3.10). En este caso, el contenido en agua (previamente analizado) y en carbohidratos (por diferencia) fueron considerados los principales componentes de las muestras. Para el cálculo de la densidad compactada se vertió cada polvo en un tubo graduado hasta aproximadamente 10 ml, con la ayuda de un embudo. A la relación peso/volumen de la muestra en polvo se le llamó densidad aparente del polvo vertido (ρ_v). Posteriormente, esta misma muestra fue compactada con un vortex (1200 rpm, 10 s), y la relación entre el peso y el nuevo volumen de la muestra fueron utilizados para el cálculo de la densidad aparente del polvo compactado (ρ_c).

$$\epsilon = \frac{\rho - \rho_c}{\rho} \dots\dots\dots (3.9)$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_w}{\rho_w} + \frac{x_{CH}}{\rho_{CH}} \dots\dots\dots (3.10)$$

Donde ϵ es la porosidad; ρ , y ρ_c son las densidades real y del polvo compactado, respectivamente; x es la fracción másica de agua (w) y carbohidratos (CH) de la mezcla: ($X_w + X_{CH}=1$); ρ_w (20 °C)=0,9976 g cm⁻³ y ρ_{CH} (20 °C)=1,4246 g cm⁻³ (Choi and Okos, 1986)

Por otro lado, el índice de Hausner es un valor relacionado con la fluidez de un polvo (Ec. 3.11) mientras que el índice de Carr se refiere a la capacidad de los productos en polvo de compactarse (Ec. 3.12).

$$I_H = \frac{\rho_c}{\rho_v} \dots\dots\dots (3.11)$$

$$I_C = 100 \left(\frac{\rho_c - \rho_v}{\rho_c} \right) \dots\dots\dots (3.12)$$

Donde:

I_H = Índice de Hausner; I_C = Índice de Carr (%); ρ_c = Densidad aparente del polvo compactado (g cm^{-3}); ρ_v = Densidad aparente del polvo vertido (g cm^{-3}).

3.2.6. Comportamiento frente a la rehidratación

La mojabilidad del polvo, además del color y la reología del polvo rehidratado, fueron las propiedades seleccionadas para caracterizar el comportamiento del producto frente a la rehidratación.

Para la rehidratación se utilizó el polvo con tamaño de partícula $< 100 \mu\text{m}$, obtenido del tamizado descrito en la sección 3.2.5.1. Cada muestra fue rehidratada hasta alcanzar exactamente el contenido en agua de la muestra inicial del zumo o puré formulados, éste último antes de haber sido hidratado o deshidratado ($\approx 83\%$). Se utilizaron las ecuaciones (3.13) y (3.14) para calcular la relación polvo: agua. La rehidratación se realizó en agitación controlada (800 rpm durante 10 minutos para cada 45 g de producto rehidratado) y a 20°C . El polvo rehidratado se dejó en reposo durante 24 horas a una temperatura de 4°C , para su posterior prueba reológica. Las muestras rehidratadas obtenidas fueron codificadas como R (PF), R (PFH), R (PFD) y R (ZF), respectivamente. La rehidratación para cada muestra se realizó por triplicado.

$$m^{rh} = m_p + m_w \dots\dots\dots (3.13)$$

$$m_p * (1 - x_w^p) = m^{rh}(1 - x_w^{rh}) \dots\dots\dots (3.14)$$

Donde x_w^p es la fracción másica de agua del polvo; x_w^{rh} es la fracción másica de agua deseada en el producto rehidratado; m^{rh} es la masa del producto rehidratado a obtener (45 g); m_p es la masa del polvo; m_w es la masa de agua a añadir.

Para la determinación de la mojabilidad, se utilizó un método estándar para leche en polvo (UNE 34-849-86). Este método consiste en pesar 10 g de polvo y dejarlos caer progresivamente (durante 25 s) en 250 g de agua destilada, a 20°C , midiendo

el tiempo (s) transcurrido desde que cae el polvo hasta que se mojan todas las partículas de la muestra.

El comportamiento reológico del polvo rehidratado se caracterizó utilizando un reómetro de esfuerzo controlado (KINEXUS KNX2210, Malvern, UK) con geometría de cilindros (C25 SW1569SS). Se registró el esfuerzo cortante al aplicar un barrido de gradiente de velocidad de 0 a 150 s⁻¹, a 8°C.

Para el color se utilizó el mismo espectrofotómetro y espacio de color con el que se midieron las tortas y el polvo. En el caso de los purés y zumo rehidratados, se utilizaron cubetas de 4 cm de alto y 1 cm de espesor. El color físico se midió a partir del espectro de reflexión que se obtuvo sobre un fondo negro. Se calcularon los atributos h* y C* (Ec. 3.2 y 3.3), así como la diferencia de color entre el puré y el zumo formulados y rehidratados, respectivamente (Ec. 3.15).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \dots\dots\dots(3.15)$$

Donde:

ΔE =Diferencia de color entre cada muestra rehidratada y la formulada, antes de hidratar o deshidratar; ΔL , Δa^* y Δb^* = diferencia de color entre las correspondientes coordenada L*, a* y b*.

3.2.7. Análisis estadístico

Para evaluar el efecto de la composición de las muestras se llevaron a cabo diferentes análisis de varianza (ANOVA). El método utilizado para discriminar entre las medias fue el procedimiento de la diferencia mínima significativa (LSD, *Least significant difference*) de Fisher. Se asumieron diferencias significativas entre las muestras cuando $p < 0,05$.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Análisis composicional

3.3.1.1. Contenido de agua y solutos

Los °Brix y el contenido en agua de los productos de naranja utilizados como materia prima en este estudio y los formulados para ser liofilizados se muestran en la Tabla 3.1. A partir de estos valores experimentales, se pueden calcular las fracciones másicas de solutos solubles e insolubles en las muestras (x_{ss} y x_{si} , respectivamente) que, expresadas en base seca, representan la relación de solutos solubles e insolubles respecto a los solutos totales ($x_{ss}(bs)$ y $x_{si}(bs)$, respectivamente). Estos valores se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores medios (\pm) desviación estándar de °Brix (g solutos solubles/ 100g fase líquida), contenido de agua (X_w g agua/ g muestra), solidos solubles (x_{ss} , g solidos solubles/ g muestra) y solidos insolubles (x_{si} (bs), g solidos insolubles/ g solutos totales) de los diferentes productos de naranja.

Muestra ^(*)	°Brix	X_w	$X_{ss}^{(1)}$	$X_{si} (bs)^{(2)}$
P	10,5 \pm 0,3 ^a	0,881 \pm 0,003 ^{de}	0,1033	0,1319
PF	15,23 \pm 0,12 ^c	0,8319 \pm 0,0009 ^b	0,1495	0,1107
PFH	10,37 \pm 0,06 ^a	0,8795 \pm 0,0008 ^d	0,1018	0,1552
PFD	20,37 \pm 0,06 ^e	0,771 \pm 0,002 ^a	0,1972	0,1389
Z	11,7 \pm 0,1 ^b	0,8826 \pm 0,0009 ^e	0,1170	0,0034
ZF	15,90 \pm 0,17 ^d	0,8350 \pm 0,0001 ^c	0,1579	0,0430

(*)P: Puré de naranja; PF: Puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; PFD: Puré de naranja formulado y deshidratado; PFH: Puré de naranja formulado e hidratado; Z: Zumo de naranja; ZF: Zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú. La misma letra en superíndice (a-e) en columnas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA (p < 0,05). ⁽¹⁾ $X_{ss} = (\text{°Brix } x_w) / (100 - \text{°Brix})$; ⁽²⁾ $X_{si} (bs) = (1 - X_w - X_{ss}) / (1 - X_w)$.

La incorporación de GA y FB condujo a un aumento significativo (p < 0.05) de los °Brix y una disminución de x_w , confirmando la solubilidad de los solutos agregados. La proporción de solutos solubles respecto a los totales, presentes en los solutos

añadidos, puede calcularse a partir de la Ec. (3.16), que resulta del balance de masa correspondiente aplicado a los solutos solubles y totales en el puré (o zumo) formulados al mezclar 1 g de éste con 0,06 g de solutos añadidos (Sección 3.2.1). De acuerdo con la Ec. (3.16) y los datos mostrados en la Tabla 3.1, esta fracción representó aproximadamente 0,90 g de solutos solubles / g solutos añadidos, la mayor parte de los insolubles provenientes de FB (Contreras et al. 2014).

$$\frac{x_{ss}^{SA}}{x_{st}^{SA}} = \frac{(1,06 * x_{ss}^{PF}) - x_{ss}^P}{(1,06 * x_{st}^{PF}) - x_{st}^P} \dots\dots\dots (3.16)$$

Donde x_{ss}^i y x_{st}^i son la fracción máscas de solutos solubles y totales, respectivamente, presente en el puré ($i = P$), en los solutos GA + FB añadidos ($i = SA$) o en el puré formulado ($i = PF$).

El zumo mostró mayores contenidos de agua y solutos solubles que el puré, tanto antes como después de agregar la GA y FB y, en consecuencia, una proporción mucho menor de solutos insolubles (Tabla 3.1). Esto es consecuencia del descarte de una proporción significativa de la pulpa, la parte donde se encuentra principalmente la fibra insoluble de la fruta, cuando se obtiene el zumo (Braddock and Crandall 1981).

Por otro lado, los tratamientos de hidratación y deshidratación realizados en el puré con los solutos añadidos lograron alcanzar el contenido de agua esperado. Como se puede observar en la Tabla 3.1, la adición de agua al puré formulado condujo a un aumento de $x_{si}(bs)$ a expensas de $x_{ss}(bs)$. Esto puede explicarse considerando que la mayor disponibilidad de agua permitiría un mejor despliegue de las cadenas de polisacáridos insolubles (Chaplin 2003). Esto aumentaría su capacidad para formar redes entrecruzadas con el resto de la matriz de puré, atrapando parte de los solutos solubles presentes en el puré de naranja y evitando su extracción y cuantificación. Además, también se observó un aumento en la proporción de solutos insolubles respecto a los solubles en el puré deshidratado. En este caso, esto puede

estar relacionado principalmente con la solubilización de una parte de la pectina presente en el puré de naranja, causada por el tratamiento térmico realizado con las microondas, que gelifican al enfriar contribuyendo también al atrapamiento de parte de los solutos solubles (Contreras et al. 2007; Igual et al. 2010).

En la Tabla 3.2 se presentan las coordenadas y atributos de color de los productos de naranja antes y después de formular. El alto contenido de pulpa en los purés lleva a altos valores de a^* y b^* , lo que les otorga un color más similar al de la fruta fresca que el del zumo correspondiente. Esto conduce a una mayor pureza de color y un ángulo de tono menor para el puré, cuyo color es más vivo y anaranjado que el del zumo. GA y FB afectan significativamente ($p < 0,05$) al color de las muestras. Cuando estos se añaden, la luminosidad aumenta y el tono se vuelve ligeramente más amarillento en el caso del puré pero más anaranjado en el caso del zumo. Tanto la dilución de los solutos que ocurre al incorporar agua (muestra PFH), como el tratamiento térmico aplicado para obtener la muestra PFD, provocan cambios significativos en el color.

Tabla 3.2. Coordenadas L^* , a^* b^* y atributos de color (C^* : croma y tono: h^*) de los diferentes productos de naranja formulados. Valores medios (\pm) desviación estándar.

Muestra (*)	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*
P	50,49 \pm 0,03 ^d	10,68 \pm 0,09 ^f	50,5 \pm 1,9 ^d	51,6 \pm 1,9 ^d	78,0 \pm 0,3 ^a
PF	51,9 \pm 0,7 ^e	9,8 \pm 0,4 ^e	49,9 \pm 1,8 ^d	50,9 \pm 1,9 ^d	78,9 \pm 0,1 ^b
PFH	47,3 \pm 0,7 ^c	9,7 \pm 0,2 ^c	41 \pm 2 ^c	41 \pm 2 ^c	81,9 \pm 0,3 ^c
PFD	48,1 \pm 0,6 ^c	7,4 \pm 0,2 ^d	37,1 \pm 1,9 ^b	37,4 \pm 1,3 ^b	78,5 \pm 0,1 ^b
Z	43,21 \pm 0,09 ^a	0,40 \pm 0,08 ^b	21,9 \pm 0,2 ^a	21,9 \pm 0,2 ^a	88,9 \pm 0,2 ^e
ZF	45,7 \pm 0,3 ^b	0,88 \pm 0,07 ^a	24,2 \pm 0,4 ^a	24,2 \pm 0,4 ^a	82,2 \pm 0,1 ^d

(*)P: puré de naranja; PF: puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; PFD: puré de naranja formulado deshidratado; PFH: puré de naranja formulado hidratado; Z: zumo de naranja; ZF: zumo de naranja formulado. La misma letra en superíndice (a-f) en columnas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$) entre las muestras.

Tomando las muestras correspondientes del puré y zumo (P y Z) sin solutos añadidos como muestras de referencia, las diferencias globales de color calculadas con la Ec. (3.15) fueron 2,85, 11,18, 14,44 y 3,47 para las muestras PF, PFH, PFD

y ZF, respectivamente. Teniendo en cuenta que las diferencias de color menores de aproximadamente 3 unidades no son perceptibles para el ojo humano (Bodart et al. 2008), no fue la adición de los biopolímeros lo que causó un cambio de color perceptible, si no la hidratación o deshidratación del puré. En cuanto a la diferencia de color entre los purés y el zumo, la eliminación parcial de la fibra en el último supuso un $\Delta E = \pm 31,20$.

3.3.1.2. Compuestos bioactivos y actividad antioxidante

En la Tabla 3.3 se muestra la actividad antioxidante y el contenido de compuestos bioactivos de las diferentes muestras consideradas. Con respecto al puré de naranja y al zumo antes de ser formulados, Z mostró mayor AOA (DPPH y FRAP) y mayor contenido en VC que P ($p < 0,05$), mientras que P fue más rico en CT ($p < 0,05$). El hecho de que VC sea altamente soluble en agua y que los carotenoides no formen parte de la fracción hidrosoluble y muchos de ellos permanezcan adheridos a la pulpa desechada, justifica su mayor y menor presencia, respectivamente, en el zumo. Los fenoles, que comprenden un amplio grupo de compuestos con diferentes grados de solubilidad, no mostraron diferencias significativas entre el puré y el jugo ($p > 0,05$).

La adición de GA y FB condujo a una aparente pérdida significativa ($p < 0,05$) en los diferentes compuestos bioactivos y en la AOA, referido a base seca, tanto en el zumo como en el puré de naranja (Tabla 3.3). Sin embargo, dado que, como se mencionó en la Sección 3.3.1.1 la proporción de solutos propios de naranja: solutos agregados fue ~ 2: 1, en realidad no ocurre esta disminución.

Como se muestra en la Tabla 3.3 la hidratación del puré formulado supuso un aumento de FT ($p < 0,05$) y una disminución de VC ($p < 0,05$). El AA presente en el puré de naranja se puede oxidar durante su procesado y cuanto mayor sea el contenido en agua de la muestra, más fácil será la oxidación (Yuan and Chen 1998). Se ha descrito que DHAA, uno de los productos de degradación del AA que también tiene actividad como VC, reacciona con algunas proteínas para formar otros

productos de degradación (Hayashi et al. 1985; Larisch et al. 1996). Dado que GA, uno de los solutos añadidos al puré, está formado por cadenas de polisacáridos y proteínas (Atgié et al. 2019), esto justificaría la disminución de VC observada. Además, el atrapamiento previamente comentado de parte de los solutos solubles por la red polisacáridica formada podría contribuir a la disminución de VC. Por otro lado, la mayor cantidad de agua libre también permitiría una movilidad algo mejor de los solutos insolubles, en este caso algunos fenoles. Como resultado de estos cambios, la muestra hidratada mostró una AOA más baja ($p < 0,05$).

En cuanto a la muestra PFD (Tabla 3.3), el pretratamiento térmico aplicado al puré puede, por un lado, favorecer la extracción de estos compuestos (Hayat et al. 2010) y, por otro, provocar algún daño térmico, además de que la matriz más gelatinosa formada puede dificultar su extracción. Además, la enzima ascorbato peroxidasa que utiliza VC como cofactor (Phillips et al. 2016) puede inactivarse durante el tratamiento térmico. Como resultado de todos estos factores, el contenido de CT, muy termolábil, disminuyó y la VC aumentó en la muestra de PFD ($p < 0,05$), sin que FT y AOA se vieran afectados ($p > 0,05$).

En lo que respecta al proceso de liofilización (Tabla 3.3), éste implicó un aumento de VC ($p < 0,05$ excepto para P (PFD)), una disminución de CT ($p < 0,05$) y una disminución de FT en las muestras P (PFH) y P (ZF) ($p < 0,05$). El aumento de VC puede estar relacionado con la extracción más fácil de este compuesto en el producto en polvo altamente poroso (Spigno et al. 2007), mientras que la disminución de CT responde a su gran inestabilidad (Meléndez-Martínez et al. 2007).

Tabla 3.3. Contenido, referido a base seca (bs), de fenoles totales (FT), carotenoides totales (CT), vitamina C (VC) y actividad antioxidante, medida

por los métodos DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) y FRAP (ferric reducing/antioxidant power) de las diferentes muestras. Valores medios \pm desviación estándar. Humedad (x_w) de los diferentes productos en polvo.

Compuesto ^(**)	Muestra ^(*)					
	P	PF	PFH	PFD	Z	ZF
DPPH (mmolTE/100 g bs)	1,72 \pm 0,17 ^d	1,0 \pm 0,2 ^c	0,66 \pm 0,13 ^a	0,92 \pm 0,09 ^{bc}	3 \pm 1 ^e	1,6 \pm 0,2 ^d
FRAP (mmolTE/100 g bs)	2,15 \pm 0,14 ^d	1,33 \pm 0,13 ^c	1,07 \pm 0,03 ^{ab}	1,32 \pm 0,08 ^c	4,5 \pm 0,4 ^g	3,29 \pm 0,18 ^f
FT (mg AGE /100 g bs)	992 \pm 52 ^e	700 \pm 22 ^c	783 \pm 90 ^d	650 \pm 95 ^{bc}	950 \pm 82 ^e	697 \pm 63 ^c
CT (mg β -C /100 g bs)	79 \pm 13 ^f	54 \pm 4 ^e	54 \pm 3 ^e	40 \pm 3 ^d	59 \pm 7 ^e	22 \pm 10 ^b
Vitamina C (mg/100 bs)	340 \pm 29 ^{de}	248 \pm 68 ^b	178 \pm 16 ^a	295 \pm 58 ^{cd}	390 \pm 39 ^f	275 \pm 55 ^{bc}
		P(PF)	P(PFH)	P(PFD)		P (ZF)
x_w (gagua /gmuestra)		0,0022 \pm 0,0004 ^a	0,014 \pm 0,010 ^b	0,015 \pm 0,003 ^b		0,040 \pm 0,003 ^c
DPPH (mmolTE/100 g bs)		1,04 \pm 0,02 ^c	0,74 \pm 0,02 ^{ab}	0,94 \pm 0,03 ^c		1,60 \pm 0,05 ^d
FRAP (mmolTE/100 g bs)		1,18 \pm 0,08 ^{bc}	1 \pm 0,05 ^a	1,14 \pm 0,06 ^{abc}		2,70 \pm 0,11 ^e
FT (mg AGE /100 g bs)		712 \pm 66 ^{cd}	586 \pm 53 ^b	715 \pm 25 ^{cd}		436 \pm 14 ^a
CT (mg β -caroteno /100 g bs)		43 \pm 11 ^d	30 \pm 1 ^c	20 \pm 1 ^b		9 \pm 3 ^a
Vitamina C (mg/100 bs)		352 \pm 14 ^{ef}	494 \pm 13 ^g	339 \pm 23 ^{de}		345 \pm 12 ^{ef}

(*)P: puré de naranja, PF y P(PF): puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y su polvo correspondiente; PFH y P(PFH): puré de naranja formulado hidratado y su polvo correspondiente; PFD y P(PFD): puré de naranja formulado deshidratado y su polvo correspondiente; Z: zumo de naranja; ZF y P(ZF): zumo de naranja formulado y su polvo correspondiente.

(**)FT: Fenoles totales; CT: Carotenoides totales; TE Trolox equivalente; AGE: ácido gálico equivalente; β -C: β -caroteno; SN: solutos propios de la naranja. La misma letra en superíndice (a-g) para cada compuesto, considera todas las muestras, indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

3.3.2. Caracterización de la torta liofilizada

3.3.2.1. Densidad aparente

Las tortas obtenidas de las muestras ZF y PF no presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) en la densidad aparente (Tabla 3.4).

Tabla 3.4. Valores medios (\pm) desviación estándar de densidad aparente (ρ_a), coordenadas cromáticas $L^* a^* b^*$, atributos de color (C^* : croma y tono: h^*) y fuerza característica del ensayo de compresión de las tortas liofilizadas.

Propiedad ¹	Muestra			
	T (PF)	T (PFH)	T(PFD)	T(ZF)
ρ_a (g/mL)	0,153 ± 0,012 ^b	0,127 ± 0,005 ^a	0,23 ± 0,02 ^c	0,160 ± 0,019 ^b
L*	83 ± 1 ^b	80 ± 3 ^a	81 ± 2 ^{ab}	83 ± 3 ^b
a*	8 ± 0,9 ^b	7 ± 2 ^b	8 ± 2 ^b	4 ± 0,6 ^a
b*	42 ± 4 ^b	40 ± 6 ^b	43 ± 6 ^b	33 ± 4 ^a
C*	43 ± 5 ^b	40 ± 6 ^b	43 ± 6 ^b	33 ± 4 ^a
h*	79,5 ± 0,8 ^a	81 ± 1 ^b	80 ± 1 ^a	82,2 ± 0,7 ^c
F_p^(*) o F_{max}^(**) (N)	43 ^(*) ± 9 ^b	22 ^(*) ± 6 ^a	116 ^(*) ± 24 ^c	52 ^(**) ± 14 ^b

F_p^(*): fuerza umbral; F_{max}^(**): fuerza máxima, ambas registrada en el test mecánico. T(PF): torta obtenida del puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; T(PFD): torta obtenida del puré de naranja formulado deshidratado; T(PFH): torta obtenida del puré de naranja formulado hidratado; T(ZF): torta obtenida del zumo de naranja formulado. La misma letra en superíndice (a-c) en filas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA (p<0,05).

El hecho de que la torta obtenida del puré hidratado tuviera la menor densidad aparente (p <0,05) puede estar relacionado con su mayor porosidad como consecuencia de la mayor cantidad de cristales de hielo formados y su posterior sublimación. Por el contrario, el hecho de que la torta proveniente del puré deshidratado presente la mayor densidad (p <0,05), puede ser consecuencia, aparte de que se forman menos cristales de hielo, del tratamiento con microondas que contribuye a la formación de la red de la pectina antes mencionada que dificulta el escape del vapor de agua (Contreras et al. 2007).

3.3.2.2. Propiedades mecánicas

La Figura 3.1 muestra un ejemplo del perfil general de evolución de la fuerza (F) de punción-compresión de las tortas. La sonda utilizada (10 mm de diámetro), al tiempo que ejercía un efecto cortante en la parte de la muestra que coincide con su perímetro, provocaba la compresión de la muestra en contacto con su superficie. Al principio del ensayo, el aumento continuo de la fuerza se debe principalmente al efecto de corte provocado por el perímetro del punzón, hasta que la muestra se rompe por completo. La evolución de la curva posterior corresponde a la compactación progresiva de la torta que queda por debajo de la superficie del punzón. Los múltiples picos de fuerza que se observan a lo largo de toda la curva

corresponden a la fractura de la muestra asociada con su textura crujiente, mientras que el aumento continuo de F es consecuencia de su compactación (Martínez-Navarrete et al. 2019).

En todas las curvas correspondientes a las tortas obtenidas del puré (Figura 3.1.a) se observó un incremento inicial de F hasta un punto en el que se aprecia un cambio en la pendiente. Este cambio ocurre cuando hay una fractura significativa en la muestra, lo que lleva a una fuerte disminución de F, especialmente en el caso de las muestras T (PF) y T (PFD). La pendiente en el tramo inicial de la curva varió en este orden: muestras T (PFH) < T (PF) < T (PFD), lo que indica el carácter más blando, en el sentido mecánico de menor resistencia a la deformación, de la primera. En las muestras T (PFD) y en menor medida también en T (PF), la disminución de F y los picos continuos de fuerza observados desde este punto de fuerza máxima indican que la fractura continúa mientras sigue avanzando la sonda y, además, ésta prevalece sobre la compactación de los fragmentos rotos. Por el contrario, la pequeña disminución de F en la torta obtenida de la muestra hidratada parece indicar que, si bien la fractura de la muestra continúa, se produce principalmente la compactación. Desde este punto de vista, esta prueba confirma la naturaleza más crujiente de las muestras T (PF) y T (PFD). De estas dos muestras, T (PFD) fue la más firme, con valores más altos de F.

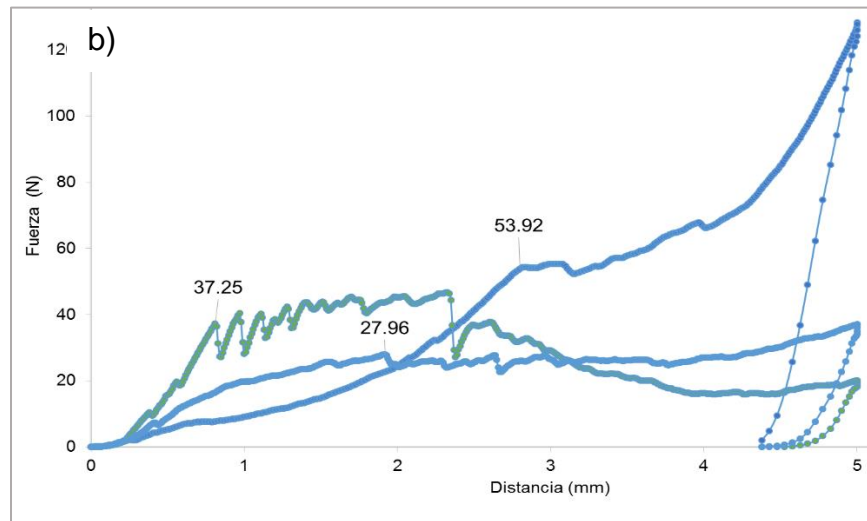
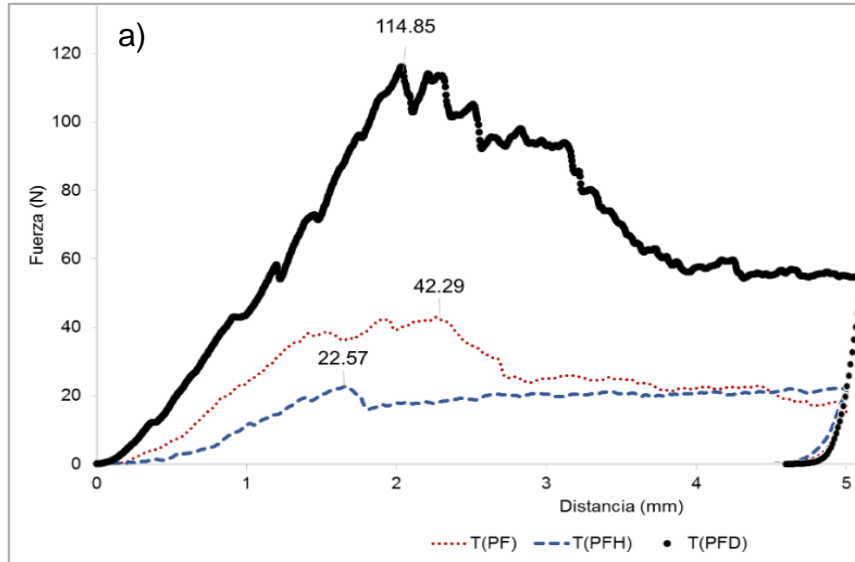


Figura 3.1. Ejemplo de diferentes curvas obtenidas del ensayo de punción-compresión. a) tortas obtenidas del puré formulado con goma Arábica y fibra de bambú T (PF), puré formulado e hidratado T (PFH), puré formulado y deshidratado T (PFD). Los valores indican la fuerza máxima (Fmax) en la zona de fractura. b) tortas obtenidas del zumo formulado (3 curvas de las 7 réplicas de la misma muestra). Los valores indican la fuerza de fluencia (Fy).

Las tortas obtenidas del zumo tuvieron un comportamiento diferente, además de ser menos reproducible (Figura. 3.1.b). En algunas de las repeticiones también se observaron múltiples picos de fractura, mientras que en la mayoría sólo se observó un cambio en la pendiente. Este cambio, en lugar de una fractura, corresponde a un punto de fluencia, con un nivel de aumento de la fuerza diferente a partir de ese punto. Este comportamiento responde al carácter menos crujiente y más gomoso de esta muestra, lo que significa que, a pesar de fracturarse en la zona de corte de la sonda, su superficie resulta más bien compactada. Con toda probabilidad, la Tg de esta muestra, menor que la del puré debido a la ausencia de fibra, es en el orden de la temperatura a la que se realizó el ensayo, por lo que debía encontrarse en el límite entre vítreo y gomoso (Telis and Martínez-Navarrete 2010). En este caso, es posible que pequeñas variaciones en la temperatura o en el contenido en agua de las porciones con las que se realizó cada repetición de prueba causen que, en algunos casos, el carácter gomoso sea más evidente que en otros.

Estos resultados permitirían concluir que la liofilización de un puré de naranja genera un producto más apropiado para el consumo como un snack crujiente que el obtenido a partir del zumo de naranja. Con el puré se conseguirá, además, una doble ventaja: por una parte, el producto incorporará más fibra de la fruta, cuyo consumo mundial es actualmente deficitario (Ruiz-Roso and Conde 2010) y, por otra, se reducirá la cantidad de subproducto generado, haciendo el proceso más sostenible.

Para realizar una evaluación cuantitativa de los cambios mecánicos antes mencionados, en las tortas procedentes del zumo se identificó la fuerza correspondiente al umbral de fluencia (F_y) y en las tortas procedentes del puré, la fuerza máxima en la zona de fractura (F_{max}) (Tabla 3.4). El ANOVA realizado mostró, por un lado, que el umbral de fluencia presentó valores de F del orden de los necesarios para fracturar la torta proveniente del puré formulado ($p > 0,05$). Por otro lado, se confirmó la menor o mayor fuerza de fractura del puré proveniente de tortas hidratadas o deshidratadas ($p < 0,05$), respectivamente. Estos resultados apuntan a la fragilidad, ya mencionada, de la red de polisacáridos que forman la

goma Arábica y la fibra de bambú añadidas cuando se formula en presencia de un mayor contenido de agua y a la matriz gelificada más resistente que se forma al calentar el puré formulado.

3.3.2.3. Color

En cuanto al color de la torta (Tabla 3.4), como era de esperar, todas las muestras se ubicaron en el cuadrante correspondiente al color rojo-amarillo. La muestra más diferente fue la obtenida a partir del zumo, que presentó un color más amarillento y menos puro, como ya se había observado en las formulaciones antes de la liofilización. Así, mientras que la diferencia de color con respecto a T(PF) fue del orden de 3,65 unidades en el caso de T(PFH) y T(PFD), ésta aumentó hasta 9,8 unidades para la muestra T(ZF). En este sentido, según Bodart et al. (2008) las diferencias de color entre las tortas son realmente evidentes en el caso del zumo.

Como era de esperar, se observaron diferencias de color entre los productos frescos y liofilizados, no solo por su diferente contenido en agua, sino también por los diferentes tipos de productos comparados; el primero es un fluido más o menos viscoso y el segundo un sólido. El cambio más importante asociado a la pérdida de agua causada por la liofilización fue el aumento de la luminosidad de todas las muestras.

3.3.3. Caracterización de los productos en polvo

3.3.3.1. Distribución del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula es una de las propiedades más importantes de los productos en polvo y está directamente relacionada con el comportamiento del material y/o con las propiedades físicas del producto (Barbosa-Casanova et al. 2005).

En este estudio, y con el fin de ahondar en las posibles diferencias en la resistencia mecánica de las muestras liofilizadas, se caracterizó su distribución de tamaño de partícula después de haber sido sometidas a un proceso de trituración controlado. Para ello se utilizó la técnica de tamizado en seco. Esta técnica permite establecer una serie de intervalos de tamaño en función del peso de muestra que se retiene entre dos tamices con luz de malla igual a los extremos superior e inferior del intervalo en cuestión, con respecto al peso total de la muestra tamizada.

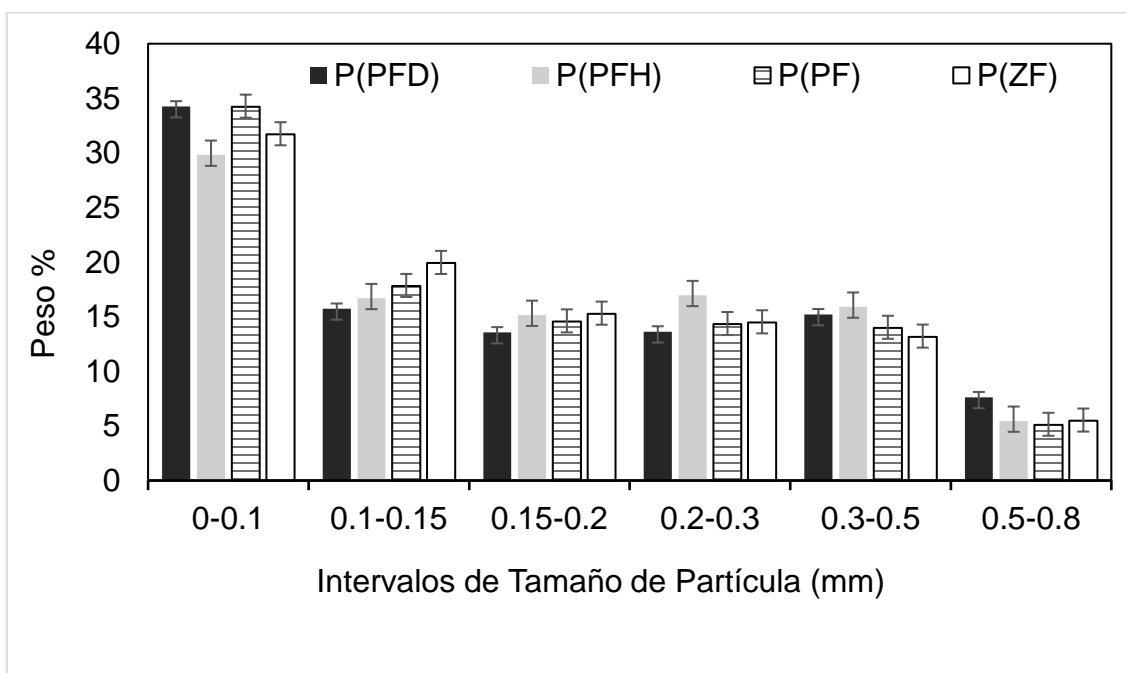


Figura 3.2. Distribución de tamaño de partícula del polvo basada al porcentaje en peso de partículas retenidas en cada tamiz, respecto al total de muestra tamizada (Peso, %). Valores medios y desviación estándar. P (PF): polvo obtenido del puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; P (PFH): polvo obtenido del puré de naranja formulado hidratado; P (PFD): polvo obtenido del puré de naranja formulado deshidratado y P (ZF): zumo de naranja formulado.

La Figura 3.2 muestra los resultados obtenidos. Para todas las muestras, la moda, o el tamaño de partícula que se da con mayor frecuencia, fue <0,10 mm. Por otro

lado, la mediana, o tamaño que deja el 50% de las partículas por encima y por debajo, estuvo entre 0,10-0,15 mm para las muestras P (PF) y P (ZF) y entre 0,15-0,20 mm para las muestras P (PFD) y P (PFH). El hecho de que la mediana se desplace hacia un tamaño mayor en estos casos puede estar relacionado con la red polimérica mejor formada con la matriz de puré mencionada anteriormente.

Sin embargo, al calcular el tamaño medio de partícula (Tabla 3.5), no se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las muestras. Desde este punto de vista, aunque las diferencias composicionales y estructurales asociadas a la presencia de diferentes cantidades de agua y solutos solubles o insolubles antes de la liofilización parecen influir en cierta medida en la resistencia mecánica al triturado de las tortas liofilizadas, estas diferencias no parecen ser lo suficientemente significativas como para afectar el tamaño medio de partículas.

3.3.3.2. Ángulo de reposo

El ángulo de reposo es una medida empírica de la fluidez relativa de los sólidos particulados y está significativamente influenciado por factores como la composición, tamaño y forma de las partículas o tiempo de almacenamiento, entre otros (Teunou, Fitzpatrick and Synnott, 1999). Como ejemplo, el ángulo de reposo de algunas harinas está en el intervalo de 30° a 50° (Rojas 2004; Swarbrick 1997). Las muestras consideradas en este estudio exhibieron los valores de ángulo de reposo mostrados en la Tabla 3.5, los cuales permiten clasificar la fluidez de los productos como aceptable para las muestras de los purés y excelente para el zumo (AEMPS 2015). No se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre ninguno de los purés en polvo. El ángulo de reposo del zumo fue mucho menor ($p < 0,05$) que el de los purés, lo que se relaciona con su mejor fluidez. Como no se detectaron diferencias en el tamaño medio de partícula de las muestras, se podría pensar que esto es consecuencia de su diferente forma, relacionada con los diferentes tipos de solutos presentes. El puré tiene un mayor contenido de fibra insoluble, que está

formada por largas cadenas de celulosa y hemicelulosa que dificultan el flujo libre del polvo (Braddock and Crandall 1981). Por tanto, con respecto a esta propiedad, sería más deseable obtener un producto en polvo de naranja a partir del zumo de fruta.

Tabla 3.5. Valores promedios (\pm) desviación estándar de las diferentes propiedades analizadas a los productos en polvo obtenidos a partir de los productos de naranja liofilizados.

Propiedad ⁽¹⁾	Muestra ⁽²⁾			
	P(PF)	P(PFH)	P(PFD)	P(ZF)
Tamaño medio de partícula (mm)	0,261 \pm 0,011 ^a	0,25 \pm 0,02 ^a	0,244 \pm 0,014 ^a	0,245 \pm 0,013 ^a
Angulo de reposo (°)	40,4 \pm 0,5 ^b	41,98 \pm 0,08 ^b	41,7 \pm 0,6 ^b	22 \pm 4 ^a
b(Pa ⁻¹)	0,20 \pm 0,04 ^b	0,15 \pm 0,03 ^a	0,13 \pm 0,02 ^a	0,16 \pm 0,01 ^a
Porosidad (%)	79,9 \pm 0,2 ^c	81,9 \pm 0,5 ^d	73,5 \pm 0,2 ^a	75,9 \pm 0,4 ^b
ρ (g cm ⁻³)	1,423	1,416	1,416	1,399
ρ_v (g cm ⁻³)	0,286 \pm 0,003 ^b	0,258 \pm 0,008 ^a	0,377 \pm 0,003 ^d	0,336 \pm 0,006 ^c
ρ_c (g cm ⁻³)	0,41 \pm 0,02 ^b	0,3869 \pm 0,0012 ^a	0,57 \pm 0,06 ^c	0,55 \pm 0,06 ^c
IH	1,44 \pm 0,05 ^a	1,50 \pm 0,05 ^{ab}	1,52 \pm 0,03 ^b	1,63 \pm 0,02 ^c
IC (%)	30,4 \pm 2,6 ^a	33,3 \pm 2,2 ^{ab}	34,1 \pm 1,3 ^b	38,5 \pm 0,6 ^c
L*	78 \pm 3 ^{bc}	76,5 \pm 0,9 ^{ab}	80,4 \pm 1,1 ^c	73 \pm 3 ^a
a*	6,5 \pm 0,5 ^c	5,4 \pm 0,4 ^b	5,72 \pm 0,16 ^b	4,1 \pm 0,3 ^a
b*	48,5 \pm 0,4 ^d	41,3 \pm 0,5 ^b	42,7 \pm 0,9 ^c	34,3 \pm 0,7 ^a
C*	48,9 \pm 0,4 ^d	41,6 \pm 0,5 ^b	43,1 \pm 0,9 ^c	34,5 \pm 0,7 ^a
h*	82,4 \pm 0,5 ^a	82,6 \pm 0,5 ^{ab}	82,37 \pm 0,05 ^{ab}	83,2 \pm 0,5 ^b

⁽¹⁾b: compresibilidad obtenida a partir del ensayo mecánico; ρ densidad real; ρ_v densidad aparente del polvo vertido, ρ_c densidad aparente del polvo compactado; IH: índice de Hausner; IC: índice de Carr; L*, C* y h*: luminosidad, croma y ángulo de tono; a* y b* coordenadas cromáticas. ⁽²⁾P (PF): puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; P(PFD): puré de naranja formulado deshidratado; P(PFH): puré de naranja formulado hidratado y P(ZF): zumo de naranja formulado. La misma letra en superíndice (a-d), por filas, indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

3.3.3.3. Densidad, porosidad e índices de Hausner y Carr

La densidad real de las muestras (Tabla 3.5) se calculó a partir de los datos de humedad de los productos en polvo, asumiendo que todos los solutos son carbohidratos, y aplicando la Ec. (3.10). Como es lógico, ésta fue mayor en P(PF) y menor en P(ZF) puesto que la humedad de la primera fue la menor y la de la segunda la mayor de todas las muestras (Tabla 3.3).

La porosidad del polvo incluye, en este caso, el volumen de aire retenido en los poros abiertos de la superficie de las partículas y también el retenido entre las diferentes partículas (Tabla 3.5). La porosidad entre partículas depende del tamaño y la forma de las mismas. Como para estas muestras no se observaron diferencias significativas en el tamaño medio de partícula, se podría esperar que las diferencias de porosidad observadas ($p < 0,05$) fueran consecuencia de la diferente forma. Formas más redondeadas permitirían un mejor empaquetamiento de las partículas y, por tanto, la presencia de un menor volumen de aire en la muestra. En este caso, la proporción mucho menor de sólidos insolubles de ZF y la mayor firmeza de T (PFD) (Tablas 3.1 y 3.4) pueden conducir a la obtención de partículas más redondeadas al triturar las tortas, que dan lugar a una mayor densidad aparente del polvo que, consecuentemente, es menos poroso. Por su parte, la red de polisacáridos más frágil formada en la muestra T (PFH), descrita anteriormente, podría producir partículas más irregulares y, en consecuencia, un polvo más poroso.

A su vez, la forma más regular de las partículas de polvo obtenidas al triturar las muestras T(ZF) y T(PFD) supondría una menor resistencia a su compactación. Esto concuerda con los valores mayores de los índices de Hausner y Carr para estas muestras, especialmente para P(ZF) (Tabla 3.5), ya que valores mayores de estos índices se correlacionan con una mejor compactación del polvo.

3.3.3.4. Propiedades mecánicas

La Figura 3.3 muestra un ejemplo de las curvas fuerza-distancia obtenidas del ensayo de compresión hecho a las muestras de producto en polvo. La compresibilidad se obtuvo a partir del tramo lineal inicial de esta curva, según se ha descrito en la metodología. Los valores de b obtenidos fueron altos en todos los casos (Tabla 3.5) y del orden de los obtenidos por Silva-Espinoza et al. (2021) para productos en polvo también procedentes de puré de naranja liofilizado. Valores altos de compresibilidad indican una escasa resistencia a la compactación de la muestra por aplicación de una fuerza externa. A la compresibilidad contribuyen diferentes factores como la forma y tamaño de las partículas y la dureza de las mismas, la porosidad interpartícula, así como la estructura y composición del polvo (B. Bhandari 2013). En este sentido, muchas veces es difícil encontrar una relación directa entre la compresibilidad y sólo alguna otra de las propiedades considerada de forma aislada.

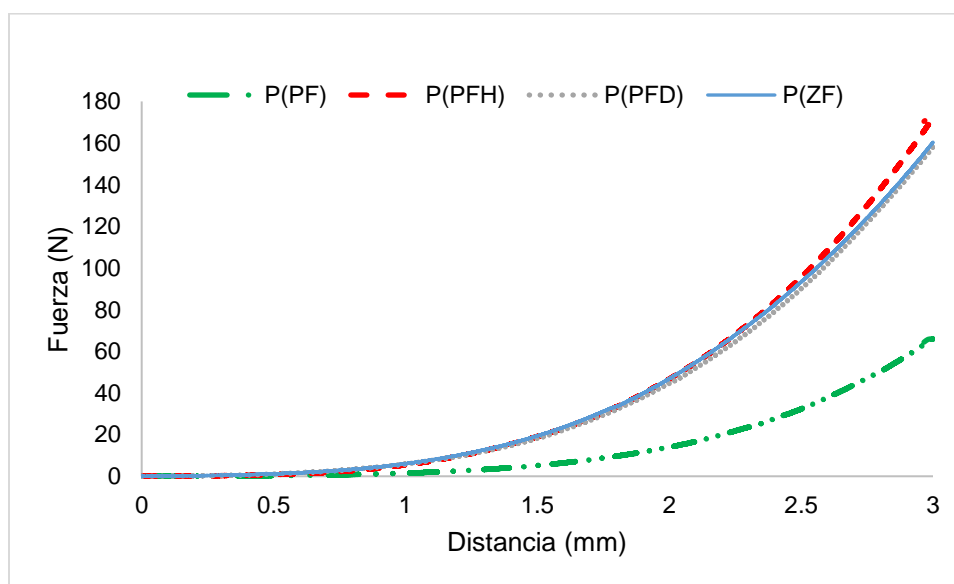


Figura 3.3. Ejemplo de curvas de fuerza-distancia correspondientes al ensayo de compresión del polvo obtenido a partir de las diferentes tortas. P (PF): puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; P(PFD): puré de naranja formulado deshidratado; P(PFH): puré de naranja formulado hidratado y P(ZF): zumo de naranja formulado.

En este caso, no se puede establecer una relación directa entre la compresibilidad y la porosidad o el ángulo de reposo medidos a las muestras. Si que se observa que la muestra P(PF), con una porosidad alta, fluye mal (ángulo de reposo alto, Tabla 3.5) y, por tanto, su compresibilidad es alta (Tabla 3.5 y Figura 3.3). Al revés ocurre en la muestra P(ZF): porosidad baja, ángulo de reposo bajo y compresibilidad baja. Sin embargo, en las muestras P(PFH) y P(PFD) no se observan relaciones tan claras: P(PFH) ángulo alto, porosidad alta pero compresibilidad baja; P(PFD): ángulo alto, pero porosidad y compresibilidad bajas. Quizás la forma de las partículas sea más parecida en el caso de P(PF) y P(ZF) y diferente a la de las muestras hidratada y deshidratada. La diferente forma podría justificar el diferente comportamiento observado.

3.3.3.5. Color

Respecto al color de los diferentes productos en polvo (Tabla 3.5), en general y para las 3 coordenadas, hubo diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras, que se tradujeron en algunas diferencias en el tono y el croma. Las diferencias en el tono fueron muy pequeñas, inferiores a $0,8^\circ$. Respecto al croma, éste fue menor en P(ZF) y mayor en P(PF) ($p < 0,05$), al igual que se observó en las tortas. Para calcular la diferencia global de color entre las muestras se utilizó la Ec. (3.15), tomando de nuevo como referencia la muestra P(PF) en todos los casos. Los valores calculados fueron 7,8 en el caso de P(PFH), 6,9 para P(PFD) y 15,4 para P(ZF). Todos estos valores están por encima de 3, por lo que se puede decir que son diferencias de color perceptibles a simple vista (Bodart et al. 2008).

3.3.4. Comportamiento del polvo frente a la rehidratación

La mojabilidad mide el tiempo que tardan las partículas de polvo en rodearse completamente de agua cuando se dejan caer sobre ella; cuanto mayor sea el tiempo necesario, peor será la mojabilidad. Como se muestra en la Tabla 3.6, no

hubo diferencias significativas en el tiempo de mojado entre el polvo obtenido del puré formulado y el hidratado ($p > 0,05$). Sin embargo, si comparamos estas dos muestras con la deshidratada, todas ellas de puré, esta última tarda mucho más en mojarse ($p < 0,05$). El hecho de que este tiempo se extienda a más de 30 min podría justificar la alta desviación estándar observada en este caso. El tiempo de mojado del P (ZF) fue significativamente menor ($p < 0,05$) que la del polvo obtenido de las tres muestras de puré.

Tabla 3.6. Valores promedio (\pm) desviación estándar de las diferentes propiedades analizadas a los productos rehidratados obtenidos a partir de los productos de naranja liofilizados

Propiedad ⁽¹⁾	Muestra ⁽²⁾			
	R(PF)	R(PFH)	R(PFD)	R(ZF)
Mojabilidad (s)	467 \pm 18 ^b	596 \pm 43 ^b	1924 \pm 400 ^c	35 \pm 3 ^a
n	0,62 \pm 0,03 ^b	0,69 \pm 0,04 ^c	0,54 \pm 0,03 ^a	0,73 \pm 0,02 ^c
K (Pa sⁿ)	0,29 \pm 0,05 ^c	0,17 \pm 0,05 ^b	0,53 \pm 0,09 ^d	0,033 \pm 0,004 ^a
η (mPa s)	51 \pm 1 ^c	39,8 \pm 0,7 ^b	64,4 \pm 0,6 ^d	9,60 \pm 0,17 ^a
L*	49,59 \pm 0,15 ^c	48,24 \pm 0,15 ^b	52,2 \pm 0,4 ^d	39,8 \pm 0,5 ^a
a*	3,52 \pm 0,15 ^c	2,68 \pm 0,13 ^b	4,11 \pm 0,04 ^d	0,98 \pm 0,04 ^a
b*	46,9 \pm 0,8 ^d	41,2 \pm 0,3 ^b	44,71 \pm 0,17 ^c	32,1 \pm 0,6 ^a
C*	47,1 \pm 0,8 ^d	41,3 \pm 0,3 ^b	44,89 \pm 0,17 ^c	32,1 \pm 0,6 ^a
h*	85,72 \pm 0,13 ^b	86,28 \pm 0,16 ^c	84,75 \pm 0,04 ^a	88,25 \pm 0,08 ^d

(1) Parámetros del modelo Ostwald de Waele (K: índice de consistencia; n: índice de comportamiento al flujo) y viscosidad aparente obtenida a gradiente de velocidad = 100 s⁻¹ (η). L*, C* y h*: luminosidad, cromatismo y tono de color; a* y b* coordenadas de color. La misma letra en superíndice (a-b), por filas, indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$). (2) R(PF): Rehidratado proveniente del puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; R(PFD): Rehidratado proveniente del puré de naranja formulado deshidratado; R(PFH): Rehidratado proveniente del puré de naranja formulado hidratado y R(ZF): Rehidratado proveniente del zumo de naranja formulado.

Nuevamente, estas diferencias observadas pueden estar relacionadas con la diferente composición de solutos de las muestras (Tabla 3.1). La mayor presencia de fibra en los purés que en el zumo, dota a las muestras de una mayor impermeabilización, que justifica el mayor tiempo necesario para que la fibra se moje (Bledzki et al. 1996). El aumento significativo del tiempo de humectación de la muestra P (PFD) puede estar relacionado, principalmente, con la gelificación de la pectina ya mencionada que se produce después del tratamiento térmico (Contreras et al. 2007). Este gel parece ofrecer una barrera importante para la entrada de agua en el polvo. En este sentido, si la intención es consumir el producto en polvo como zumo rehidratado, es más recomendable obtenerlo a partir del zumo que del puré y en ningún caso sería recomendable aplicar ningún tratamiento térmico antes de la liofilización.

Las muestras rehidratadas a partir de los productos de puré liofilizados presentaron mayores valores de a^* y b^* en comparación con la muestra de zumo, lo que se traduce en un croma más intenso en los primeros (Tabla 3.6). Si se compara el color de los purés rehidratados y el de la muestra de zumo rehidratada con el color de las muestras antes de liofilizar (Tabla 3.2), se observa que los cambios más importantes son en el tono de los purés, que aumenta en los rehidratados, lo que supone un tono más amarillento y en la luminosidad y croma del zumo, que se oscurece y se vuelve más puro al rehidratar.

Como puede observarse en la Figura 3.4., los reogramas de todas las muestras rehidratadas presentaron un comportamiento pseudoplástico, siendo R (PFD) la que mostró la mayor consistencia, seguida de R (PF), R (PFH) y, con considerablemente menos, R (ZF). Los datos reológicos se ajustaron al modelo de Ostwald-de-Waele (Tabla 3.6). Los valores de n , entre 0 y 1, confirman el comportamiento pseudoplástico. Con los valores de K y n , se calculó la viscosidad aparente a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} (Tabla 3.6). Como la viscosidad está relacionada con la composición en solutos y su concentración, todos los

polvos obtenidos de los purés fueron rehidratados hasta el contenido en agua del puré de naranja formulado inicialmente, antes de agregar o eliminar agua, de manera que todos estos productos rehidratados fueron comparables en términos de su contenido de agua. La menor cantidad de solutos insolubles en el zumo y el hecho de que los solutos solubles son en su mayoría mono o disacáridos, justifican su menor viscosidad. Como podemos observar en la Figura 3.4, de los purés rehidratados, R (PFD) fue el más viscoso. En este caso, la presencia de la matriz de pectina gelificada antes mencionada contribuye al aumento de la viscosidad. En el caso de R (PFH), el mejor despliegue de las cadenas polisacáridicas de la GA durante su preparación en presencia de una mayor cantidad de agua, conduce a una estructura más frágil al deshidratarse, que justifica su menor viscosidad tras la rehidratación.

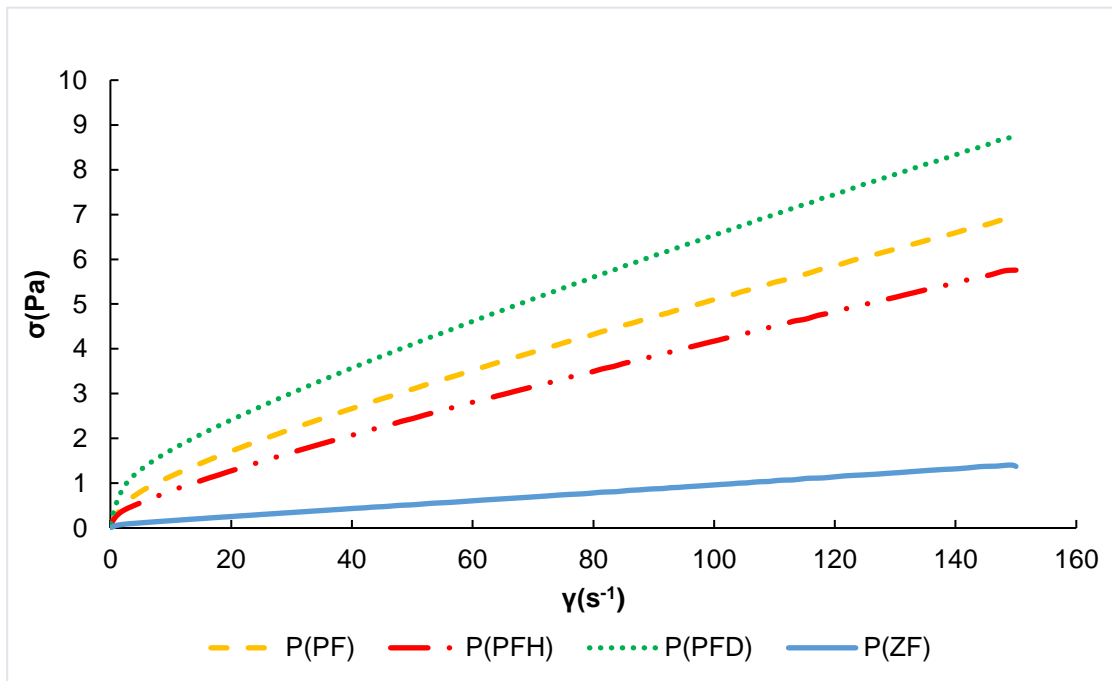


Figura 3.4. Curvas de flujo de los productos rehidratados. (R)PF: puré de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú; R(PFD): puré de naranja formulado deshidratado; R(PFH): puré de naranja formulado hidratado y R(ZF): zumo de naranja formulado.

3.4. Conclusiones

La diferente composición en agua y solutos solubles e insolubles de los productos de naranja considerados afecta a las propiedades de la torta obtenida por liofilización y a las del correspondiente producto en polvo. Al comparar el puré con el zumo, la presencia de la fibra natural del fruto en el primero, que aporta una cierta cantidad de solutos insolubles, proporciona una torta más porosa con una textura más crujiente y un polvo con menor fluidez y peor mojabilidad que, además, es más viscoso después de su rehidratación. Además, la parte insoluble de la fibra contribuye a la retención de los carotenoides. La solubilización y gelificación de la pectina de la naranja después de un tratamiento térmico disminuye el desarrollo de porosidad de la torta, aumenta su resistencia a la fractura, prolonga notablemente el tiempo de mojado del polvo y aumenta la viscosidad cuando se rehidrata. Además, este tratamiento térmico, aunque contribuye a una mejor extracción de la vitamina C, supone una pérdida de carotenoides. Por otro lado, la goma Arábica añadida, altamente soluble, forma una matriz de polisacárido. Cuanta más agua hay, más entrecruzada está la matriz y los solutos de la naranja, como la vitamina C, quedan parcialmente retenidos en ella, dificultándose su extracción. Sin embargo, como resultado, la torta deshidratada correspondiente es más frágil, de modo que, cuando se tritura, proporciona un polvo rehidratado de menor viscosidad. En resumen, la liofilización de un puré de naranja, con una determinada cantidad de solutos insolubles, da lugar a un producto más apropiado para el consumo como snack que el obtenido del zumo de naranja. Además, la presencia de la fibra en el puré contribuye a la obtención de un producto liofilizado con un color más parecido al de la fruta, es decir, más luminoso, más anaranjado y más puro. Por el contrario, el mayor contenido de solutos solubles en el zumo de la fruta supone la obtención de un polvo más adecuado para la rehidratación, aunque en este caso no sería aconsejable aplicar ningún tratamiento térmico antes de la liofilización.

**4. IMPACTO DE LA TEMPERATURA
DEL SECADO POR LIOFILIZACIÓN
EN LAS PROPIEDADES DE UN
PRODUCTO LIOFILIZADO
OBTENIDO A PARTIR DE ZUMO DE
NARANJA**

4.1. Justificación del estudio

Continuando con el objetivo general de seleccionar las mejores condiciones para la liofilización de un producto de naranja, en esta segunda parte se aborda, como objetivo específico, el estudio del efecto de la temperatura de secado en las propiedades de la torta liofilizada y del correspondiente producto en polvo. Como se ha comentado en la Introducción, el mayor inconveniente de la liofilización aplicada al secado de alimentos es el largo tiempo de proceso. Entre las variables que más influyen en la cinética de este proceso, destaca la temperatura a la que se lleva a cabo la etapa de secado. Sin embargo, es también esta variable la que más puede afectar a la calidad del producto. En este sentido, para resolver este compromiso, es fundamental conocer el impacto concreto de la temperatura del secado en diferentes aspectos de calidad.

Una vez confirmado, en el apartado anterior, que la composición afecta a las propiedades del producto liofilizado obtenido, para esta parte del trabajo se seleccionó uno de los productos estudiados en el apartado 3, en concreto el zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú. La variable introducida en este caso fue la temperatura aplicada durante la etapa del secado por liofilización. Así, mientras que en el apartado 3 el secado de todas las muestras se realizó a temperatura ambiente, en este caso se quiso controlar esta temperatura fijándola en un valor lo más próximo posible a ésta, que fue 30 °C, para comparar esta muestra con la obtenida secando a 50 °C. Las dos muestras obtenidas se analizaron en las mismas propiedades descritas en el apartado 3. Además, en esta ocasión, se quiso incluir también una prueba sensorial para evaluar si la temperatura del secado podía tener un efecto en el zumo obtenido por rehidratación del producto liofilizado, perceptible por los consumidores. Los resultados de este trabajo están publicados en la revista *International Journal of Food Science and Technology* (Uscanga et al. 2021).

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Materia prima y formulación

En esta parte de la tesis se trabajó con zumo de naranja, manejando una única formulación y nivel de humedad. Se empleó naranja (*Citrus x sinensis* var. Navelina) adquirida siempre en la misma cadena de supermercados de Valencia (España). Para la obtención del zumo de naranja, se utilizó un exprimidor de cocina (Braun MPZ 6, Spain). Se añadió goma Arábica (GA, Scharlau, SL, España) y fibra de bambú (FB, Vitacel, Rosenberg, Alemania) en una proporción de 5:1, respectivamente, por cada 100 g de zumo, lo que fue preparado de la misma forma descrita en la sección 3.2.1.

4.2.2. Liofilización

El zumo de naranja formulado fue depositado en charolas de aluminio con un diámetro de 25 cm, a un espesor de 1 cm, y congelado (Liebherr Medline, LCT 2325, Austria) a -45°C por 48 h. La liofilización se llevó a cabo en un equipo Telstar Lyo Quest 55 (España) operando a -50°C en el condensador, a 5 Pa y variando la temperatura de las bandejas en 30 y 50 °C durante 48 y 18 h, respectivamente. La selección de estos tiempos se basó en los experimentos previos realizados para alcanzar los objetivos del apartado 3 y en otros realizados a 50 °C para alcanzar muestras con alrededor de 0,04 g de agua/g de muestra.

4.2.3. Análisis composicional

Al zumo de naranja y también al formulado se les analizó el contenido de agua y sólidos solubles. Además, al zumo formulado se le analizó el contenido en Vitamina C (VC), fenoles totales (FT), carotenoides totales (CT) y actividad antioxidante (AOA), antes y después de ser liofilizado. En todos los casos se siguió la misma

metodología descrita en la sección 3.2.3.2. Para la determinación de la humedad de las muestras liofilizadas se partió de los productos en polvo y se realizó por valoración coulométrica Karl-Fischer (C10S Compact, Mettler Toledo, USA). Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

4.2.4. Análisis de las tortas

Las tortas liofilizadas obtenidas a partir del zumo de naranja formulado fueron codificadas como T (30°C) y T (50°C), debido a que fueron liofilizadas a dos temperaturas distintas, 30 y 50 °C. Las propiedades mecánicas (test de punción - compresión), el color y la densidad aparente de las tortas fueron analizadas según la metodología descrita en la sección 3.2.4.

4.2.5. Análisis del producto en polvo

A los polvos obtenidos por trituración de T (30°C) y T (50°C) se les llamo P (30°C) y P (50°C), respectivamente, y fueron caracterizados en cuanto a su distribución de tamaño de partícula, ángulo de reposo, color, porosidad e índices de Hausner y Carr, fuerza máxima registrada en el ensayo mecánico de compresión y su comportamiento frente a la rehidratación. Para la obtención del polvo y la realización de todos estos análisis se siguió la metodología descrita en la sección 3.2.5.

4.2.6. Análisis estadístico

El análisis estadístico se llevó a cabo siguiendo la misma metodología previamente descrita en la sección 3.2.7.

4.2.7. Análisis sensorial

Los productos en polvo P(30°C) y P(50°C) se rehidrataron para obtener las muestras R(30°C) y R(50°C), respectivamente, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.2.6. Con estos zumos, se realizó una prueba discriminativa triangular con un panel de 30 catadores con el objetivo de determinar si existen diferencias significativas entre las dos muestras de zumo de naranja R (30 °C) y R (50 °C).

Se prepararon dos triadas por catador en donde cada triada tenía una muestra duplicada y otra diferente. Cada muestra se codificó con tres dígitos al azar. En total, cada muestra se presentó un número igual de veces en cada posición de las posibles: BAA, AAB, ABA, ABB, BBA y BAB y se siguió un diseño de presentación de las muestras en un orden aleatorio, identificando a cada una de ellas con un código de tres dígitos. Cada catador evaluó las muestras de dos triadas en el orden indicado y señaló el código de la muestra que consideró distinta.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Análisis composicional

El contenido de agua que reportó el zumo de naranja natural fue de 88 g de agua / 100 g de muestra, con 12 °Brix. Después de añadirle la goma Arábica y la fibra de bambú, la humedad en el zumo formulado se vio disminuida a 83 g de agua / 100 g de muestra y por el contrario hubo un incremento a 16 ° Brix.

Según lo reportado en la Tabla 4.1, y al igual que se observó en las experiencias descritas en el apartado 3, tanto los fenoles como los carotenoides totales disminuyeron por efecto de la liofilización, sin que se observe un efecto de la temperatura de secado (Yang et al. 2007). Los más sensibles parecen ser los carotenoides. Por una parte, los cristales de hielo y la baja presión durante la

liofilización provocan la ruptura de la estructura celular de la naranja y promueven la acción de la polifenoloxidasas (Gomes et al. 2018; Shofian et al. 2011). En cuanto a los carotenoides, su alta sensibilidad al oxígeno lleva a su oxidación durante el proceso incluso cuando la presencia de oxígeno es mínima, como cuando durante la liofilización se trabaja a baja presión (Silva et al. 2020). En el caso de la vitamina C (Tabla 4.1) lo que se observa, al igual que ya se vio en el apartado 3, es un aumento con la liofilización, mayor a mayor temperatura de secado ($p < 0,05$). Esto puede ser debido al efecto de la temperatura en la inactivación de la enzima ascorbato peroxidasa, que utiliza a la vitamina C como cofactor en sus procesos metabólicos (Cuastumal et al. 2016), pero también al hecho de que la liofilización a mayor temperatura fue más corta: las muestras estuvieron durante 18 h a 50 °C y durante 48 h a 30 °C.

Tabla 4.1. Contenido de fenoles totales (FT, mg AGE /100 g bs), carotenoides totales (CT, mg β -C /100 g bs), vitamina C (mg/100 bs) y actividad antioxidante (mmol TE/100 g bs) medida por los métodos DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo) y FRAP (ferric reducing / antioxidant power) de las diferentes muestras. Valores promedio \pm desviación estándar

	Muestras(*)		
	ZF	P (30°C)	P (50°C)
DPPH	1,05 \pm 0,5 ^b	1,09 \pm 0,08 ^b	0,93 \pm 0,03 ^a
FRAP	3 \pm 1 ^b	2,3 \pm 0,5 ^a	2,2 \pm 0,1 ^a
FT	705 \pm 54 ^b	420 \pm 5 ^a	378 \pm 37 ^a
CT	54 \pm 6 ^b	8,1 \pm 0,8 ^a	8,4 \pm 0,4 ^a
Vitamina C	236 \pm 5 ^a	252 \pm 8 ^b	276 \pm 19 ^c

(*)ZF y P (30°) y P (50°C): Zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y los polvos correspondientes obtenidos después de la liofilización a 30 y 50 °C respectivamente. AGE: Acido gálico equivalente, TE: Trolox equivalente, bs: base seca. La misma letra en superíndice (a-c) en las filas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

Los cambios de todos estos compuestos hicieron que la actividad antioxidante disminuyera ($p < 0,05$) sin que, en el caso del ensayo FRAP, se observe un efecto de la temperatura ($p > 0,05$). Diferentes estudios han mostrado una estrecha correlación de VC y de TP, pero no de TC, con la actividad antioxidante determinada por el ensayo FRAP en zumo de naranja (Gardner et al. 2000). TC parecen estar más relacionados con la capacidad captadora de radicales libres del DPPH[·] (Xu et al. 2008); Liu et al., 2008). Debido al mayor contenido de VC y TP que de TC en las muestras de naranja y a la menor pérdida de los primeros en relación con TC, en este caso se destaca el comportamiento antioxidante evaluado a partir del ensayo FRAP.

4.3.2. Caracterización de la torta

Las tortas no presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en los valores de humedad (Tabla 4.2), obteniéndose en ambas experiencias un producto liofilizado con entorno a los 4 g agua/100 g muestra esperados. Tampoco se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en la densidad aparente, lo que estaría indicando una escasa influencia de la temperatura del secado en lo que se refiere a la porosidad alcanzada por la muestra.

Respecto al color (Tabla 4.2), como era de esperar para este producto, todas las muestras se encontraron en el cuadrante correspondiente al rojo-amarillo, aunque con algunas diferencias respecto al color de las tortas de zumo liofilizado descritas en el apartado 3, atribuibles al diferente lote de naranjas utilizado. Si bien las muestras no presentaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en cuanto a la luminosidad, las tortas obtenidas a mayor temperatura presentaron un color algo más amarillento y menos puro. El secado a mayor temperatura podría haber dado lugar a reacciones de Maillard responsables de los cambios de color observados. Las diferencias de color entre ambas muestras fueron del orden de 16,66 unidades, lo que indica que son diferencias perceptibles al ojo humano (Bodart et al. 2008).

Tabla 4.2. Valores promedios (\pm) desviación estándar de las diferentes propiedades analizadas a las tortas obtenidas a partir de zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y liofilizado a 30 (T 30 °C) y 50 °C (T 50 °C).

Propiedad ^(*)	Muestra	
	T (30°C)	T (50°C)
x_w (g_{agua} /g_{muestra})	0,039 \pm 0,005 ^a	0,041 \pm 0,005 ^a
ρ_a (g/mL)	0,13 \pm 0,01 ^a	0,13 \pm 0,02 ^a
L*	60,63 \pm 3 ^a	60,93 \pm 5 ^a
a*	12 \pm 2 ^b	8 \pm 2 ^a
b*	41 \pm 6 ^b	34 \pm 4 ^a
C*	43,10 \pm 6 ^b	34,92 \pm 4 ^a
h*	74,26 \pm 1 ^a	77 \pm 2 ^b
F_{max} (N)	11 \pm 3 ^a	16 \pm 5 ^b

(*)X_w: contenido de agua; ρ_a : densidad aparente; L*, C* and h*: luminosidad, croma y tono de color; a* y b* coordenadas de color; F_{máx}: fuerza máxima registrada en el ensayo mecánico. La misma letra en superíndice (a-b) en filas indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

En la figura 4.1 se muestra un ejemplo de las gráficas obtenidas en el ensayo de punción-compresión para cada muestra liofilizada a diferente temperatura. Como ya se ha comentado en el apartado 3, este perfil nos proporciona la evolución de la fuerza conforme el punzón utilizado para la prueba (10 mm de diámetro) penetra hacia al interior de la muestra, ejerciendo un efecto de corte y también otro de compresión. En este caso, las dos muestras presentaron múltiples picos de fuerza, relacionados con pequeñas fracturas de las mismas asociadas a su carácter crujiente, mientras que el aumento continuo de ésta se corresponde con la progresiva compactación. Esta vez, en todas las muestras analizadas se pudo observar un aumento de F, del mismo orden, hasta alcanzar un valor máximo relacionado con una rotura importante de la muestra. Esta fuerza máxima fue mayor ($p < 0,05$) en las muestras liofilizadas a 50 °C (Tabla 4.2), lo que indica una mayor resistencia a la fractura de estas muestras (Silva et al. 2020).

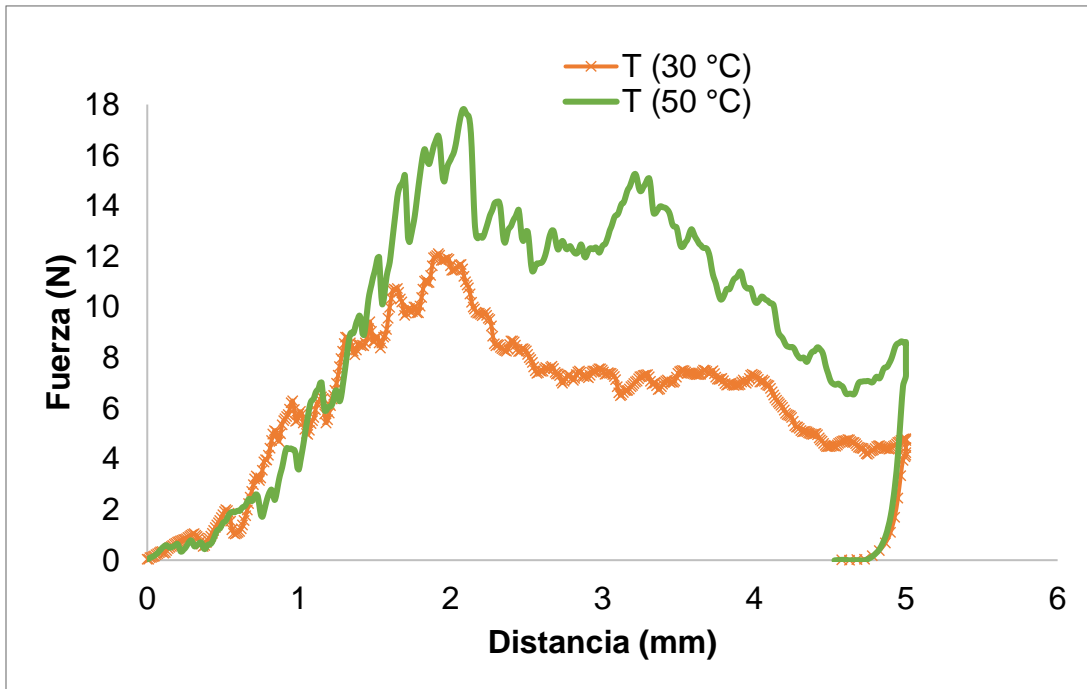


Figura 4.1. Ejemplo de las curvas fuerza-distancia obtenidas del ensayo de punción-compresión realizado a las muestras liofilizadas a 30°C T(30°C) y a 50°C T(50°C).

4.3.3. Caracterización de los productos en polvo

Para comprobar si la temperatura de liofilización afecta la resistencia mecánica del producto liofilizado, se caracterizó su distribución de tamaño de partícula después de ser triturado. En este caso se obtuvo una distribución de tamaño de partícula más homogénea que la descrita en el apartado 3, con menor proporción de partículas de las de menor tamaño. Pequeñas diferencias en la composición de las naranjas utilizadas en ambos casos podrían afectar en este sentido. Para las dos temperaturas de secado, la moda de esta distribución fue la correspondiente al intervalo 0,3-0,5 mm y la mediana al intervalo de 0,15-0,20 mm (Figura 4.2). Como puede observarse en la Figura 4.2, las mayores diferencias entre ambas muestras se observaron para tamaños de partícula inferiores a 0,2 mm, de manera que P (30°C) presentó más partículas entre 0,10 y 0,20 mm y menos de tamaño < 0,1 mm.

No obstante, cuando se realizaron los cálculos de tamaño medio de partícula (Tabla 4.3), no se observaron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las muestras.

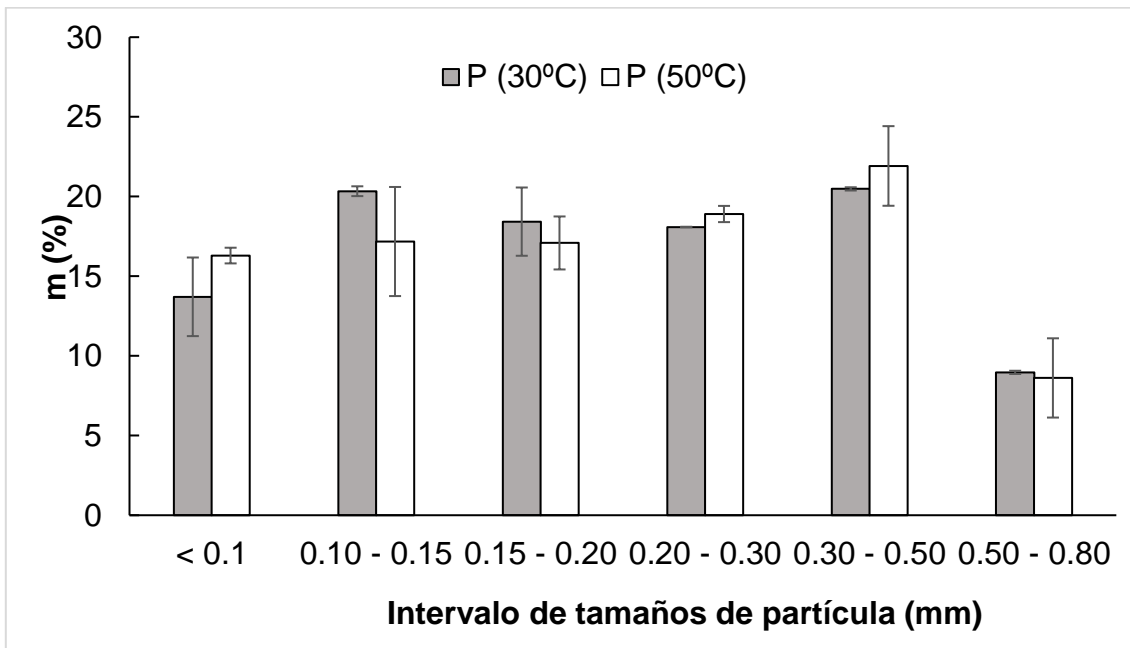


Figura 4.2. Distribución de tamaño de partícula basado en el porcentaje en peso del polvo retenido en cada tamiz, con respecto al total de muestra tamizada (m %). Intervalo de tamaño de partícula: mayor luz de malla de los tamices que no pasó la muestra - menor luz de malla de los tamices que pasó la muestra. Valores medios y desviación estándar. P (30°C) y P (50°C): productos en polvo provenientes de las tortas obtenidas al liofilizar el zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú a 30° y 50 °C, respectivamente.

A pesar de que las diferencias en el tamaño medio de partícula por efecto de la temperatura de liofilización no fueron significativas, si se pudo observar una mayor cantidad de partículas de las de menor tamaño en P(50°C), lo que podría relacionarse con una mayor facilidad para la atrición, durante el tamizado aplicado para este análisis, al secar a mayor temperatura. En este sentido, la mayor resistencia a la fractura de las tortas obtenidas a 50 °C, comentada en la sección

4.3.2 de este mismo apartado, daría lugar a partículas menos frágiles después de ser trituradas, que generarían un polvo más fino durante el tamizado.

Tabla 4.3. Valores promedios (\pm) desviación estándar de las diferentes propiedades analizadas a los productos en polvo obtenidos a partir de zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y liofilizado a 30 (P 30°C) y 50 °C (P 50°C).

Propiedad ⁽¹⁾	Muestra	
	P (30°C)	P (50°C)
Tamaño medio de partícula (mm)	0,196 \pm 0,009 ^a	0,189 \pm 0,015 ^a
Angulo de reposo (°)	30,9 \pm 0,3 ^a	29 \pm 2 ^a
F _{max} (N/g)	404 \pm 140 ^a	415 \pm 110 ^a
Porosidad (%)	77,5 \pm 0,2 ^b	74 \pm 1 ^a
ρ	1,4246	1,4246
ρ_v	0,315 \pm 0,003 ^a	0,367 \pm 0,016 ^b
ρ_c	0,394 \pm 0,004 ^a	0,455 \pm 0,014 ^b
IH	1,25 \pm 0 ^a	1,240 \pm 0 ^a
IC (%)	20 \pm 3 ^a	19 \pm 3 ^a
L*	72 \pm 1 ^a	72 \pm 1 ^a
a*	14 \pm 1 ^a	13 \pm 1 ^a
b*	54 \pm 1 ^a	54 \pm 1 ^a
C*	56 \pm 1 ^a	56 \pm 1 ^a
h*	75,1 \pm 0,9 ^a	75,6 \pm 0,6 ^a

⁽¹⁾F_{max}: fuerza máxima registrada en el ensayo mecánico; ρ densidad real; ρ_v densidad aparente del polvo vertido, ρ_c densidad aparente del polvo compactado; IH: índice de Hausner; IC: índice de Carr; L*, C* y h*: luminosidad, cromatismo y tono de color; a* y b* coordenadas cromáticas de color. La misma letra en superíndice (a-b), por filas, indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

El ángulo de reposo de las muestras de polvo no se vio significativamente afectado ($p > 0,05$) por la temperatura a la que se hizo el secado (Tabla 4.3). Esto era de esperar dado que lo que mide este ángulo es la capacidad del polvo para fluir en el aire, que tiene relación con la composición química del material y el tamaño y forma de las partículas, propiedades que no presentaron diferencias significativas entre las dos muestras. Según la Real Farmacopea Española, el valor de ángulo de reposo obtenido, del orden de 30°, permite clasificar a las dos muestras como

productos con excelente fluidez (AEMPS 2015). Este valor de α fue ligeramente superior a los 22° analizados para el polvo obtenido a partir del zumo de naranja formulado y liofilizado estudiado en el apartado 3. Estas diferencias pueden deberse, además de a las posibles diferencias de composición entre lotes de naranjas ya comentado, a las diferencias de tamaño medio de partícula encontradas (Ilari and Mekkaoui 2005). El mayor α en este caso puede relacionarse con un menor tamaño de las partículas, comparado con el descrito en el apartado 3 (0,190 mm frente a 0,240 mm, respectivamente).

La densidad real de los polvos fue calculada mediante la Ec (3.10) del apartado 3 (sección 3.2.5.5), a partir de las humedades de los productos liofilizados y asumiendo que todos los solutos son carbohidratos. Como los productos liofilizados partieron del mismo zumo formulado y su humedad no mostró diferencias significativas, era de esperar que tampoco hubiera diferencias significativas en su densidad real (Tabla 4.3). No obstante, las densidades aparentes, tanto del polvo vertido como compactado, sí mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las muestras. La muestra P (50°C), con mayor presencia de partículas finas (Figura 4.2) capaces de ocupar los huecos entre las partículas de mayor tamaño, permite una acomodación más compactada del polvo en este caso, lo que supone una mayor densidad aparente del polvo vertido y compactado. De hecho, las muestras también presentaron diferencias significativas en cuanto a la porosidad ($p < 0,05$), que fue menor en la muestra P (50°C). Los índices de Hausner y Carr calculados a partir de estas densidades no mostraron diferencias significativas entre sí ($p < 0,05$, Tabla 4.3), en coherencia con la ausencia de diferencias en el ángulo de reposo ya comentadas. Ambos se encontraron entre los parámetros de flujo aceptables, es decir polvos poco cohesivos, con un flujo libre y mayor resistencia a la compactación.

Como puede observarse en la Tabla 4.3, la temperatura de secado no afectó a la fuerza máxima de compresión del polvo ($p>0,05$). Este resultado era esperable, ya que ambas muestras provienen exactamente de la misma formulación y los correspondientes productos en polvo no mostraron diferencias significativas en el tamaño de partícula, ni en ninguno de los parámetros que evaluaron la fluidez del mismo o su compresibilidad. Por su parte, las diferencias de color observadas en las tortas por efecto de la temperatura dejan de ser significativas en los productos en polvo ($p>0,05$, Tabla 4.3)

4.3.4. Comportamiento del polvo frente a la rehidratación

En la Tabla 4.4 podemos observar que las dos muestras no mostraron diferencias significativas en la mojabilidad ($p>0,05$), lo cual era de esperar al no haber diferencias composicionales ni de tamaño medio de partícula entre ambas. Además, se obtuvieron las curvas de flujo para los productos en polvo rehidratados (Figura 4.3), obtenidos a partir del zumo liofilizado a 30 y 50°C.

Los datos obtenidos se ajustaron al modelo de Ostwald-de Waele (Tabla 4.4), en donde podemos confirmar la naturaleza pseudoplástica de ambos productos ($n<1$). Con los valores de K y n obtenidos del modelo, se calculó el valor de la viscosidad a un gradiente de 100 s^{-1} (Tabla 4.4). Las muestras no mostraron diferencias significativas entre ellas en ninguno de los parámetros reológicos evaluados ($p>0,05$). En este caso, los parámetros reológicos fueron muy similares a los encontrados en la experiencia descrita en el apartado 3 (sección 3.3.4) para el polvo de zumo de naranja formulado rehidratado.

Las muestras rehidratadas a partir de los polvos obtenidos del zumo liofilizado a diferentes temperaturas, si mostraron diferencias significativas entre ellas ($p < 0,05$), en cuanto a la luminosidad y tono (Tabla 4.4). Sin embargo, la diferencia global de color calculada entre ellas (Ec. 3.15), nos da un valor de 1,2, lo que nos indica que diferencia de color no es perceptible al ojo humano (Bodart et al. 2008).

Tabla 4.4. Valores promedios (\pm) desviación estándar de las diferentes propiedades analizadas a los productos rehidratados obtenidos a partir de zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y liofilizado a 30 (R 30 °C) y 50 °C (R 50 °C).

Propiedad ⁽¹⁾	Muestra	
	R (30°C)	R (50°C)
Mojabilidad (s)	32 \pm 2 ^a	30 \pm 2 ^a
n	0,75 \pm 0,03 ^a	0,753 \pm 0,016 ^a
K (Pa sⁿ)	0,05 \pm 0,01 ^a	0,039 \pm 0,003 ^a
η (mPa s)	10 \pm 2 ^a	8,4 \pm 0,6 ^a
L*	45,86 \pm 0,10 ^a	46,65 \pm 0,04 ^b
a*	3,9 \pm 0,1 ^b	3,13 \pm 0,06 ^a
b*	27 \pm 1 ^a	26,85 \pm 0,03 ^a
C*	27,0 \pm 0,6 ^a	27,03 \pm 0,04 ^a
h*	81,66 \pm 0,08 ^a	83,35 \pm 0,12 ^b

(1) Parámetros del modelo Ostwald de Waele (K: índice de consistencia; n: índice de comportamiento al flujo) y viscosidad a gradiente de velocidad = 100 s⁻¹ (η). L*, C* y h*: luminosidad, croma y tono de color; a* y b* coordenadas de color. La misma letra en superíndice (a-b), por filas, indica los grupos homogéneos establecidos por el ANOVA ($p < 0,05$).

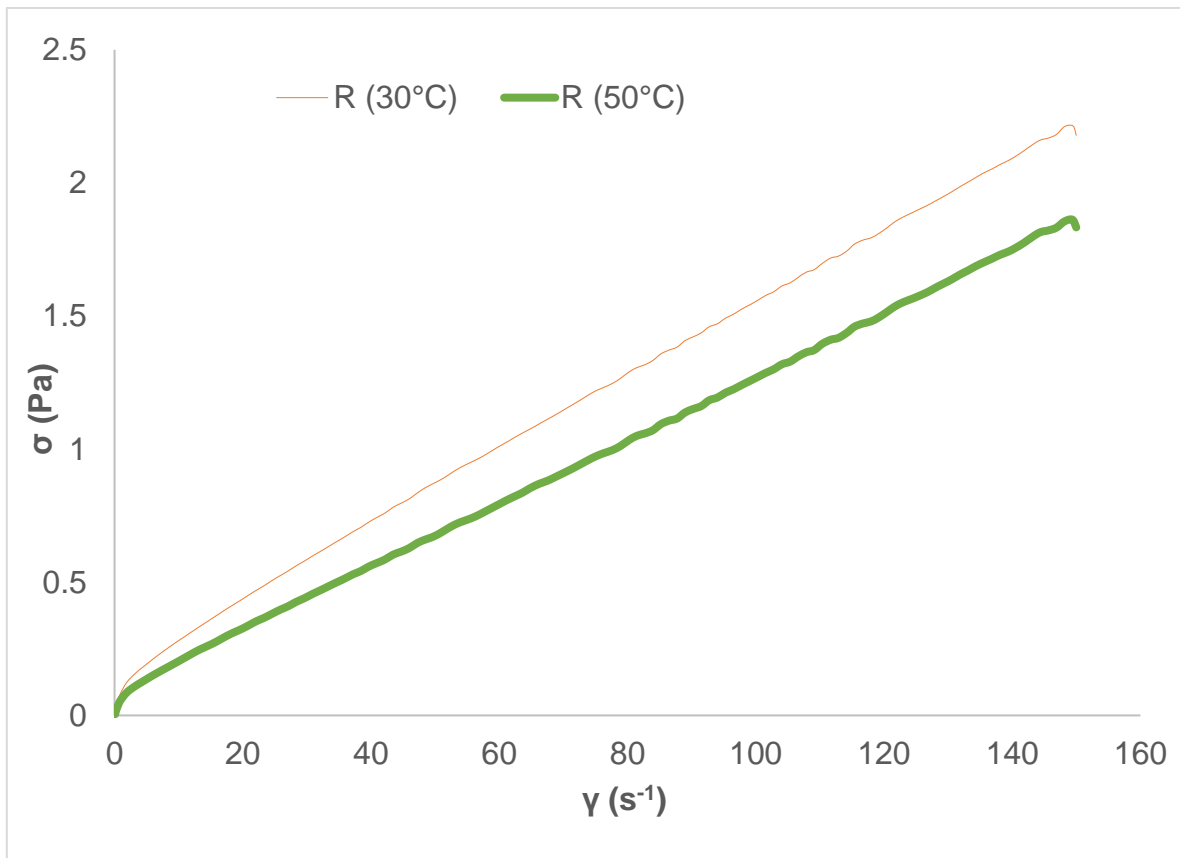


Figura 4.3. Reograma de los productos rehidratados provenientes del zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú y liofilizado a 30 y 50°C.

4.3.5. Análisis sensorial

Para analizar los datos de la prueba triangular se sumaron las respuestas correctas dadas por los catadores y el resultado se comparó con el dato correspondiente a la tabla estadística de pruebas triangulares, para evaluar si existe diferencia significativa entre las muestras al 95% de probabilidad. Del total de las 60 triadas evaluadas, 20 mostraron resultados correctos. Como el valor tabulado es 27, mayor que el experimental, puede concluirse que no se encontraron diferencias significativas entre las 2 muestras de polvo rehidratado, R(30°C) y R(50°C), ya que

el valor tabulado representa el número mínimo de respuestas correctas necesarias para encontrar diferencias significativas entre dos muestras.

4.4. Conclusión

El estudio realizado para conocer si la temperatura aplicada durante el secado por liofilización afecta a las características del producto liofilizado obtenido a partir de un zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú, permite recomendar el secado a 50 °C frente a hacerlo a 30 °C. En cuanto a los compuestos bioactivos, la liofilización supone un aumento de la vitamina C y una disminución tanto de los fenoles como de los carotenoides totales. Sin embargo, aplicar 50 °C no afecta en mayor medida a TP ni a TC pero promueve un mayor aumento del contenido de VC en comparación con hacerlo 30 °C. En lo que se refiere a las características de la torta liofilizada obtenida, la temperatura de secado no afectó a la porosidad pero, aunque ésta mostró siempre un carácter crujiente, la obtenida a 50 °C resultó más resistente a la rotura ante la aplicación de fuerzas pequeñas, lo que facilita el manejo del producto. En cambio, cuando se somete a fuerzas de cizalla grandes como las aplicadas para la obtención del producto en polvo, aunque el tamaño medio de partícula, la mojabilidad y el color del polvo no se ven afectados, se obtienen más partículas de polvo fino si el secado se ha hecho a mayor temperatura, lo que disminuye la porosidad interpartícula y permite un mejor empaquetamiento. Por otra parte, la temperatura de secado no afectó al tiempo de mojado durante la rehidratación ni al color, reología y percepción sensorial del producto rehidratado. Por todo lo anterior, y teniendo en cuenta que liofilizar a 50 °C supone una disminución del 64% del tiempo de proceso con respecto a hacerlo a 30 °C, con el consiguiente ahorro energético, es por lo que se recomienda la liofilización a 50°C para la obtención de un producto, tanto en formato torta como polvo para rehidratar, obtenido a partir zumo de naranja.

**5. SOLUCIÓN ANALÍTICA DE UN
MODELO MATEMÁTICO DE
LIOFILIZACIÓN BASADO EN LA LEY
DE DARCY: APLICACIÓN A UN
PRODUCTO DE NARANJA
OBTENIDO A PARTIR DE SU ZUMO**

5.1. Justificación del estudio

Como ya se ha comentado en la Introducción de esta tesis, la principal ventaja del proceso de liofilización es la calidad del producto, generando una mínima degradación térmica, la retención de materiales volátiles responsables del aroma y sabor y la rigidez estructural del material secado. La principal desventaja de la liofilización es el alto coste de inversión inicial y el coste del proceso derivado de los requisitos de baja presión y larga duración. Por todo ello, la representación matemática de la liofilización se ha estudiado extensamente, con el fin de aplicar la optimización del proceso (George and Datta 2002; Liapis and Litchfield 1979; Liapis and Bruttini 1994; Lopez-Quiroga et al. 2012; Mascarenhasa et al. 1997).

Liapis and Litchfield (1979) modelaron el proceso de liofilización basado en la ley de Fourier para la transferencia de calor y el flujo de Knudsen para el vapor de agua con el fin de encontrar una ley de control óptima. Liapis and Bruttini (1994) modelaron el proceso de liofilización basado en la ley de Fourier para la transferencia de calor y la ley de Darcy para el flujo de vapor de agua y dividieron el proceso de liofilización en dos etapas. La primera etapa es la liofilización con transferencia de calor en zonas congeladas y porosas; y la segunda etapa cuando la zona congelada se ha agotado y solo hay un flujo de agua limitado desde la zona porosa. Ambas etapas se resolvieron numéricamente. Ambos modelos discutidos (Liapis and Bruttini 1994; Liapis and Litchfield 1979) tienen una singularidad en el tiempo cero como se demostrará más adelante en este apartado (sección 5.2.2.) (Mascarenhasa et al. 1997) presentaron las ecuaciones que gobiernan la liofilización y la formulación de elementos finitos en un espacio axisimétrico bidimensional. Este modelo tiene la misma singularidad antes descrita a tiempo cero, como se demostrará más adelante. George and Datta (2002) propusieron una ecuación derivada de la solución analítica de transferencia de calor promediada y transferencia de masa difusivo-convectiva. Como este modelo es el resultado de una solución analítica, se resolvió la singularidad referida a tiempo cero. Sin embargo, George and Datta (2002) no tomaron en cuenta la transferencia de calor

por conducción y la ecuación deducida es explícita en el tiempo e implícita en la humedad. Lopez-Quiroga *et al.* (2012) modelaron el proceso de liofilización basado en la ley de Fourier para la transferencia de calor y la ley de Darcy para el flujo de vapor de agua con el fin de encontrar una ley de control óptima. Al igual que los modelos basados en la ley de Fourier, la de Darcy y/o los basados en el flujo de Knudsen, las ecuaciones de Lopez-Quiroga *et al.*, (2012) tienen la singularidad en el tiempo cero, al comienzo de la dinámica de la liofilización. Esta singularidad es el resultado de la ley de Darcy (o flujo de Knudsen) y las ecuaciones de transferencia de calor aplicadas en la zona porosa, que al inicio del proceso de liofilización tiene espesor cero. Por lo tanto, la tasa de pérdida de agua basada en la ley de Darcy (o ecuaciones de flujo de Knudsen) y de transferencia de calor resulta en una indeterminación. Todos los estudios comentados (Liapis and Bruttini 1994; Liapis and Litchfield 1979; Lopez-Quiroga *et al.* 2012; Mascarenhas *et al.* 1997) resuelven numéricamente las ecuaciones dinámicas asumiendo un espesor de la zona porosa pequeño, pero no nulo, en el tiempo cero.

En este sentido, para resolver la singularidad a tiempo cero, en esta parte del trabajo se pretende proponer una solución analítica para la ecuación de transferencia de humedad, basada en la ley de Darcy aplicada a la dinámica experimental de liofilización del zumo de naranja formulado con goma Arábica y fibra de bambú, y conocer su capacidad de predicción para el mismo producto a diferentes temperaturas de liofilización. Los resultados de este trabajo se han publicado en la revista *CyTA - Journal of Food* (Uscanga-Ramos *et al.* 2021).

5.2. Material y métodos

La metodología seguida en apartado está estructurada de la siguiente manera: en el apartado 5.2.1 se detalla la nomenclatura utilizada, en el apartado 5.2.2 se desarrolla el modelo matemático a aplicar y se deduce la solución analítica y en el apartado 5.2.3 se detalla la metodología experimental seguida para la obtención de los datos de la dinámica de liofilización de la muestra a base de *zum de naranja* y *para la solución del modelo*.

5.2.1. Nomenclatura

A	Sección transversal del producto	m^2
D	Diámetro del producto	m
h	Coefficiente de transferencia de calor	$W \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
k	Conductividad de Calor	$W \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
K	Permeabilidad de Darcy del producto seco	m^2
K^*	Pseudo permeabilidad de Darcy del producto seco	m^{2+n}
l	Espesor del producto	m
m	Masa	kg
n	Índice de desviación ideal	
p	Presión Parcial	Pa
r	Velocidad de pérdida de masa	$kg \cdot s^{-1}$
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K ó $^{\circ}C$
X	Humedad en base seca	$kg \text{ agua} \cdot (kg \text{ de masa seca})^{-1}$
Z	Coordenada rectangular	m

Símbolos griegos

α	Difusividad térmica	$m^2 \cdot s^{-1}$
λ	Sublimación de calor latente	$J \cdot kg^{-1}$
μ	Viscosidad	$Pa \cdot s$

ρ Densidad $kg \cdot m^{-3}$

Subíndices

0 En inicial ($t \ll 0$)
 ∞ En la trampa de vacío
env Para el ambiente
f Al final
h Para la placa caliente
s Para la materia seca
w Para agua
wi Para hielo de agua
wv Para vapor de agua
 β En zona de congelación
 γ En la zona del producto poroso

Grupos adimensionales

Bi Numero Biot
 Φ Humedad sin Dimensiones
 τ Numero de Fourier
 ξ Coordenadas sin dimensiones
 Ψ Temperatura adimensional

5.2.2. Desarrollo del modelo

La fuerza impulsora para la liofilización es el gradiente de presión entre la presión del vapor de agua ($p_{wv\beta\gamma}$) en el hielo en el frente de sublimación y la presión de la trampa de vacío ($p_{wv\infty}$) cuando $p_{wv\beta\gamma} > p_{wv\infty}$. Esta fuerza impulsora produce un flujo de vapor de agua a través de un cuerpo poroso (el producto seco entre el frente de sublimación y la superficie del producto) que puede ser descrito por la ley de Darcy. Por lo tanto, la tasa de pérdida de humedad debe definirse matemáticamente como,

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{A\rho_{wv}K}{m_{s0}\mu_{wv}l_{\gamma}}(p_{wv\beta\gamma} - p_{\infty}) \dots\dots\dots(5.1)$$

Como consecuencia, la velocidad de pérdida de agua es,

$$r_w = -\frac{m_{s0}}{A} \frac{dX}{dt} \dots\dots\dots(5.2)$$

Tanto la presión del vapor de agua sobre el hielo (Pa) como la viscosidad del vapor de agua (Pa.s) son función de la temperatura (K). Estas funciones de la temperatura se obtuvieron de los datos de Geankoplis (1998) ajustados por regresión lineal a la ecuación extendida de Antoin y una relación lineal,

$$p_{wv\beta\gamma} = e^{-3168.8+83545/T_{\beta\gamma}+529.54\ln(T_{\beta\gamma})-1.359\times 10^{-3}T_{\beta\gamma}^2} \dots\dots\dots(5.3)$$

$$\mu_{wv} = -8.20744\times 10^{-6} + 9.88333\times 10^{-8}T \dots\dots\dots(5.4)$$

El frente de sublimación requiere flujo de calor para mantener la temperatura necesaria para asegurar $p_{wv\beta\gamma} > p_{wv\infty}$. Este flujo de calor proviene tanto de la placa

calefactora en contacto con el producto congelado como del entorno de la muestra seca.

El calor transferido desde la placa calefactora al producto congelado está representado por:

$$k_{\beta} \frac{\partial T_{\beta}}{\partial z} = h_{\beta} (T_{\beta} - T_h) \quad \text{a } z=0 \text{ y } t>0 \dots\dots\dots(5.5)$$

y, de acuerdo con la Ley de Fourier, el calor conducido a la zona congelada es:

$$\frac{\partial T_{\beta}}{\partial t} = \alpha_{\beta} \left(\frac{\partial^2 T_{\beta}}{\partial z^2} \right) \quad \text{en } 0 \leq z \leq l_{\beta} \text{ y } t > 0 \dots\dots\dots(5.6)$$

Este calor conducido (Ec. 5.6) debe llegar al frente de sublimación ($z=l_{\beta}$), en el que debe dividirse en el calor conducido a la zona porosa y el calor latente de sublimación; o el calor conducido (Ec. 5.6) se agrega al calor conducido desde la zona porosa y ambos suministran el calor latente de sublimación. Ambos fenómenos se representan como:

$$-k_{\beta} \frac{\partial T_{\beta}}{\partial z} = -k_{\gamma} \frac{\partial T_{\gamma}}{\partial z} + r_w \lambda_{wi} \quad \text{a } z=l_{\beta} \text{ y } t>0 \quad \text{ó}$$

$$-k_{\beta} \frac{\partial T_{\beta}}{\partial z} + k_{\gamma} \frac{\partial T_{\gamma}}{\partial z} = r_w \lambda_{wi} \quad \text{a } z=l_{\beta} \text{ y } t>0 \dots\dots\dots(5.7)$$

Adicionalmente en el frente de sublimación las zonas congeladas y porosas están en equilibrio térmico:

$$T_{\beta} = T_{\gamma} \quad \text{a } z=l_{\beta} \text{ y } t>0 \quad \text{ó}$$

$$\frac{\partial T_{\beta}}{\partial t} = \frac{\partial T_{\gamma}}{\partial t} \quad \text{a } z=l_{\beta} \text{ y } t>0 \dots\dots\dots(5.8)$$

La fracción de calor conducida a la zona porosa; o el calor conducido desde la zona porosa, sigue la Ley de Fourier

$$\frac{\partial T_{\gamma}}{\partial t} = \alpha_{\gamma} \left(\frac{\partial^2 T_{\gamma}}{\partial z^2} \right) \quad \text{en } l_{\beta} \leq z \leq l \text{ y } t > 0 \dots\dots\dots(5.9)$$

Finalmente, la fracción de calor conducida a la zona porosa debe llegar a la superficie del producto y transferirse al entorno; o el calor se transfiere de los alrededores a las zonas porosas. Ambos fenómenos están representados por,

$$-k_{\gamma} \frac{\partial T_{\gamma}}{\partial z} = h_{\gamma} (T_{\gamma} - T_{env}) \quad \text{a } z=l \text{ y } t > 0 \dots\dots\dots(5.10)$$

Como consecuencia de la sublimación del agua, el frente de sublimación se mueve en función de la tasa de pérdida de humedad:

$$\frac{dl_{\beta}}{dt} = \frac{m_{s0}}{A\rho_{wi}} \frac{dX}{dt} \dots\dots\dots(5.11)$$

y la longitud total de la muestra es:

$$l = l_{\beta} + l_{\gamma} \dots\dots\dots(5.12)$$

Las Ecs. (5.1) - (5.12) presentan una singularidad en el tiempo cero. En la dinámica de liofilización, a tiempo cero el producto está completamente congelado: $l = l_{\beta}$ y $l_{\gamma} = 0$. El hecho de que $l_{\gamma} = 0$ conlleva una indeterminación en la Ec. (5.1) y elimina

la existencia de la ecuación (5.9). Todos los modelos de liofilización discutidos en la justificación de este apartado (Liapis and Bruttini 1994; Liapis and Litchfield 1979; Lopez-Quiroga et al. 2012; Mascarenhas et al. 1997) deben resolverse numéricamente asumiendo que $l_\gamma > 0$ para evitar la singularidad. Como corolario, las soluciones numéricas del sistema requieren consideraciones especiales para las etapas iniciales cuando debido a las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) el sistema es rígido.

Sin embargo, asumiendo que la temperatura del frente de sublimación puede mantenerse constante (o en un valor promedio), la ecuación (5.1) admite solución analítica. Incluso es posible introducir una desviación del comportamiento de idealidad de la ley de Darcy en forma de un índice de no idealidad. Para un comportamiento ideal tenemos $n = 0$ y para representar un comportamiento no ideal $n > 0$. La ley de Darcy no ideal es:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{A\rho_{wv}K^*}{m_{s0}\mu_{wv}l_\gamma^{1+n}}(p_{wv\beta\gamma} - p_\infty) \dots\dots\dots(5.1a)$$

En la Ec. (5.1a) K^* es una pseudopermeabilidad de Darcy. De las Ecs. (5.11) y (5.12),

$$l_\gamma = l - \frac{m_{s0}}{A\rho_{wi}} X \dots\dots\dots(5.13)$$

Entonces, la Ec. (5.1a) se convierte en:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{a_1K^*}{(l - a_2X)^{1+n}} \quad \text{o} \quad -\frac{1}{a_2} \int_{X_0}^X (l - a_2X)^{1+n} d(-a_2X) = -a_1K_m \int_{0+}^t dt \dots(5.14)$$

$$\text{Con } a_1 = \frac{A\rho_{wv}(p_{wv\beta\gamma} - p_\infty)}{m_{s0}\mu_{wv}} \quad a_2 = \frac{m_{s0}}{A\rho_{wi}} \quad \text{o} \quad a_2 X_0 = l$$

Donde a_1 y a_2 son valores constantes que dependen de las propiedades del producto y de los valores calculados con las Ecs. (5.3) y (5.4).

La singularidad de las ecuaciones (5.1a) o (5.14) pueden resolverse mediante la integración entre X_0 a X y 0 a t para obtener,

$$X = \frac{l - \left((n+2)a_2 a_1 K^* t \right)^{1/(n+2)}}{a_2} \dots\dots\dots(5.15)$$

La Ec. (5.15) es una solución analítica para Ec. (5.1) válida a $t=0$, que supone que $X = X_0$ y es válida tanto para la ley de Darcy ideal ($n=0$) como no-ideal. Sin embargo, la Ec. (5.15) requiere la temperatura del frente de sublimación para calcular la presión de vapor del hielo con la Ec. (5.3). Las etapas del proceso necesarias para utilizar la Ec. (5.15) se detallan en el siguiente apartado, que contiene la metodología ya aplicada a la muestra considerada para esta parte del estudio.

5.2.3. Metodología

5.2.3.1 Procedimiento experimental

Para este estudio se utilizó zumo de naranja (*Citrus x sinensis* var. Navelina) al que se añadió goma Arábica y fibra de bambú, en una proporción 100:5:1, respectivamente, siguiendo el mismo procedimiento descrito en los apartados 3 y 4 de esta tesis. Todas las muestras preparadas se distribuyeron en recipientes de aluminio de 5,8 cm de diámetro y 1 cm de espesor y se congelaron durante 48 horas a -45°C (Liebherr Medline, LCT 2325, Alemania) hasta su secado por liofilización.

La etapa de secado se llevó a cabo utilizando el mismo liofilizador Telstar Lyo Quest 55 (Terrassa, España) de los apartados anteriores, en este caso a 5 y 50 Pa y a temperatura ambiente $\approx 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (serie 1), $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (serie 2) y $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (serie 3). En todos los casos se asumió $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ como temperatura ambiente.

El seguimiento de la dinámica de liofilización se llevó a cabo mediante el control de la pérdida de peso de las muestras. La medición se realizó por triplicado en tres muestras diferentes que fueron desechables para cada tiempo. Se programaron suficientes experiencias de liofilización para obtener datos cada tres horas, hasta alcanzar un peso estable. La humedad inicial de la muestra antes de la liofilización se evaluó por triplicado en un horno de vacío (Vaciotem-T 4001489, JP Selecta, España) a $60 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $<100\text{ mmHg}$, hasta alcanzar un peso constante de acuerdo con el método oficial. 20.013 (AOAC 2000).

5.2.3.2. Análisis adimensional

Para normalizar las variables independientes (tiempo t y coordenadas z_{β} , z_{γ}), se introdujeron las siguientes variables adimensionales y constantes,

$$\Phi = \frac{X}{X_0} \quad \Psi_{\beta} = \frac{T_{\beta} - T_f}{T_0 - T_f} \quad \Psi_{\gamma} = \frac{T_{\gamma} - T_f}{T_0 - T_f} \quad \Psi_h = \frac{T_h - T_f}{T_0 - T_f} \quad \Psi_{env} = \frac{T_{env} - T_f}{T_0 - T_f}$$

$$\tau = \frac{\alpha_{\gamma} t}{l^2} \quad \xi_{\gamma} = \frac{z_{\gamma}}{l} \quad \xi_{\beta} = \frac{z_{\beta}}{l} \quad Bi_{\beta} = \frac{h_{\beta} l}{k_{\beta}} \quad Bi_{\gamma} = \frac{h_{\gamma} l}{k_{\gamma}}$$

Ecuaciones adimensionales

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = - \frac{A \rho_{wv} K^* l^2}{X_0 \alpha_{\gamma} m_{s0} \mu_{wv} l_{\gamma}^{1+n}} (p_{w_{\beta\gamma}} - p_{\infty}) \dots\dots\dots(5.1b)$$

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi_{\beta}} = Bi_{\beta} (\Psi_{\beta} - \Psi_h) \quad \text{a} \quad \xi_{\beta} = 0 \text{ y } \tau > 0 \dots\dots\dots(5.5b)$$

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \tau} = \frac{\partial \Psi_{\gamma}}{\partial \tau} \quad \text{a} \quad \xi = \frac{l_{\beta}}{l} \quad \text{y} \quad \tau > 0 \quad \dots\dots\dots(5.6b)$$

$$-\left(\frac{k_{\beta}}{k_{\gamma}}\right) \frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \xi_{\beta}} + \frac{\partial \Psi_{\gamma}}{\partial \xi_{\gamma}} = \frac{r_w \lambda_f l}{k_{\gamma} (T_0 - T_f)} \quad \text{a} \quad \xi = \frac{l_{\beta}}{l} \quad \text{y} \quad \tau > 0 \quad \dots\dots\dots(5.7b)$$

$$\frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial \tau} = \frac{\alpha_{\beta}}{\alpha_{\gamma}} \left(\frac{\partial^2 \Psi_{\beta}}{\partial \xi_{\beta}^2} \right) \quad \text{en} \quad 0 \leq \xi_{\beta} \leq \frac{l}{l_{\beta}} \quad \text{y} \quad \tau > 0 \quad \dots\dots\dots(5.8b)$$

$$\frac{\partial \Psi_{\gamma}}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial^2 \Psi_{\gamma}}{\partial \xi_{\gamma}^2} \right) \quad \text{en} \quad \text{y} \quad \tau > 0 \quad \dots\dots\dots(5.9b)$$

$$-\frac{\partial \Psi_{\gamma}}{\partial \xi_{\gamma}} = Bi_{\gamma} (\Psi_{\gamma} - \Psi_{env}) \quad \text{a} \quad \xi_{\gamma} = 1 \quad \text{y} \quad \tau > 0 \quad \dots\dots\dots(5.10b)$$

$$\frac{d(l_{\beta}/l)}{d\tau} = \frac{X_0 m_{s0}}{l A \rho_{wi}} \frac{d\Phi}{d\tau} \quad \dots\dots\dots(5.11b)$$

5.2.3.3. Solución del modelo

Las ecuaciones de transferencia de calor (ecuaciones 5.5b-5.10b) se pueden discretizar en coordenadas espaciales para obtener el siguiente sistema de EDO,

$$\frac{\Psi_{\beta 2} - \Psi_{\beta 0}}{2\Delta \xi_{\beta}} = Bi_{\beta} (\Psi_{\beta 1} - \Psi_h) \quad \text{a} \quad j=1 \quad \dots\dots\dots(5.5c)$$

$$\frac{d\Psi_{\beta j}}{d\tau} = \frac{\alpha_{\beta}}{\alpha_{\gamma}} \left(\frac{\Psi_{\beta j+1} - 2\Psi_{\beta j} + \Psi_{\beta j-1}}{\Delta \xi_{\beta}^2} \right) \quad \text{para} \quad j=1, 2, \dots, N+1 \quad \dots\dots\dots(5.6c)$$

$$-\left(\frac{k_{\beta}}{k_{\gamma}}\right) \frac{\Psi_{\beta N+2} - \Psi_{\beta N}}{2\Delta \xi_{\beta}} + \frac{\Psi_{\gamma 2} - \Psi_{\gamma 0}}{2\Delta \xi_{\gamma}} = \frac{r_w \lambda_f l}{k_{\gamma} (T_0 - T_f)} \quad \text{a} \quad j=N+1 \quad \text{y} \quad i=1 \quad (5.7c)$$

$$\frac{\alpha_{\beta}}{\alpha_{\gamma}} \left(\frac{\Psi_{\beta N+2} - 2\Psi_{\beta N+1} + \Psi_{\beta N}}{\Delta \xi_{\beta}^2} \right) = \frac{\Psi_{\gamma 2} - 2\Psi_{\gamma 1} + \Psi_{\gamma 0}}{\Delta \xi_{\gamma}^2} \quad \text{a} \quad j=N+1 \quad \text{y} \quad i=1 \quad (5.8c)$$

$$\frac{d\Psi_{\gamma i}}{d\tau} = \frac{\Psi_{\gamma i+1} - 2\Psi_{\gamma i} + \Psi_{\gamma i-1}}{\Delta\xi_{\gamma}^2} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, N+1 \dots\dots\dots(5.9c)$$

$$-\frac{\Psi_{\gamma N+2} - \Psi_{\gamma N}}{2\Delta\xi_{\gamma}} = Bi_{\gamma} (\Psi_{\gamma N+1} - \Psi_{env}) \quad \text{a } i = N+1 \dots\dots\dots(5.10c)$$

Donde $\Delta\xi_{\beta} = \frac{l_{\beta}/l}{N}$ y $\Delta\xi_{\gamma} = \frac{l_{\gamma}/l}{N}$

Las Ecs. (5.5c) - (5.10c) se puede resolver numéricamente mediante cualquier método común para las EDOs. Durante el secado por congelación, el frente de sublimación se mueve siguiendo la Ec. (5.11b). Sin embargo, para aplicar la solución analítica (Ec. 5.15), las Ecs. (5.5c) - (5.10c) se puede resolver a un valor constante $l_{\beta} = l/2$, para obtener una temperatura de frente de sublimación promedio pseudoestacionaria. Para resolver las Ecs. (5.5c) - (5.10c) se requiere la tasa de pérdida de agua (r_w) y, por lo tanto, en el apartado siguiente se discute la estimación de r_w en dos casos.

5.2.3.4. Aplicación del modelo analítico

La solución analítica para la dinámica de liofilización (Ec. 5.15) se puede aplicar en 2 casos: para la estimación de la pseudo permeabilidad de Darcy a partir de resultados experimentales o para predecir el tiempo de liofilización.

Caso 1. En el caso de la estimación de la pseudo permeabilidad de Darcy por ajuste a los resultados experimentales r_w se puede estimar a partir de.

$$r_w = -\frac{m_{s0}}{A} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right)_{exp} \dots\dots\dots(5.16)$$

Caso 2. En el caso de la predicción del tiempo de liofilización, se debe suponer una estimación inicial de la temperatura del frente de sublimación ($T_{\beta\gamma}$) (entre la

temperatura de saturación del hielo a la presión de trabajo p_{wi} y 273,15 K). La Ec. (5.15) se resuelve con una estimación inicial y r_w se estima con la ecuación. (5.16) (los gradientes no son experimentales y se obtienen con la ecuación 5.15). Con un r_w estimado, las Ecs. (5.5c) - (5.10c) se resuelven para calcular una temperatura pseudo estacionaria promedio del frente de sublimación. El procedimiento se repite hasta que se obtiene la convergencia.

5.3. Resultados

Como se detalla al inicio de la sección, el modelo se desarrolló en base al mecanismo de la ley de Darcy para vapor de agua fluyendo a través del producto seco como medio poroso. Para probar la naturaleza mecánica del modelo se ajustaron las propiedades a una sola cinética de liofilización y se reprodujo la conducta de otra cinética de liofilización a diferente temperatura. Como los parámetros del modelo son la permeabilidad de Darcy o la pseudo permeabilidad y un índice de desviación en función de la temperatura del frente de liofilización en pseudo estado estable, el modelo debe reproducir las cinéticas del mismo producto congelado a las mismas condiciones. Un cambio en la composición de la torta o en las condiciones de congelación puede producir un cambio en las características de porosidad de la muestra liofilizada, alterando las propiedades de permeabilidad al vapor de agua. Debido a la complejidad de manejo de las muestras congeladas, especialmente por su pequeño tamaño y la temperatura ambiente en el momento de realizar esta parte del trabajo, de todas las experiencias realizadas a las 2 presiones y 3 temperaturas de secado, sólo se obtuvieron dos cinéticas de pérdida de peso durante la liofilización con resultados congruentes. Éstas fueron las obtenidas a 50 Pa y 30 ó 40 °C, las cuales fueron suficientes para probar la naturaleza mecánica del modelo.

5.3.1. Estimación de la permeabilidad y pseudo permeabilidad

Las ecuaciones de transferencia de calor (ecuaciones 5.5c-5.10c) se resolvieron mediante la rutina ode15s de Matlab en las condiciones experimentales del experimento realizado a 30 °C (serie 1) y $l_{\beta} = l/2$.

Tabla 5.1. Variables y propiedades para las ecuaciones de transferencia de calor en la serie experimental 1 (secado a 30 °C).

Variable/Propiedad	Valor	Referencia
N	15	Este estudio
T_0, T_f	-27, 30 °C	Experimental
T_h, T_{env}	30, 30 °C	Experimental
A, l	$2,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2, 0,01 \text{ m}$	Experimental
p_{∞}	50 Pa	Experimental
m_{s0}	$5,4 \times 10^{-3} \text{ kg}$	Experimental
$(\Delta X/\Delta t)_{exp}$	$9,2 \times 10^{-5} \text{ kg agua} \cdot \text{kg masa seca}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Experimental, promediada de las tres replicas.
ΔH_s	$2,78 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	Geankoplis (1988)
k_{β}, k_{γ}	$2,5, 0,15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	Lopez-Quiroga et al., (2012)
$\alpha_{\beta}, \alpha_{\gamma}$	$(5,2, 1,10) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Lopez-Quiroga et al., (2012)
h_{β}, h_{γ}	$8, 12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$	Correlaciones empíricas de convección natural.

Las variables y propiedades completas se enumeran en la Tabla 5.1. El valor experimental de $(\Delta X/\Delta t)_{exp}$ para la Ec. (5.16) se calculó con las 3 réplicas independientes logradas para el conjunto del experimento.

La evolución de la temperatura obtenida para la zona congelada se representa en la Figura 5.1 y para la zona seca (porosa) en la Figura 5.2. Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran que como el frente de sublimación y la pérdida de agua se consideran constantes, las ecuaciones de transferencia de calor alcanzan una temperatura pseudoestacionaria.

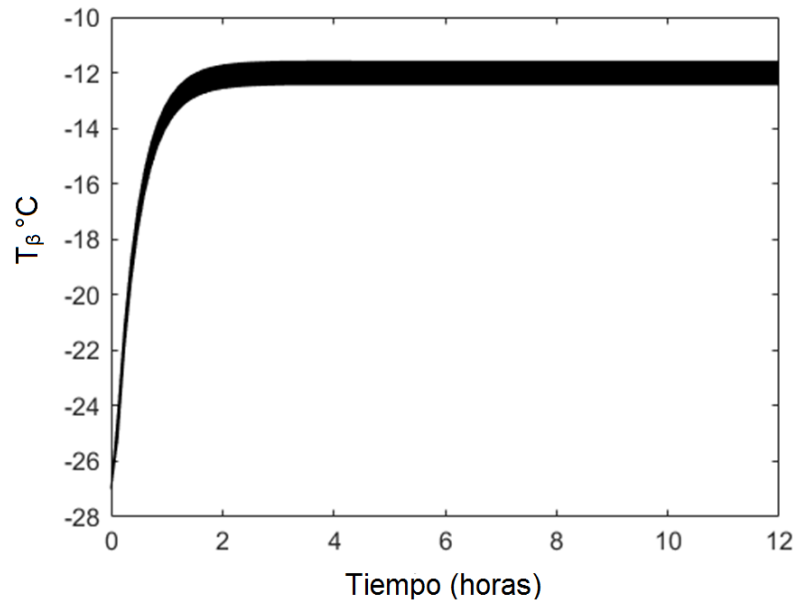


Figura 5.1. Evolución de la temperatura en los 15 puntos de la zona congelada obtenida por solución de las Ecs. (5.5c) - (5.10c) con las variables y propiedades enumeradas en la Tabla 5.1.

Esta temperatura del frente de sublimación pseudo-estacionaria fue de $-12,1$ °C. Con esta temperatura, la presión de vapor de agua promedio y la viscosidad en el frente de sublimación se calcularon con las Ecs. (5.3) y (5.4) y las constantes a_1 y a_2 se calcularon con las definiciones detalladas para la Ec. (5.14). Entonces, la permeabilidad de Darcy (para el comportamiento ideal $n=0$) y la pseudopermeabilidad (para el comportamiento no ideal $n>0$) se estimaron mediante mínimos cuadrados no lineales. Los resultados, junto con todas las variables, se enumeran en la Tabla 5.2 y las ecuaciones ajustadas junto con las tres réplicas de la serie experimental 1 se grafican en la Figura 5.3.

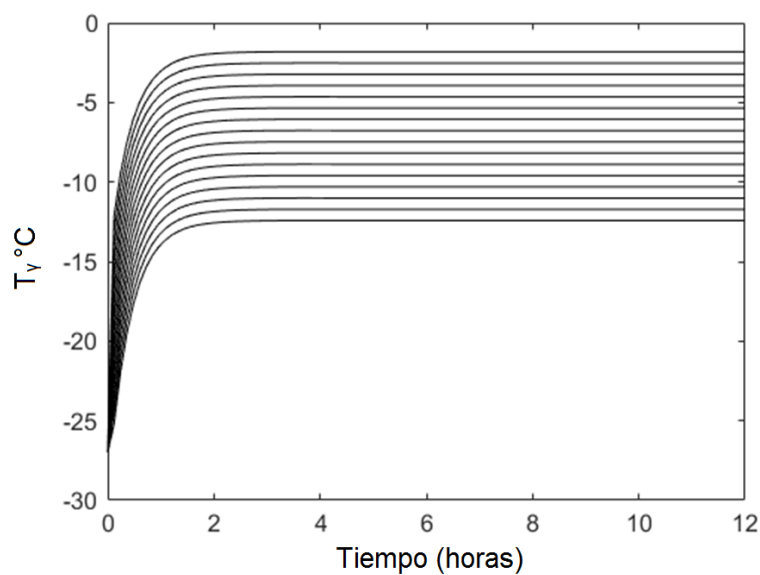


Figura 5.2. Evolución de la temperatura en los 15 puntos de la zona porosa obtenida por solución de las Ecs. (5.5c) - (5.10c) con las variables y propiedades enumeradas en la Tabla 5.1.

Tabla 5.2. Variables y propiedades ajustadas obtenidas por mínimos cuadrados no lineales de la ec. (5.15) sobre la cinética de liofilización experimental de la serie 1 (secado a 30 °C).

Variable/Propiedad	Valor	Referencia
X_0	4 kg agua · (kg masa seca) ⁻¹	Experimental, promediado de tres replicas independientes.
$T_{i\beta\gamma}$	-12,1 °C	Resultado de la transferencia de calor pseudo-estacionaria
ρ_{wi}	900 kg · m ⁻³	Geankoplis (1988)
$K, n=0$	2,50x10 ⁻¹¹ m ²	Ajustado
K^*, n	2,0x10 ⁻¹² m ^{2.5} , 0,5	Ajustado

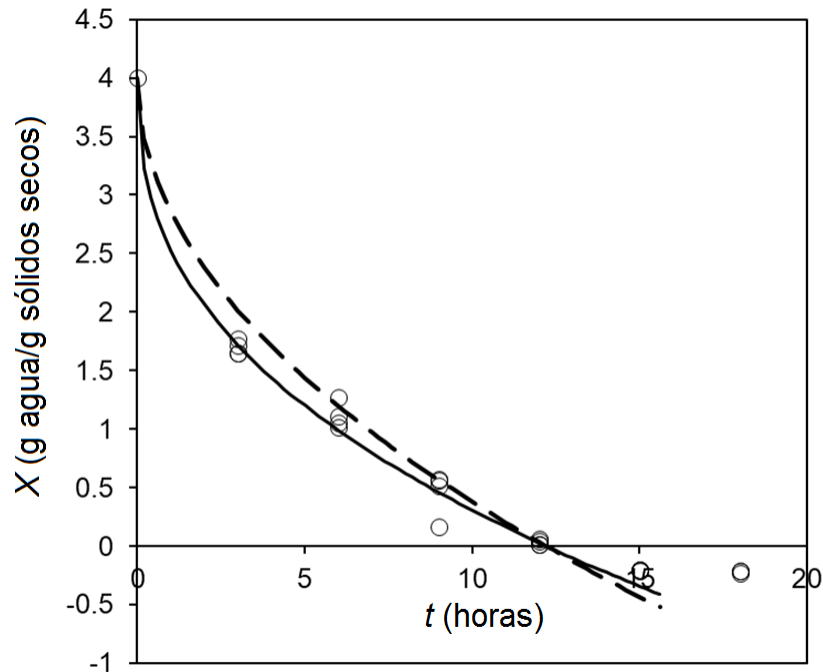


Figura 5.3. Dinámica de liofilización experimental (o) y ajustada (líneas) en las condiciones enumeradas en la Tabla 5.2. La línea discontinua representa la ley de Darcy ideal (ecuación 4.15 con $n = 0$) y la línea continua la no ideal. (La línea horizontal en humedad cero representa el límite físico para el dominio de la Ec. 4.15).

La permeabilidad de Darcy (K) y la pseudopermeabilidad (K^*) fueron estadísticamente significativas pero el índice no-ideal n no lo fue. Esto significa que, aunque la ley de Darcy no ideal se ajusta mejor a los resultados experimentales, las diferencias entre los comportamientos ideal y no ideal no son mayores que la dispersión experimental. De todos modos, la Ec. (5.15) representa adecuadamente la dinámica de liofilización experimental. La singularidad de las Ec. (5.1) o (5.1a) o (5.14) se puede observar en la Figura 5.3 (la derivada tiende a $-\infty$ cuando $t \rightarrow 0$), pero no tiene efecto sobre la ecuación. (5.15) porque la integración se realizó entre $0+$ a t . Por lo tanto, la Ec. (5.15) representa una ecuación simplificada para estimar la permeabilidad o pseudopermeabilidad de Darcy a una temperatura de

frente de sublimación promedio. Es importante señalar que en la Ec. (5.15) $X \rightarrow -\infty$ cuando $t \rightarrow \infty$. Este es el resultado de que la pérdida de agua por liofilización es función del gradiente de presión entre el vapor de agua en el frente de sublimación (mayor que) y la presión de vacío. Esto es análogo a la pérdida de agua en un recipiente con agua hirviendo. Si el calor se transfiere continuamente al agua en el recipiente, el agua se mantiene en el punto de ebullición mientras existe agua líquida en el recipiente. Cuando se agota el agua líquida, la pérdida de agua ya no existe. De la misma forma, la Ec. (5.15) solo existe mientras el agua sólida permanece en el producto y, por lo tanto, el dominio de la Ec. (5.15) es $X > 0$. Una referencia para este dominio se indica como línea horizontal en la Figura 5.3. Hay más agua en forma de vapor en la zona porosa, pero la densidad del vapor de agua es de alrededor de 1/900 de la densidad del agua sólida y, por lo tanto, para el secado se puede considerar cero. Como se puede observar en la Figura 5.3, los resultados experimentales pueden producir humedades negativas porque la humedad se calculó por pérdida de peso en diferentes muestras y a partir de su humedad inicial. Las humedades experimentales negativas indican que la humedad final está alrededor de cero.

5.3.2. Predicción dinámica de la liofilización

La permeabilidad y pseudopermeabilidad de Darcy estimadas y enumeradas en la Tabla 5.2 se utilizaron para la predicción de la dinámica de liofilización de la misma torta obtenida a partir del jugo de naranja pero esta vez liofilizada con 40 °C en la placa calefactora. Las condiciones de esta segunda serie de experimentos se resumen en la Tabla 5.3.

Como se indicó para el caso 2 del apartado 5.2.3.4, se requirió una estimación inicial para el frente de sublimación promedio. Teniendo en cuenta que en esta segunda serie de experimentos la placa calefactora se hizo funcionar a 40 °C, se asumió una temperatura mayor que las obtenidas para la primera serie de experimentos. La

estimación inicial fue de -10,5 °C (indicado en la Tabla 5.3). Con esta temperatura se calculó el vapor de agua con la Ec. (5.3) y aplicado en la Ec. (5.15) para estimar $(\Delta X/\Delta t)_{exp}$ con la pseudopermeabilidad y el índice de desviación ideal enumerados en la Tabla 5.2. El resultado para $(\Delta X/\Delta t)_{exp}$ se resume en la Tabla 5.3. La estimación inicial y las variables enumeradas en la Tabla 5.3 se aplicaron en ecuaciones de transferencia de calor y el estado pseudoestacionario alcanzado se representa en las Figuras 5.4 y 5.5.

Tabla 5.3. Variables y propiedades para las ecuaciones de transferencia de calor en la serie experimental 2 (secado a 40 °C).

Variable/Propiedad	Valor	Referencia
N	15	Este estudio
T_0, T_f	-42, 40 °C	Experimental
T_h, T_{env}	40, 30 °C	Experimental
A, l	$2,6 \times 10^{-3} \text{ m}^2, 0,01 \text{ m}$	Experimental
p_∞	50 Pa	Experimental
m_{s0}	$4,6 \times 10^{-3} \text{ kg}$	Experimental
$(\Delta X/\Delta t)_{exp}$	$1,5 \times 10^{-4} \text{ kg agua} \cdot \text{kg masa seca}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Estimación inicial a -10.5°C
ΔH_s	$2,78 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	Geankoplis (1988)
k_β, k_γ	$2,5, 0,15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	Lopez-Quiroga et al., (2012)
$\alpha_\beta, \alpha_\gamma$	$(5,2, 1,0) \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Lopez-Quiroga et al., (2012)
h_β, h_γ	$14, 12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$	Correlaciones empíricas de convección natural con conducción.

Como se indicó para el caso 2 del apartado 5.2.3.4, se requirió una estimación inicial para el frente de sublimación promedio. Teniendo en cuenta que en esta segunda serie de experimentos la placa calefactora se hizo funcionar a 40 °C, se asumió una temperatura mayor que las obtenidas para la primera serie de experimentos. La

estimación inicial fue de $-10,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (indicado en la Tabla 5.3). Con esta temperatura se calculó el vapor de agua con la Ec. (5.3) y aplicado en la Ec. (5.15) para estimar $(\Delta X/\Delta t)_{exp}$ con la pseudopermeabilidad y el índice de desviación ideal enumerados en la Tabla 5.2. El resultado para $(\Delta X/\Delta t)_{exp}$ se resume en la Tabla 5.3. La estimación inicial y las variables enumeradas en la Tabla 5.3 se aplicaron en ecuaciones de transferencia de calor y el estado pseudoestacionario alcanzado se representa en las Figuras 5.4 y 5.5.

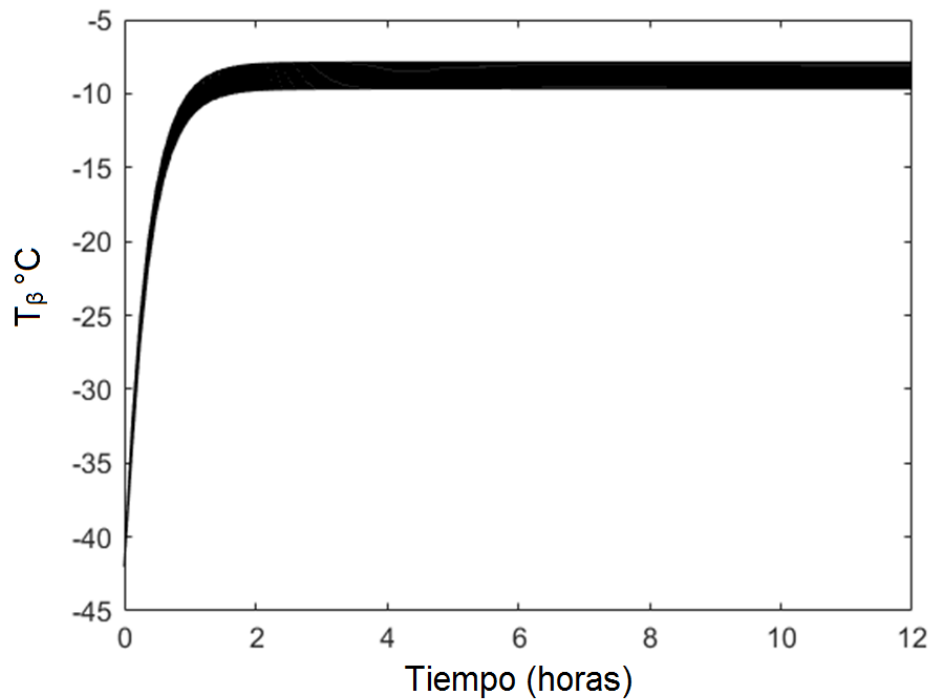


Figura. 5.4. Evolución de la temperatura en los 15 puntos de la zona congelada obtenida por solución de las Ecs. (5.5c) - (5.10c) con las variables y propiedades listadas en la Tabla 5.3.

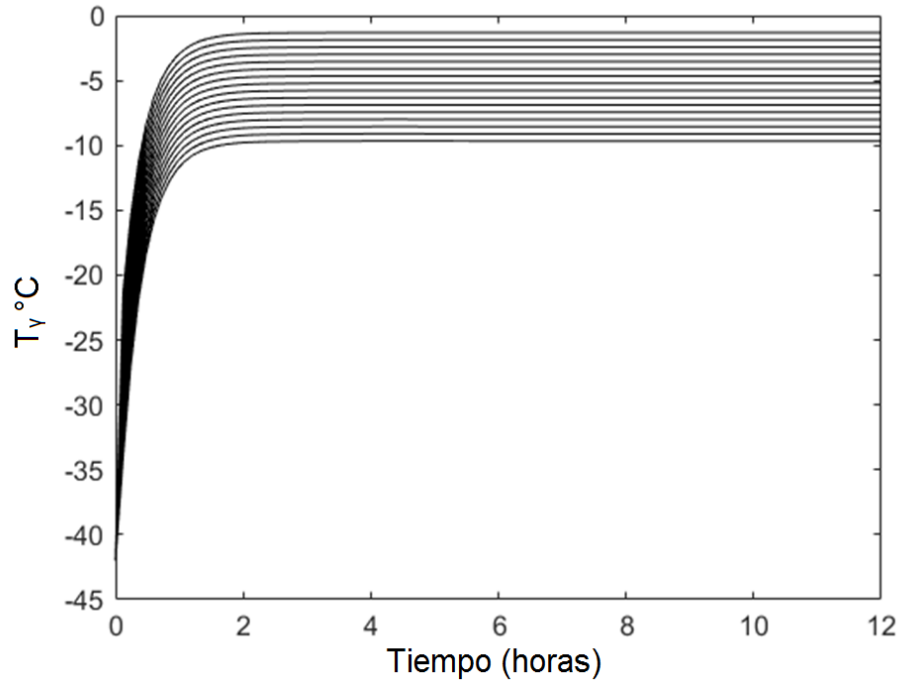


Figura. 5.5. Evolución de la temperatura en los 15 puntos de la zona porosa obtenida por solución de las Ecs. (5.5c) - (5.10c) con las variables y propiedades listadas en la Tabla 5.3.

La temperatura pseudoestacionaria del frente de sublimación promediada fue de -9,7 °C, que está cerca de la estimación inicial (-10,5 °C). Esta temperatura (-10,5 °C) y los valores experimentales enumerados en la Tabla 5.4 se aplicaron en la Ec. (5.15) tanto para la ley de Darcy ideal como para la no ideal (con κ , κ^* y n enumeradas en la Tabla 5.2) para predecir la dinámica de la liofilización. Los resultados predichos y experimentales se representan en la Figura 5.6. La referencia para el dominio de la ecuación (5.15) se representa en la Figura 5.6 como una línea horizontal.

Tabla 5.4. Variables y propiedades utilizadas para la simulación de la cinética de liofilización experimental de la serie 2 (secado a 40 °C) con la ecuación (5.15)

Variable/Propiedad	Valor	Referencia
X_0	4,9 kg agua · (kg masa seca) ⁻¹	Experimental, promediada de tres réplicas independientes
$T_{i\beta\gamma}$	-9,7 °C	Resultado de la transferencia de calor pseudo-estacionaria
ρ_{wi}	900 kg · m ⁻³	Geankoplis (1988)
$K, n=0$	2,50x10 ⁻¹¹ m ²	Ajustada
K^*, n	2,0x10 ⁻¹² m ^{2.5} , 0.5	Ajustada

La Figura 5.6 muestra que tanto la solución analítica propuesta ideal como no ideal (Ec. 5.15) para la pérdida de agua durante la liofilización tiene capacidad de predicción en condiciones diferentes a aquellas en las que se estimaron la permeabilidad y la pseudopermeabilidad. Por lo tanto, la ecuación propuesta es una ecuación analítica que puede usarse para estimar la permeabilidad promedio de Darcy en los alimentos durante el secado por liofilización. Teniendo en cuenta que la solución numérica de la ecuación (5.1) falla en las etapas iniciales (la solución numérica debe comenzar en un arbitrario $t > 0$ con un arbitrario $l_\gamma > 0$), el modelo propuesto representa una alternativa para el modelado. La capacidad de predicción del modelo propuesto depende de la temperatura promedio del frente de sublimación y de las propiedades de la ley de Darcy (K o K^* y n). La temperatura promedio del frente de sublimación puede estimarse como se detalla en la sección 5.4 caso 2. Pero K^* y n requieren una estimación por regresión no lineal basada en la dinámica de liofilización experimental de un producto dado.

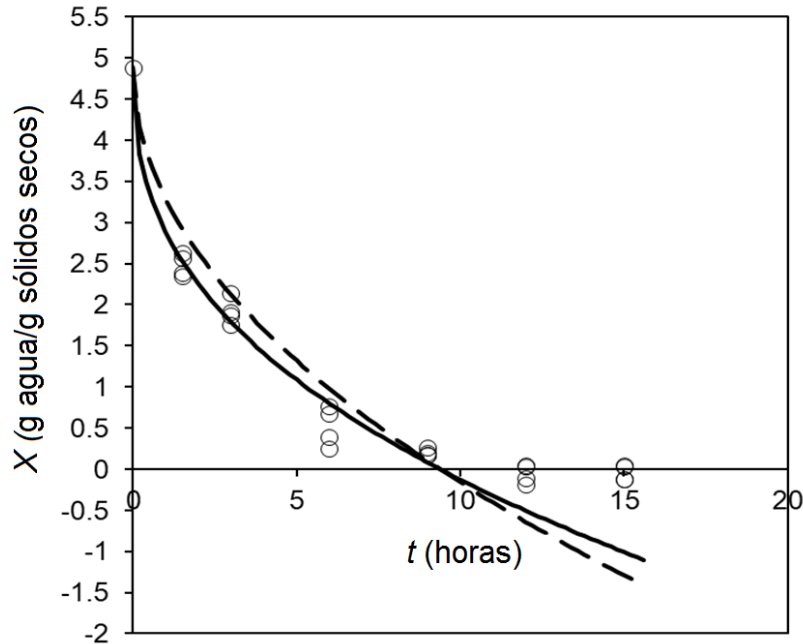


Figura 5.6. Dinámica de liofilización experimental (o) y predicha (líneas) en las condiciones enumeradas en la Tabla 5.4. La línea discontinua representa la ley de Darcy ideal (ecuación 5.15 con) y la línea continua la no ideal. (La línea horizontal en humedad cero representa el límite físico para el dominio de la Ec. 5.15).

5.4. Conclusiones

Se ha propuesto una solución analítica para el modelado dinámico de la pérdida de agua durante el secado por liofilización de alimentos, basada en la ley de Darcy. La ecuación obtenida resuelve la singularidad de la transferencia de masa producida por el espesor cero de la zona seca en el tiempo cero. El modelo propuesto se aplicó al secado por liofilización de un producto de base naranja. Se estimó la permeabilidad de Darcy tanto para el comportamiento ideal como para el no ideal y se mostró su capacidad de predicción para la dinámica de liofilización. En ambos casos, la solución analítica propuesta requiere la solución numérica de las ecuaciones de transferencia de calor en la posición del frente de sublimación

promediada en la muestra. Sin embargo, hay que hacer más trabajo para resolver la singularidad de las ecuaciones de transferencia de calor.

6. CONCLUSIÓN GENERAL Y RECOMENDACIONES

La liofilización de un producto de naranja, formulado con goma Arábica y fibra de bambú, es más apropiado para su consumo como snack cuando se obtiene a partir del puré que del zumo de la fruta. Por el contrario, el zumo resulta más adecuado si el objetivo es disponer de un producto en polvo para su posterior rehidratación, aunque en este caso no sería aconsejable aplicar ningún tratamiento térmico antes de la liofilización.

En ambos casos se recomienda el secado a 50 °C frente a hacerlo a 30 °C, lo que repercute en una disminución de un 64% del tiempo de proceso, con el consecuente ahorro energético, sin afectar a la calidad de los productos obtenidos.

Por otra parte, aunque se ha demostrado la capacidad de la solución analítica basada en la ley de Darcy para el modelado dinámico de la pérdida de agua durante el secado por liofilización del producto, hay que seguir profundizando para llegar a la solución numérica de las ecuaciones de transferencia de calor en la posición del frente de sublimación promediada en la muestra.

7. BIBLIOGRAFIA

- AEMPS. (2015). Real Farmacopea Española. *Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios*. España. https://www.aemps.gob.es/informa/notasInformativas/laAEMPS/2015/docs/NI-AEMPS_1-2015-RFE-FN.pdf. Accessed 15 April 2020
- Agudelo, C., Igual, M., Camacho, 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. <https://doi.org/10.1177/1082013216658368>
- Alted Hurtado, L. (2015). *Mejora de las condiciones de liofilización para la obtención de fruta en polvo. Trabajo final de grado*. Universidad Politécnica de Valencia.
- AOAC. (1990). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. Gaithersburg, Maryland.
- AOAC. (2000). *Official Methods of Analysis of AOAC International*. Gaithersburg, Maryland.
- Atgié, M., Garrigues, J. C., Chennevière, A., Masbernat, O., & Roger, K. (2019). Gum Arabic in solution: Composition and multi-scale structures. *Food Hydrocolloids*, 91, 319–330. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2019.01.033>
- Babić, J., Cantalejo, M. J., & Arroqui, C. (2009). The effects of freeze-drying process parameters on Broiler chicken breast meat. *LWT - Food Science and Technology*, 42(8), 1325–1334. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2009.03.020>
- Barbosa-Casanova, G., Ortega-Rivas, E., Juliano, P., & Hong, Y. (2005). *Food powders: physical properties, processing, and functionality*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Barbosa Cánovas, G., & Vega Mercado, H. (2000). *Deshidratación de alimentos*. España: Acribia.
- Benlloch-Tinoco, M., Igual, M., Rodrigo, D., & Martínez-Navarrete, N. (2015). Superiority of microwaves over conventional heating to preserve shelf-life and quality of kiwifruit puree. *Food Control*, 50, 620–629. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2014.10.006>
- Benlloch-Tinoco, M., Moraga, G., del Mar Camacho, M., & Martínez-Navarrete, N. (2013). Combined Drying Technologies for High-Quality Kiwifruit Powder Production. *Food and Bioprocess Technology*, 6(12), 3544–3553. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1030-3>
- Bhandari, B. (2013). Introduction to food powders. In Bhesh Bhandari, N. Bansal, M. Zhang, & P. Schuck (Eds.), *Handbook of Food Powders. Processes and properties*. (pp. 1–25). US: Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857098672.1>
- Bhatta, S., Stevanovic Janezic, T., & Ratti, C. (2020). Freeze-Drying of Plant-Based Foods. *Foods*, 9(1), 87. <https://doi.org/10.3390/foods9010087>

- Bledzki, A. K., Reihmane, S., & Gassan, J. (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(8), 1329–1336. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960222\)59:8<1329::AID-APP17>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960222)59:8<1329::AID-APP17>3.0.CO;2-0)
- Bodart, M., De Peñaranda, R., Deneyer, A., & Flamant, G. (2008). Photometry and colorimetry characterisation of materials in daylighting evaluation tools. *Building and Environment*, 43(12), 2046–2058. <https://doi.org/10.1016/J.BUILDENV.2007.12.006>
- Boeing, H., Bechthold, A., Bub, A., Ellinge, S., Haller, D., & Kroke, A. (2012). Critical review: vegetables and fruit in the prevention of chronic diseases. *European Journal of Nutrition*, 51(6), 637–663. <https://doi.org/10.1007/s00394-012-0380-y>. Accessed 23 July 2020
- Braddock, R. J., & Crandall, P. G. (1981). Carbohydrate Fiber from Orange Albedo. *Journal of Food Science*, 46(2), 650–651. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb04936.x>
- Bruttini, R., Rovero, G., & Baldi, G. (1991). Experimentation and modelling of pharmaceutical lyophilization using a pilot plant. *The Chemical Engineering Journal*, 45(3), 175–177. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(91\)80022-O](https://doi.org/10.1016/0300-9467(91)80022-O)
- Calín-Sánchez, Á., Kharaghani, A., Lech, K., Figiel, A., Carbonell-Barrachina, Á. A., & Tsotsas, E. (2015). Drying Kinetics and Microstructural and Sensory Properties of Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) as Affected by Drying Method. *Food and Bioprocess Technology*, 8(1), 63–74. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1383-x>
- Cebadera, L. (2007). *Valor Nutricional, compuestos bioactivos y actividad antioxidante de cítricos: clementinas y naranjas pigmentadas*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Ceballos, A., Giraldo, G., & Orrego, C. (2012). Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. *Journal Food Engineering*, 111(2), 360–365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.02.010>
- Chaplin, M. F. (2003). Fibre and water binding. *Proceedings of the Nutrition Society*, 62(1), 223–227. <https://doi.org/10.1079/PNS2002203>
- Chen, X. D., & Mujumdar, A. . (2008). *Drying Technologies in Food Processing*. Oxford, Reino Unido: Blackwell Pub.
- Choi, Y., & Okos, M. R. (1986). Thermal properties of liquid foods: review. *American Society of Agricultural Engineers*, 37–77. <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US8871132>. Accessed 16 October 2018
- Contreras, C., Igual, M., & Martínez-Navarrete, N. (2014). Physico/Chemical Properties of Bamboo Fibre and Jams Added with Bamboo Fibre. In J. C. Taylor (Ed.), *Advances in Chemistry Reserch* (pp. 57–78). Nova Science Publisher.

- Contreras, C., Martín-Esparza, M. E., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2007). Influence of osmotic pre-treatment and microwave application on properties of air dried strawberry related to structural changes. *European Food Research and Technology*, 224(4), 499–504. <https://doi.org/10.1007/s00217-006-0345-6>
- Cuastumal, H. G., Valencia, B. L., & Ordoñez, L. E. (2016). Efectos de los tratamientos térmicos en la concentración de vitamina C y color superficial en tres frutas tropicales. *Revista Lasallista de Investigación*, 13(1), 85–93. <https://doi.org/10.22507/RLI.V13N1A7>
- Deepak, B., & Iqbal, Z. (2015). *Lyophilization - Process and optimization for pharmaceuticals*. *International Journal of Drug Regulatory Affairs* (Vol. 2015). <https://doi.org/doi:10.22270/ijdra.v3i1.156>
- Egas-Astudillo, L. A. (2019). *Aplicación de la atomización y la liofilización para la obtención de polvo y snack de pomelo*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Gallo, L., Llabot, J. M., Allemandi, D., Bucalá, V., & Piña, J. (2011). Influence of spray-drying operating conditions on Rhamnus purshiana (Cáscara sagrada) extract powder physical properties. *Powder Technology*, 208(1), 205–214. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2010.12.021>
- Gardner, P. T., White, T. A. C., McPhail, D. B., & Duthie, G. G. (2000). The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. *Food Chemistry*, 68(4), 471–474. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00225-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00225-3)
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias* (3rd ed.). España: Cecsa.
- George, J. P., & Datta, A. K. (2002). Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. *Journal of Food Engineering*, 52(1), 89–93. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00091-7)
- Gomes, W. F., França, F. R. M., Denadai, M., Andrade, J. K. S., da Silva Oliveira, E. M., de Brito, E. S., et al. (2018). Effect of freeze- and spray-drying on physico-chemical characteristics, phenolic compounds and antioxidant activity of papaya pulp. *Journal of Food Science and Technology*, 55(6), 2095–2102. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3124-z>
- Gutierrez, L. F., Arias, S., Garzón, D., López, D. M., & Osorio, A. (2014). Transición vítrea en alimentos: sistemas binarios agua-carbohidratos. *Revista Vector*, 9, 21–28. http://vip.ucaldas.edu.co/vector/downloads/Vector9_4.pdf. Accessed 25 March 2020
- Hayashi, T., Terao, A., Ueda, S., & Namiki, M. (1985). Red Pigment Formation by the Reaction of Oxidized Ascorbic Acid and Protein in a Food Model System of Low Moisture Content. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49(11), 3139–3144. <https://doi.org/10.1080/00021369.1985.10867245>

- Hayat, K., Zhang, X., Farooq, U., Abbas, S., Xia, S., Jia, C., et al. (2010). Effect of microwave treatment on phenolic content and antioxidant activity of citrus mandarin pomace. *Food Chemistry*, 123(2), 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.060>
- Henríquez, M., Almonacid, S., Lutz, M., Simpson, R., & Valdenegro, M. (2013). Comparison of three drying processes to obtain an apple peel food ingredient. *CyTA - Journal of Food*, 11(2), 127–135. <https://doi.org/10.1080/19476337.2012.703693>
- Hertog, M. G. L., Feskens, E. J. M., Kromhout, D., Hertog, M. G. L., Hollman, P. C. H., Hertog, M. G. L., & Katan, M. B. (1993). Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *The Lancet*, 342(8878), 1007–1011. [https://doi.org/10.1016/0140-6736\(93\)92876-U](https://doi.org/10.1016/0140-6736(93)92876-U)
- Hoffmann, K., Boeing, H., Volatier, J.-L., & Becker, W. (2003). Evaluating the potential health gain of the World Health Organization's recommendation concerning vegetable and fruit consumption. *Public Health Nutrition*, 6(08), 765–772. <https://doi.org/10.1079/PHN2003500>
- Igual, M., Contreras, C., & Martínez-Navarrete, N. (2010). Non-conventional techniques to obtain grapefruit jam. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(2), 335–341. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2010.01.009>
- Ilari, J.-L., & Mekkaoui, L. (2005). Physical properties of constitutive size classes of spray-dried skim milk powder and their mixtures. *Le Lait*, 85(4–5), 279–294. <https://doi.org/10.1051/lait:2005029>
- Kasper, J. C., & Friess, W. (2013). Recent advances and further challenges in lyophilization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 85(2), 162–169. <https://doi.org/10.1016/J.EJPB.2013.05.019>
- Krokida, M., & Maroulis, Z. (2001). Quality changes during drying of food materials. In A. S. Mujumdar (Ed.), *Drying technology in agriculture and food sciences* (pp. 61–106). USA: Science Publishers.
- Landl, A., Abadias, M., Sárraga, C., Viñas, I., & Picouet, P. A. (2010). Effect of high pressure processing on the quality of acidified Granny Smith apple purée product. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 557–564. <https://doi.org/10.1016/J.IFSET.2010.09.001>
- Larisch, B., Pischetsrieder, M., & Severin, T. (1996). Reactions of Dehydroascorbic Acid with Primary Aliphatic Amines Including N α -Acetyllysine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1630–1634. <https://doi.org/10.1021/JF9601426>
- Leyva-Mayorga, M. A., Ramírez, J. A., Martín-Polo, M. O., Hernández, H. G., & Vázquez, M. (2002). Use of freeze-dried surimi in low-fat meat emulsions. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 3(5), 288–294. <https://doi.org/10.1080/11358120209487741>

- Liapis, A. I., & Litchfield, R. J. (1979). Optimal control of a freeze dryer—I Theoretical development and quasi steady state analysis. *Chemical Engineering Science*, 34(7), 975–981. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(79\)85009-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(79)85009-5)
- Liapis, & Bruttini. (1994). A theory for the primary and secondary drying stages of the freeze-drying of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes: comparison between experimental data and theory. *Separations Technology*, 4(3), 144–155. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80017-0](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80017-0)
- Liu, F., Cao, X., Wang, H., & Liao, X. (2010). Changes of tomato powder qualities during storage. *Powder Technology*, 204(1), 159–166. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2010.08.002>
- Lombrafia, J., & Izkara, J. (1996). Experimental Estimation of Effective Transport Coefficients in Freeze Drying for Simulaton and Optimization Purposes. *Drying technology*, 14(3&4), 743:763.
- Lopez-Quiroga, E., Antelo, L. T., & Alonso, A. A. (2012). Time-scale modeling and optimal control of freeze-drying. *Journal of Food Engineering*, 111(4), 655–666. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.001>
- Martínez-Navarrete, N., Salvador, A., Oliva, C., & Camacho, M. M. (2019). Influence of biopolymers and freeze-drying shelf temperature on the quality of a mandarin snack. *LWT*, 99, 57–61. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2018.09.040>
- Martínez Navarrete, N., Andrés Grau, A. M., Chiralt Boix, A., & Fito Maupoey, P. (1998). *Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Mascarenhas, W., Akayavby, H., & Pikal, M. (1997). A computational model for finite element analysis of the freeze-drying process. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg*, 148(1–2), 105–124. doi:10.1016/S0045-7825(96)00078-3
- Meléndez-Martínez, A. J., Vicario, I. M., & Heredia, F. J. (2007). Review: Analysis of carotenoids in orange juice. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20(7), 638–649. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2007.04.006>
- Mercasa. (2019). Volumen de naranjas producidas al año en el mundo desde 2011 hasta 2018 (en miles de toneladas). *Statista*. <https://es.statista.com/estadisticas/508983/produccion-mundial-de-naranjas/>. Accessed 24 March 2020
- Mosquera, L. H., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. (2010). Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, 97(1), 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.09.017>
- Nowak, D., Gośliński, M., Wojtowicz, E., & Przygoński, K. (2018). Antioxidant Properties and Phenolic Compounds of Vitamin C-Rich Juices. *Journal of Food Science*, 83(8), 2237–2246. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14284>

- Orrego, C. E. (2003). *Procesamiento de alimentos*. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Orrego, C. E. (2008). *Congelación y liofilización de alimentos*. Manizales, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Pacheco, C., García-Martínez, E., Moraga, G., Piña, J., Nazareno, M. A., & Martínez-Navarrete, N. (2020). Development of dried functional foods: Stabilization of orange pulp powder by addition of biopolymers. *Powder Technology*, 362, 11–16. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2019.11.116>
- Pedrosa, A., Schweizer, D., & Guerra, M. (2000). Cytological heterozygosity and the hybrid origin of sweet orange [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck]. *Theoretical and Applied Genetics*, 100(3), 361–367. <https://doi.org/10.1007/s001220050047>
- Pei, F., Yang, W., Shi, Y., Sun, Y., Mariga, A. M., Zhao, L., et al. (2014). Comparison of Freeze-Drying with Three Different Combinations of Drying Methods and Their Influence on Colour, Texture, Microstructure and Nutrient Retention of Button Mushroom (*Agaricus bisporus*) Slices. *Food and Bioprocess Technology*, 7(3), 702–710. <https://doi.org/10.1007/s11947-013-1058-z>
- Phillips, K. M., Council-Troche, M., McGinty, R. C., Rasor, A. S., & Tarrago-Trani, M. T. (2016). Stability of vitamin C in fruit and vegetable homogenates stored at different temperatures. *Journal of Food Composition and Analysis*, 45, 147–162. <https://doi.org/10.1016/J.JFCA.2015.09.008>
- Puupponen-Pimiä, R. (2003). Blanching and long-term freezing affect various bioactive compounds of vegetables in different ways. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1589>
- Que, F., Mao, L., Fang, X., & Wu, T. (2008). Comparison of hot air-drying and freeze-drying on the physicochemical properties and antioxidant activities of pumpkin (*Cucurbita moschata* Duch.) flours. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(7), 1195–1201. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2007.01590.x>
- Ratti, C. (2013). Freeze drying for food powder production. In Bhesh Bhandari, N. Bansal, M. Zhang, & P. Schuck (Eds.), *Handbook of Food Powders* (pp. 55–84). Woodhead Publishing.
- Rey, L., & May, J. C. (2004). *Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products* (Segunda Ed.). Nueva York, EUA: Marcel Dekker.
- Rojas, J. (2004). Factores granulométricos. In Facultad de Química Farmacéutica (Ed.), *Farmacotecnia I*. Universidad de Antioquia, Colombia: Vicerrectoría de Docencia.
- Roos, Y. (1995). Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal of Food Engineering*, 24(3), 339–360. [https://doi.org/10.1016/0260-8774\(95\)90050-L](https://doi.org/10.1016/0260-8774(95)90050-L)

- Ruiz-Roso, B., & Conde, L. (2010). Avance de resultados sobre consumo de fibra en España y beneficios asociados a la ingesta de fibra insoluble. *Revista Española de Nutrición Comunitaria*, 16(3), 147–153. [https://doi.org/10.1016/S1135-3074\(10\)70032-6](https://doi.org/10.1016/S1135-3074(10)70032-6)
- Salazar, N. A., Alvarez, C., & Orrego, C. E. (2018). Optimization of freezing parameters for freeze-drying mango (*Mangifera indica* L.) slices. *Drying Technology*, 36(2), 192–204. <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1315431>
- Sánchez-Mata, M. C., Cámara-Hurtado, M., Díez-Marqués, C., & Torija-Isasa, M. E. (2000). Comparison of high-performance liquid chromatography and spectrofluorimetry for vitamin C analysis of green beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *European Food Research and Technology*, 210(3), 220–225. <https://doi.org/10.1007/PL00005516>
- Sánchez -Moreno, C., Plaza, L., De Ancos, B., & Cano, P. (2003). Quantitative bioactive compounds assessment and their relative contribution to the antioxidant capacity of commercial orange juices. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(5), 430–439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jsfa.1392>
- Selvendran, R. R., & Ryden, P. (1990). Isolation and Analysis of Plant Cell Walls. *Methods in Plant Biochemistry*, 2, 549–579. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-461012-5.50022-7>
- Serna, L., Vargas, D. P., & Ayala, A. (2015). Structural, physical, functional and nutraceutical changes of freeze-dried fruit. *African Journal of Biotechnology*, 14(6), 442–450. <https://doi.org/10.5897/AJB2014.14189>
- Shishegarha, F., Makhlof, J., & Ratti, C. (2002). Freeze-Drying characteristics of strawberries. *Drying Technology*, 20(1), 131–145. <https://doi.org/10.1081/DRT-120001370>
- Shofian, N. M., Hamid, A. A., Osman, A., Saari, N., Anwar, F., Pak Dek, M. S., & Hairuddin, M. R. (2011). Effect of Freeze-Drying on the Antioxidant Compounds and Antioxidant Activity of Selected Tropical Fruits. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(7), 4678–4692. <https://doi.org/10.3390/ijms12074678>
- Silva, M. A., Ayed, C., Camacho, M. del M., Foster, T., & Martínez-Navarrete, N. (2021). Impact of Maltodextrin, Gum Arabic, Different Fibres and Starches on the Properties of Freeze-Dried Orange Puree Powder. *Food Biophysics*, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11483-021-09667-x>
- Silva, M. A., Ayed, C., Foster, T., Camacho, M. del M., & Martínez-Navarrete, N. (2020). The Impact of Freeze-Drying Conditions on the Physico-Chemical Properties and Bioactive Compounds of a Freeze-Dried Orange Puree. *Foods*, 9(1), 32. <https://doi.org/10.3390/foods9010032>
- Spigno, G., Tramelli, L., & De Faveri, D. M. (2007). Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc

- phenolics. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 200–208. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2006.10.021>
- Swarbrick, J. (1997). *Encyclopedia of pharmaceutical Technology*. Nueva York: Marcel Dekker INC.
- Telis, V., & Martínez-Navarrete, N. (2010). Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43(5), 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.12.007>
- Teunou, E., Fitzpatrick, J. ., & Synnott, E. . (1999). Characterisation of food powder flowability. *Journal of Food Engineering*, 39(1), 31–37. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(98\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(98)00140-X)
- Tripoli, E., Guardia, M. La, Giammanco, S., Majo, D. Di, & Giammanco, M. (2007). Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. *Food Chemistry*, 104(2), 466–479. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2006.11.054>
- Uscanga-Ramos, M. A., Lopez-Sanchez, E., Martínez-Navarrete, N., García-Alvarado, M. A., & Salgado-Cervantes, M. A. (2021). Analytical solution of freeze-drying mathematical model based in Darcy's law: application to an orange juice-based cake. *CyTA - Journal of Food*, 19(1), 265–272. <https://doi.org/10.1080/19476337.2021.1892195>
- Uscanga, M. A., Camacho, M. del M., Salgado, M. A., & Martínez-Navarrete, N. (2020). Influence of an Orange Product Composition on the Characteristics of the Obtained Freeze-dried Cake and Powder as Related to Their Consumption Pattern. *Food and Bioprocess Technology*, 13(8), 1368–1379. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02485-y>
- Uscanga, M. A., Salvador, A., Mar Camacho, M., & Martínez-Navarrete, N. (2021). Impact of freeze-drying shelf temperature on the bioactive compounds, physical properties and sensory evaluation of a product based on orange juice. *International Journal of Food Science & Technology*, ijfs.15086. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15086>
- USDA. (2019). *Citrus annual-European Union. Dec. 2019. U.S. Department of Agriculture Foreign Agricultural Service*. USA: Global Agricultural Information Network.
- Welti-Chanes, J., Bermúdez, D., Valdez-Fragoso, A., Mújica-Paz, H., & Alzamora, S. M. (2004). Principles of freeze-concentration and freeze-drying. In *Handbook of frozen* (2nd ed., p. 13:24). Nueva York: Marcel Dekker.
- Xu, & Chang. (2007). A Comparative Study on Phenolic Profiles and Antioxidant Activities of Legumes as Affected by Extraction Solvents. *Journal of Food Science*, 72(2), S159–S166. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00260.x>

- Xu, G., Liu, D., Chen, J., Ye, X., Ma, Y., & Shi, J. (2008). Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food chemistry*, *106*(2), 545–551.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.06.046>
- Yang, J., Paulino, R., Janke-Stedronsky, S., & Abawi, F. (2007). Free-radical-scavenging activity and total phenols of noni (*Morinda citrifolia* L.) juice and powder in processing and storage. *Food Chemistry*, *102*(1), 302–308.
<https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2006.05.020>
- Yuan, J.-P., & Chen, F. (1998). Degradation of Ascorbic Acid in Aqueous Solution. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, *46*, 5078–5082.
<https://doi.org/10.1021/JF9805404>