

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS



**INFLUENCIA DE LA HUMEDAD Y DE LA ADICIÓN DE SOLUTOS
(MALTODEXTRINA O GOMA ARÁBIGA) EN LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS DE BOROJÓ Y FRESA EN POLVO**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Luz Hicela Mosquera Mosquera

Dirigida por:

Dra. Nuria Martínez Navarrete
Dra. Gemma Moraga Ballesteros

Valencia, 2010



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

D^a Nuria Martínez Navarrete Catedrática de Universidad y **D^a Gemma Moraga Ballesteros** profesora Titular de Universidad pertenecientes al Departamento de Tecnología de Alimentos de la Universidad Politécnica de Valencia,

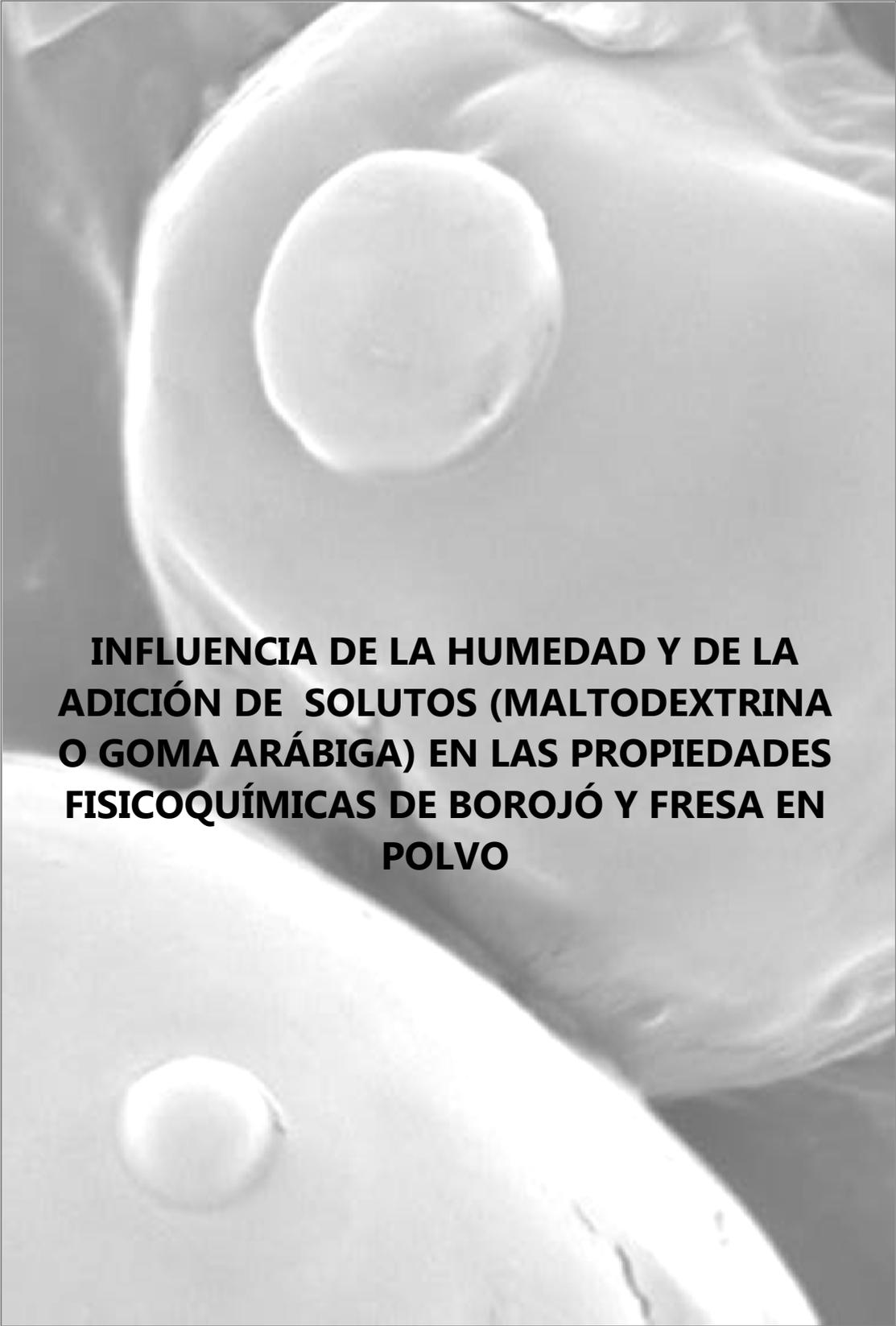
CONSIDERAN: Que la memoria titulada **INFLUENCIA DE LA HUMEDAD Y DE LA ADICIÓN DE SOLUTOS (MALTODEXTRINA O GOMA ARÁBIGA) EN LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE BOROJÓ Y FRESA EN POLVO** que presenta **D^a Luz Hicela Mosquera Mosquera** para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Politécnica de Valencia, reúne las condiciones adecuadas para constituir su tesis doctoral, por lo que **AUTORIZAN** a la interesada para su presentación.

Valencia, a 7 de diciembre de 2010

Fdo: Nuria Martínez Navarrete
Directora de Tesis

Fdo: Gemma Moraga Ballesteros
Directora de Tesis

Sólo es preciso reparar en las pequeñas piedras del camino cuando las hemos recogido para construir nuestra gran pirámide...

A grayscale scanning electron micrograph (SEM) showing a highly textured, porous surface. Two prominent, roughly circular features are visible, one in the upper center and one in the lower left. The surface has a complex, interconnected network of fibers or ridges, giving it a rough, irregular appearance. The lighting creates strong highlights and shadows, emphasizing the three-dimensional structure of the material.

**INFLUENCIA DE LA HUMEDAD Y DE LA
ADICIÓN DE SOLUTOS (MALTODEXTRINA
O GOMA ARÁBIGA) EN LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS DE BOROJÓ Y FRESA EN
POLVO**

RESUMEN

Tanto la liofilización como el secado por atomización ofrecen una evidente ventaja en la obtención de productos con bajos contenidos de humedad y alta calidad sensorial, nutritiva y funcional. Sin embargo, los productos pulverizados presentan una gran disposición a sufrir cambios en sus propiedades físicas por efecto del ambiente y del tiempo. Estos cambios están asociados a la ganancia de agua y su efecto en el estado físico del producto. La alta higroscopicidad característica de los productos en polvo obtenidos a partir de zumos de frutas ha generado la necesidad de utilizar solutos de alto peso molecular que actúen como barrera en los procesos de adsorción de agua. En el presente trabajo se obtuvieron y modelizaron las isotermas de sorción y la relación temperatura de transición vítrea (T_g) - humedad de dos maltodextrinas (4–7 y 16–19 dextrosa equivalente) y goma arábiga, las cuales desde el punto de vista termodinámico, resultaron ser adecuadas para actuar como hidrocoloides estabilizadores en la obtención de productos de baja humedad. Por otra parte, se analizó la composición de la pulpa de borjón y fresa utilizada para la obtención de productos en polvo. La pulpa de ambas frutas fue liofilizada con y sin la adición de los solutos caracterizados y acondicionada a diferentes niveles de humedad relativa. A todas las muestras se les analizó la T_g , las propiedades mecánicas y el color. Además se estudió la solubilidad de las muestras en polvo obtenidas. Los análisis de T_g , propiedades mecánicas y color se llevaron a cabo también en productos comerciales de borjón atomizado con y sin maltodextrina 20 dextrosa equivalente añadida. Los resultados permiten concluir que el parámetro que define la pérdida de calidad de los productos

Resumen

de fruta en polvo estudiados por efecto de su humectación es el cambio en sus propiedades mecánicas, relacionado con el inicio de los fenómenos de apelmazamiento. Estos cambios ocurren en las muestras desde el momento que se inicia la transición vítrea y se dan antes que los cambios de color que pueden asociarse al pardeamiento de las muestras. Desde este punto de vista, los bajos valores de humedad y actividad del agua crítica de las muestras sin solutos, hace recomendable la incorporación de compuestos de alto peso molecular. De los diferentes solutos considerados en este estudio, la goma arábica sería el recomendado para este fin. Por una parte se muestra más eficaz en el aumento de la T_g . Además es el soluto que menos afecta al color y también el que imprime mayor viscosidad al producto reconstituido, lo que permite acercar más su aspecto y comportamiento reológico al de la pulpa de fruta fresca. Por otra parte, aunque las muestras con goma arábica se muestran menos solubles que las que llevan maltodextrina, este aspecto se puede mejorar aumentando la temperatura de rehidratación a 35 °C.

ABSTRACT

Freeze-drying and spray-drying offer a clear advantage in obtaining products with low moisture content and high sensorial, nutritional and functional quality. However, powdered products have a high willingness to undergo changes in their physical properties because of environment and time. These changes are related to the gain of water and the effect on the physical state of the product. The high hygroscopicity of the powder products obtained from fruit juice has generated the need for using high molecular weight solutes acting as a barrier in the adsorption of water. In the present study, the sorption isotherms and the glass transition temperature (T_g) – water content relationship of two maltodextrins (4–7 y 16–19 dextrose equivalent) and gum arabic were obtained and modeled and, from the thermodynamic point of view, were optimal for acting as hydrocolloids preservatives in the production of products with low humidity. On the other hand, the composition of the borojó and strawberry pulp was analyzed and both of them were used to obtain powdered products. The pulp of both fruits was freeze-dried with and without the addition of the characterized solutes and conditioned at different relative humidity levels. All samples were analyzed for the T_g , mechanical properties and color. In addition, the solubility of the obtained powder samples was studied. T_g , mechanical properties and color analysis were also carried out in commercial spray-dried products of borojó with and without maltodextrin 20 dextrose equivalent added. The obtained results showed that the parameter that defines the loss of the quality of the studied powdered fruit products due to water gain was the change in their

Abstract

mechanical properties, related to the onset of caking phenomena. These changes occur in the samples since the glass transition starts and they occur before color changes done, which may be associated with the browning of samples. From this point of view, the low critical water content and water activity values of the solute-free samples make the incorporation of high molecular weight compounds recommended. Within the various solutes considered in this study, the gum arabic would be recommended to this end. On one hand, it is more effective in increasing the T_g . Moreover, it is the solute which less affects the color and also the one which prints a higher viscosity to the reconstituted product, allowing reaching an appearance and rheological behavior closer to that of fresh fruit pulp. Although gum arabic samples are less soluble than that with maltodextrin, this aspect can be improved by increasing the rehydration temperature to 35 ° C.

RESUM

Tant la liofilització com l'atomització ofereixen un evident avantatge en l'obtenció de productes amb baixos continguts d'humitat i alta qualitat sensorial, nutritiva i funcional. Tanmateix, els productes polvoritzats presenten una gran disposició a sofrir canvis en les seues propietats físiques per efecte de l'ambient i del temps. Aquests canvis estan associats amb la ganància d'aigua i al seu efecte en l'estat físic del producte. L'alta higroscopicitat característica dels productes en pols obtinguts a partir de suc de fruites ha generat la necessitat d'utilitzar carbohidrats d'alt pes molecular que actuen com a barrera en els processos d'adsorció d'aigua. En el present treball s'obtingueren i modelaren les isoterms de sorció i la relació temperatura de transició vítreia (T_g)-humitat de maltodextrinas (4-7 y 16-19 dextrosa equivalent) i Goma aràbiga, els quals des del punt de vista termodinàmic, resultaren ser adequades per actuar com hidrocol·loides estabilitzadors en l'obtenció de productes de baixa humitat. Per altra part, s'analitzà la composició de la polpa del borjò i maduixa utilitzada per a l'obtenció dels productes en pols. La polpa d'ambes fruites va ser liofilitzada amb i sense l'adició dels soluts caracteritzats i acondicionada a diferents nivells d'humitat relativa. A totes les mostres es va analitzar la T_g , les propietats mecàniques i el color. A més es va estudiar la solubilitat de les mostres en pols obtingudes. Els anàlisis de T_g , propietats mecàniques i color també es van obtenir per als productes comercials de borjò atomitzat amb i sense maltodextrina 20 dextrosa equivalent afegida. Els resultats permeten concloure que el paràmetre que defineix la pèrdua de qualitat dels productes de fruita estudiats per efecte de la seua

Resum

humecció és el canvi en les seues propietats mecàniques, relacionat amb l'inici dels fenòmens d'apelmazament. Aquests canvis ocorren en les mostres de de el momento que s'inicia la transició vítreia y es donen abans que els canvis de color que poden associar-se al enfosquiment de les mostres. Des d'aquest punt de vista, els baixos valors d'humitat i activitat d'aigua crítica de les mostres sense soluts, és recomanable l'incorporació de compostos d'alt pes molecular. Dels diferents soluts considerats en aquest estudi, la goma arábica seria el recomanable per aquest fi. Per una part, es mostra més eficaç en l'augment de la T_g , és el solut que menys afecta al color i el que imparteix major viscositat al producte reconstituït permetint apropar més el aspecte i seu comportament reològic al de la polpa de fruita fresca. Per un altra banda, encara que les mostres amb goma arábica es mostren menys solubles que les de maltodextrina, aquest aspecte es pot millorar augmentant la temperatura de rehidratació a 35°C.

ÍNDICE

JUSTIFICACIÓN	1
I. INTRODUCCIÓN	5
I.1. PROCESOS TECNOLÓGICOS EMPLEADOS EN LA OBTENCIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO	7
I.1.1. Liofilización (<i>Freeze-drying</i>)	8
I.1.2. Atomización (<i>Spray-drying</i>)	11
I.1.3. Uso de aditivos como vehículo en la obtención de alimentos en polvo.	14
I.2. CONCEPTOS INVOLUCRADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO	19
I.2.1. Clasificación de los productos en polvo de acuerdo al tamaño, forma y manejo de las partículas	19
I.2.2. Aspectos fisicoquímicos relacionados con la estabilidad de los productos en polvo	23
a) Relación entre la cantidad de agua de un sistema y su actividad termodinámica	23
b) Temperatura de transición vítrea y su relación con la composición	27
c) Estado físico del sistema y su relación con la estabilidad de los productos en polvo	30
I.2.3. Reconstitución de alimentos en polvo	36
I.3. LAS FRUTAS COMO INGREDIENTES NATURALES EN LA PRODUCCIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO	38
I.3.1. El borjón	39
I.3.2. La fresa	42

II. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	45
II.1. OBJETIVO GENERAL	47
II. 2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	47
II. 3. PLAN DE TRABAJO	49
	53
III. MATERIALES Y MÉTODOS	
III.1. DEFINICIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO	55
III.1.1. Pulpa de fruta	55
III.1.2. Solutos utilizados como aditivos	56
III.1.3. Borojó atomizado	56
III.1.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS FRUTAS EMPLEADAS COMO MATERIA PRIMA	56
III.2.1. Determinación de la humedad	56
III.2.2. Determinación del contenido en sólidos solubles (°Brix)	57
III.2.3. Determinación del contenido en proteínas	58
III.2.4. Determinación del contenido en grasas	60
III.2.5. Determinación del contenido en cenizas	60
III.2.6. Determinación del contenido en hidratos de carbono	61
a) Azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa)	61
b) Fibra dietética total	62
c) Pectinas	64
III.2.7. Determinación del contenido en fenoles totales	66
III.2.8. Determinación de la actividad antioxidante	67
III.2.9. Determinación del ácido ascórbico	68
III.2.10. Determinación de la actividad del agua	68
III.2.11. Determinación de pH y acidez valorable	69
III.3. OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS LIOFILIZADOS EN POLVO.	70
III.3.1. Pulpa sin adición de solutos	70
III.3.2. Pulpa con adición de solutos	71
III.4. ESTUDIO DE LA RELACIÓN TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE FASES – HUMEDAD – ACTIVIDAD DEL AGUA	73
III.4.1. Isotermas de sorción	73
III.4.2. Transiciones de fase	74
III.5. EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS EN POLVO	75

III.5.1. Análisis de la morfología de las partículas constituyentes de los productos en polvo	75
III.5.2. Medida de las propiedades mecánicas	76
III.5.3. Medida del color	78
III.6. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS EN POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN	79
III.6.1. Medida de la solubilidad	79
III.6.2. Análisis del comportamiento reológico	80
	83
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLUTOS DE ALTO PESO MOLECULAR UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	85
IV.1.1. Isotermas de sorción y temperaturas de transición vítrea	86
IV.2. CARACTERIZACIÓN DEL BOROJÓ	95
IV.2.1. Caracterización del producto fresco	95
IV.2.2. Relaciones temperatura de transición de fases – humedad – actividad del agua	99
a) Borojó atomizado	99
b) Borojó liofilizado	109
IV.2.3. Cambios en las propiedades físicas de los productos en polvo en función de la humedad	122
a) Análisis de la morfología de las partículas constituyentes de los productos en polvo	122
b) Análisis de las propiedades mecánicas y el color con relación al tipo de aditivo y el nivel de humectación	128
<i>Propiedades mecánicas del producto liofilizado</i>	131
<i>Cambios en el color</i>	135
<i>Propiedades mecánicas del producto atomizado</i>	141
<i>Cambios en el color</i>	148
IV.2.4. Efecto de la temperatura y del contenido de humedad en el comportamiento del borojó liofilizado en polvo frente a la rehidratación	154
a) Ensayo de solubilidad	155
b) Comportamiento reológico	161
IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FRESA	169
IV.3.1. Caracterización del producto fresco	169

Índice

IV.3.2. Relaciones temperatura de transición de fases – humedad – actividad del agua en fresa liofilizada en polvo	172
IV.3.3. Cambios en las propiedades físicas de la fresa liofilizada en función de la humedad	180
a) Análisis de las propiedades mecánicas y del color con relación al tipo de aditivo y el nivel de humectación	180
<i>Propiedades mecánicas de la fresa liofilizada</i>	181
<i>Cambios en el color</i>	186
IV.3.4. Efecto de la temperatura en la solubilidad de la fresa liofilizada en polvo.	192
CONCLUSIONES	197
Recomendaciones	202
BIBLIOGRAFÍA	203

Listado de figuras

Figura I.1.1. Representación de un sistema común de liofilización	10
Figura I.1.2. Representación de un diseño típico de un sistema de secado por atomización de ciclo abierto	13
Figura I.2.1. Definición de diámetros estadísticos para caracterización de partículas de productos en polvo	22
Figura I.2.2. Tipos de isothermas sorción de agua de acuerdo con la clasificación de Brunauer	24
Figura I.2.3. Esquema del desarrollo del fenómeno de colapso por efecto de la humedad en alimentos en polvo	34
Figura I.3.1. Frutos de borojó y fresa	40
Figura IV.1.1. Figura IV.1.1. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los solutos analizados.	88
Figura IV.1.2. Ejemplo de algunos termogramas obtenidos mediante DSC para la goma arábica, maltodextrina 4-7 DE y maltodextrina 16-19 DE	91
Figura IV.1.3. Evolución de la T_g en función del contenido en humedad de los solutos maltodextrina 4-7 DE, maltodextrina 16-19 DE y goma arábica.	93
Figura IV.2.1. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los productos <i>Boroj3 Powder, Spray Dried</i> (BA) y <i>Boroj3 Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i> (BM)	102
Figura IV.2.2. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de los productos <i>Boroj3 Powder, Spray Dried</i> (BA) y <i>Boroj3 Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i> (BM)	105

Figura IV.2.3. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) de los productos <i>Borojé Powder, Spray Dried</i> , y <i>Borojé Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i>	108
Figura IV.2.4. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los productos de borojé liofilizados.	111
Figura IV.2.5. Ejemplo de algunos termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido en muestras de borojé liofilizado sin adición de solutos equilibradas a diferentes humedades relativas	115
Figura IV.2.6. Termograma registrado por calorimetría diferencial de barrido en pulpa de borojé después de asegurar la máxima cristalización de hielo	117
Figura IV.2.7. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de los productos de borojé liofilizados	118
Figura IV.2.8. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) para muestras de borojé liofilizado	121
Figura IV.2.9. Imagen obtenida con estereomicroscopio del borojé liofilizado y atomizado	123
Figura IV.2.10. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido del borojé liofilizado y atomizado	125
Figura IV.2.11. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, del borojé atomizado sin y con adición de maltodextrina	126
Figura IV.2.12. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido del borojé liofilizado sin y con solutos y equilibrado a una humedad relativa del 60 %	127
Figura IV.2.13. Evolución del parámetro mecánico en función de la actividad del agua (a) y de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras	132
Figura IV.2.14. Evolución de las coordenadas L^* , a^* y b^* de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua	137
Figura IV.2.15. Evolución del tono y del croma de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua	138

Figura IV.2.16. Diferencia global de color calculada para las muestras equilibradas a las diferentes humedades relativas con relación a las muestras recién liofilizadas	140
Figura IV.2.17. Fuerza máxima por unidad de masa registrada en el ensayo de compresión realizado a las muestras de Borojón Powder, Spray Dried almacenado a diferentes humedades relativas y tiempos	142
Figura IV.2.18. Fuerza máxima por unidad de masa registrada en el ensayo de compresión realizado a las muestras de Borojón Powder, Spray Dried almacenado a diferentes humedades relativas y tiempos	143
Figura IV.2.19 Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m en función de la actividad del agua en los productos Borojón Powder, Spray Dried (símbolos huecos) y Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)	145
Figura IV.2.20. Evolución del parámetro mecánico en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras Borojón Powder, Spray Dried y Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)	146
Figura IV.2.21. Coordenadas de color $L^*a^*b^*$ de los productos Borojón Powder, Spray Dried y Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin) (derecha), en el intervalo de humedad relativa estudiada durante el período de almacenamiento	149
Figura IV.2.22. Coordenadas de color de los productos Borojón Powder, Spray Dried (símbolos huecos) y Borojón Powder, Spray Dried (símbolos rellenos) en función de la actividad del agua	151
Figura IV.2.23. Evolución del cambio de color (ΔE) de los productos Borojón Powder, Spray Dried y Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin) con respecto al producto recién atomizado en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras	153
Figura IV.2.24. Valor de la fracción másica de sólidos totales de cada disolución de borojón liofilizado con y sin adición de solutos y evolución de los sólidos solubles (x_{ss}) con el tiempo a las dos temperaturas estudiadas (20 y 35°C)	157

Figura IV.2.25. Capacidad de solubilización de las muestras de borjón liofilizado con y sin adición de solutos en función del tiempo y la temperatura (20 y 35°C)	158
Figura IV.2.26. Capacidad de solubilización de las diferentes muestras de borjón liofilizado a las dos temperaturas estudiadas (20 y 35°C)	160
Figura IV.2.27. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón y borjón liofilizado sin adición de solutos	162
Figura IV.2.28. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón liofilizado con adición de maltodextrina	163
Figura IV.2.29. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón liofilizado con adición de goma arábica	164
Figura IV.4.30. Aspecto de las disoluciones de borjón centrifugadas. Pulpa (BP), recién liofilizado (B), y liofilizados equilibrados a un nivel de humedad relativa del 40% (B 0.4) y del 60% (B 0.6).	168
Figura IV.3.1. Isotermas de sorción a 20°C de la fresa liofilizada en polvo sin y con adición de solutos.	174
Figura IV.3.2. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de las muestras de fresa liofilizadas.	178
Figura IV.3.3. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) de las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos	179
Figura IV.3.4. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la actividad del agua y actividad del agua crítica considerando el punto medio de la transición.	183
Figura IV.3.5. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) considerando el punto medio de la transición vítrea	184

Figura IV.3.6. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la actividad del agua y actividad del agua crítica considerando el punto de inicio de la transición	185
Figura IV.3.7. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) considerando el punto medio de la transición vítrea	186
Figura IV.3.8. Evolución de las coordenadas L^* , a^* y b^* de las muestras de fresa liofilizadas con y sin adición de solutos en función de la actividad del agua.	188
Figura IV.3.9. Evolución del tono y del croma de las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la actividad del agua.	190
Figura IV.3.10. Diferencia global de color calculada para las muestras de fresa equilibradas a las diferentes humedades relativas con relación a las muestras recién liofilizadas.	192
Figura IV.3.11. Valor de la fracción másica de sólidos totales de cada disolución y evolución de los sólidos solubles (x_{ss}) con el tiempo a 20 °C y 35 °C para las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos	194
Figura IV.3.12. Capacidad de solubilización de de las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función del tiempo y la temperatura (20 °C y 35 °C).	195
Figura IV.3.13. Capacidad de solubilización de las muestras de fresa liofilizada con y sin adición de solutos en función de la temperatura (20 °C y 35 °C).	196

Listado de tablas

Tabla I.2.1. Definiciones generales de la forma de las partículas.	21
Tabla I.2.2. Definición de diámetros estadísticos para caracterización de partículas de productos en polvo	21
Tabla IV.1.1. Parámetros de los modelos de GAB y Gordon y Taylor obtenidos en maltodextrina 4-7 DE, maltodextrina 16-19 DE y goma arábica	87
Tabla IV.1.2. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB para maltodextrina 16-19 DE, maltodextrina 4-7 DE y goma arábica	90
Tabla IV.1.3. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales T_g-x_w al modelo de GAB: maltodextrina 4-7 DE, maltodextrina 16-19 DE, y goma arábica en términos del modelo de Gordon & Taylor ajustado	94
Tabla IV.2.1. Composición y propiedades fisicoquímicas de la pulpa de borjón	97
Tabla IV.2.2. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor para los productos <i>Borjón Powder, Spray Dried</i> y <i>Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i>	103
Tabla IV.2.3. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB y de los datos T_g-x_w al modelo de Gordon y Taylor para los productos <i>Borjón Powder, Spray Dried</i> y <i>Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i>	104
Tabla IV.2.4. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor para el borjón liofilizado con y sin adición de solutos	112

Tabla IV.2.5. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB en muestras de borjón liofilizado	114
Tabla IV.2.6. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales T_g-x_w al modelo de Gordon y Taylor en muestras de borjón liofilizado con y sin adición de solutos	119
Tabla IV.2.7. Parámetros obtenidos del ajuste de la función de Boltzmann a la variación del parámetro mecánico F_{max}/m con la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras de borjón liofilizado con y sin adición de solutos	133
Tabla IV.2.8. Valores de las coordenadas $L^*a^*b^*$ medidos en las muestras recién liofilizadas con y sin adición de solutos	135
Tabla IV.2.9. Parámetros mecánicos obtenidos del ajuste de los puntos experimentales a la función de Boltzmann para los productos <i>Borjón Powder, Spray Dried</i> y <i>Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i>	147
Tabla IV.2.10. Valores de las coordenadas $L^*a^*b^*$ medidos en los productos <i>Borjón Powder, Spray Dried (BA)</i> y <i>Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)(BM)</i> recién obtenidos	148
Tabla IV.2.11. Parámetros obtenidos del ajuste de la función tipo Boltzmann a la evolución del cambio de color (ΔE) de los productos <i>Borjón Powder, Spray Dried</i> y <i>Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)</i> con respecto del producto recién atomizado, con la diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras	154
Tabla IV.2.12. Parámetros reológicos obtenidos para las disoluciones de borjón y borjón liofilizado sin adición de solutos	162
Tabla IV.3.1. Composición y propiedades fisicoquímicas de la fresa	171
Tabla IV.3.2. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor para fresa liofilizada con y sin adición de solutos. Valores críticos de contenido en humedad (CWC g agua / g producto) y actividad del agua (CWA) asociados a la transición vítrea de las muestras a 20 °C.	175

- Tabla IV.3.3.** Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción y T_g-x_w al modelo de GAB y Gordon y Taylor, respectivamente **176**
- Tabla IV.3.4.** Valores de las coordenadas $L^*a^*b^*$ medidos en las muestras de fresa recién liofilizadas con y sin adición de solutos **187**

JUSTIFICACIÓN

Las frutas juegan un papel trascendental en el equilibrio de la dieta humana teniendo en cuenta que constituyen una fuente natural de vitaminas y fibra, además de otro cúmulo de nutrientes y sustancias no nutritivas pero con efecto beneficioso para la salud. Resultan ser alimentos sumamente atractivos debido a la variedad de colores y formas que muestran a simple vista y forman parte del grupo más apetecido en términos de sabor, textura, aroma y bajo aporte calórico. Sin embargo, la disponibilidad de una gran variedad de especies se encuentra supeditada a las condiciones estacionales en las zonas subtropicales o a la baja oferta en el mercado de algunas de ellas, en concreto las de origen tropical.

El fruto de borjón (*Borjoa patinoi* Cuatrec.) fisiológicamente maduro presenta condiciones excepcionales para su procesamiento de cara a la industria farmacéutica y de la alimentación, considerando que tradicionalmente en su zona de origen se le ha atribuido alto valor nutricional y energético, debido a su contenido de minerales, aminoácidos y vitaminas (Aranzales, 1995; Vanegas y Paredes, 1999; Canelo, 2005; Mosquera et al., 2006). Esto ha generado un marcado interés en los mercados como fuente natural de un gran número de compuestos ampliamente utilizados en la industria

cosmética, farmacéutica y nutracéutica (Ríos et al., 2005). No obstante, a pesar de no ser una fruta perecedera, es un producto de difícil manejo en fresco debido a su consistencia, peso y elevada viscosidad de la pulpa (Mosquera y Ríos, 2005). Por esta razón, se requiere evaluar métodos para la transformación del producto que garanticen la estabilidad de sus componentes, de manera que puedan ser efectivas sus aplicaciones industriales. Sin embargo, aun cuando en la actualidad existen algunos desarrollos con borjón como vino, yogurt artesanal y bebidas energizantes, no se cuenta con suficiente información de carácter científico que sea relevante desde el punto de vista de su caracterización fisicoquímica y valor nutricional, lo cual ha limitado las aplicaciones y el desarrollo de nuevos productos.

No así sucede en el caso de la fresa, cuya ventaja en conocimiento, aprovechamiento, aplicación de subproductos y nuevos desarrollos posee mayor trayectoria. No obstante, la fresa constituye un recurso de difícil manipulación y marcada estacionalidad influenciadas por su predisposición al ataque de microorganismos y la fragilidad de sus cultivos.

Tradicionalmente la tecnología ha incorporado una gran variedad de procesos que permitirían ofrecer la mayor cantidad de beneficios y toda clase de aprovechamiento de las frutas mencionadas. De ahí que los extractos y jugos que se obtienen a partir de las plantas y sus frutos se utilicen a menudo en la industria farmacéutica y de alimentos. Además cada vez surgen nuevos y mejores proyectos agroindustriales entorno a los

múltiples usos y productos derivados de frutas que permiten prolongar su vida útil, la disponibilidad de recursos y ventajas en el almacenamiento de este tipo de alimentos.

Desde hace algunas décadas se ha observado una alta tendencia agroindustrial hacia el uso de productos en polvo dado, que son elementos de fácil manejo y distribución, además del menor coste que supone su transporte y almacenamiento. Para la obtención de extractos de fruta en forma de polvo, se emplea la liofilización y el secado por aspersión en mayor medida, procesos que preservan los componentes naturales de estos productos, contribuyen a ampliar su vida útil y facilitan su manipulación. No obstante, durante estos procesos, la rápida eliminación del agua da lugar a la formación de una disolución sobresaturada en estado amorfo que puede estar vítrea o gomosa en función de la temperatura. La presencia de ácidos y azúcares como solutos mayoritarios en las frutas, hace que sus productos en polvo presenten bajos valores de temperatura de transición vítrea. Son además sistemas con bajos valores en contenido de agua, lo cual les predispone a la higroscopicidad haciéndoles menos estables. Para contrarrestar esta situación, se han incorporado a los procesos de producción de polvos alimenticios con altos contenidos de azúcares sustancias que funcionan como vehículos durante el proceso de secado y como encapsulantes capaces de actuar como barrera frente a la adsorción de agua. Así mismo, teniendo en cuenta que generalmente suelen ser compuestos de mayor peso molecular, contribuyen a elevar la temperatura de transición vítrea en el producto mejorando sus condiciones mínimas de

estabilidad ya que el paso de vítreo a gomoso se ha asociado con la aparición de problemas de pegajosidad o apelmazamiento de productos en polvo. Estos compuestos no modifican significativamente la estructura del producto puesto que son de origen orgánico, poseen muy buena solubilidad y el efecto en el sabor y el color en la mayoría de los casos se considera imperceptible. No obstante, puede asumirse que la decisión en el uso de uno u otro aditivo depende, además de la naturaleza del mismo, de su capacidad para asociarse con la matriz de origen y de su efecto en el producto final.

El desarrollo de los productos liofilizados o atomizados en polvo requiere del conocimiento de sus relaciones humedad – actividad del agua – temperatura de transición vítrea, aspectos relevantes para definir tanto las condiciones del proceso tecnológico de secado como las condiciones de almacenamiento, claves para asegurar la calidad y estabilidad del producto final. En este sentido, la evaluación de propiedades mecánicas, relacionadas con su capacidad de fluidez y el color, van a aportar información relevante en relación con los cambios de calidad del producto. Además, la capacidad y facilidad de rehidratación de los alimentos en polvo va a ser otro aspecto a considerar para promover su uso como materia prima para el desarrollo de nuevos productos.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. PROCESOS TECNOLÓGICOS EMPLEADOS EN LA OBTENCIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO

La deshidratación es posiblemente uno de los métodos más antiguos de conservación de alimentos y representa un aspecto muy importante de su procesado. El daño térmico ocurrido en el producto durante el secado es directamente proporcional a la temperatura y al tiempo del proceso. A menudo, las altas temperaturas y tiempos prolongados de secado causan efectos adversos en la textura, color, sabor y valor nutricional del producto. (Schadle et al., 1988; Yang y Atallah, 1985; Yongsawatdigul y Gunasekaran, 1996).

Existe una alta gama de procesos tecnológicos que ofrecen la posibilidad de conservar tanto la materia prima como los subproductos garantizando su inocuidad. Entre ellos, la liofilización y el secado por aspersión permiten la obtención de productos en forma de polvo y ofrecen una alta eficiencia y la capacidad de conservar los componentes naturales presentes en estos productos (López et al., 2006).

Los extractos que se obtienen a partir de frutas u otros vegetales, al ser deshidratados por medio de estos procesos, permiten disponer de un producto estable en forma de polvo y con características lo más cercanas posible al producto original. Los productos en polvo suelen ser de fácil manipulación y generalmente rápida reconstitución. Debido a que ocupan menor espacio y a que tienen mayor vida de almacenamiento, en ocasiones

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

su uso se hace más conveniente.

En relación con su aplicación, constituyen hoy en día la mejor alternativa como materia prima en la elaboración de un gran número de alimentos de consumo habitual y son reconocidos, no sólo por su composición y microestructura, sino también por el tamaño y distribución de las partículas, propiedades fisicoquímicas y funcionalidad. Actualmente se ha desarrollado un amplio número de sistemas de operación para la producción y manejo de diferentes productos en polvo. De igual forma, a través de investigaciones, artículos de revisión, publicaciones en revistas y presentaciones en simposios se ha difundido información relacionada con estos aspectos.

A continuación se describen algunos aspectos sobre los métodos más comunes en la obtención de productos en polvo y las características más relevantes de su aplicación y su relación con la calidad del producto obtenido.

I.1.1. Liofilización (*Freeze-drying*)

La liofilización es un proceso que requiere la congelación previa del alimento que, una vez congelado, se introduce en una cámara de vacío para que se separe el agua por sublimación. De esta manera se elimina el agua desde el estado sólido en el alimento al gaseoso en el ambiente, sin pasar

por el estado líquido. Para acelerar el proceso se utilizan ciclos de congelación-sublimación con los que se consigue eliminar prácticamente la totalidad del agua libre contenida en el producto original.

En los años cuarenta se utilizó por primera vez la liofilización para la producción de plasma deshidratado y productos de sangre a mayor escala. Posteriormente, en la industria de alimentos, la liofilización se empleó por primera vez para la producción de filetes de pescado en 1951 y más tarde se introdujo en el mercado hacia los años 60 la producción de café liofilizado con gran aceptación. Esta técnica ha causado un impacto considerable en la conservación de alimentos, posicionándose como un método atractivo para ampliar la vida útil de un gran número de productos. (Barbosa-Cánovas et al., 2005)

Los alimentos liofilizados son secos, luminosos, porosos y generalmente logran retener la forma y textura del producto original al ser reconstituidos. Así mismo, una vez envasados pueden ser almacenados durante poco más de un año y conservar la mayoría de las características físicas, químicas, biológicas y organolépticas del producto en estado original (Barbosa-Cánovas et al., 2005).

La figura I.1.1 muestra de una manera esquemática un sistema común de liofilización. Las bajas temperaturas empleadas en el proceso minimizan la ocurrencia de reacciones deteriorativas que suceden de manera singular en los procesos de secado convencionales, pero la ventaja más evidente de

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

esta tecnología es que con la formación y posterior sublimación del hielo en el producto se minimiza la compresión de la matriz sólida y esto promueve una rápida y casi completa rehidratación (Bruin y Luyben, 1980). Por esta razón, se encuentra ampliamente extendida en la elaboración de alimentos instantáneos. Los productos que se obtienen a partir de alimentos liofilizados, en términos de textura y aroma, resultan de una mayor calidad debido a que todo el proceso de deshidratación ocurre a bajas condiciones de temperatura y presión.

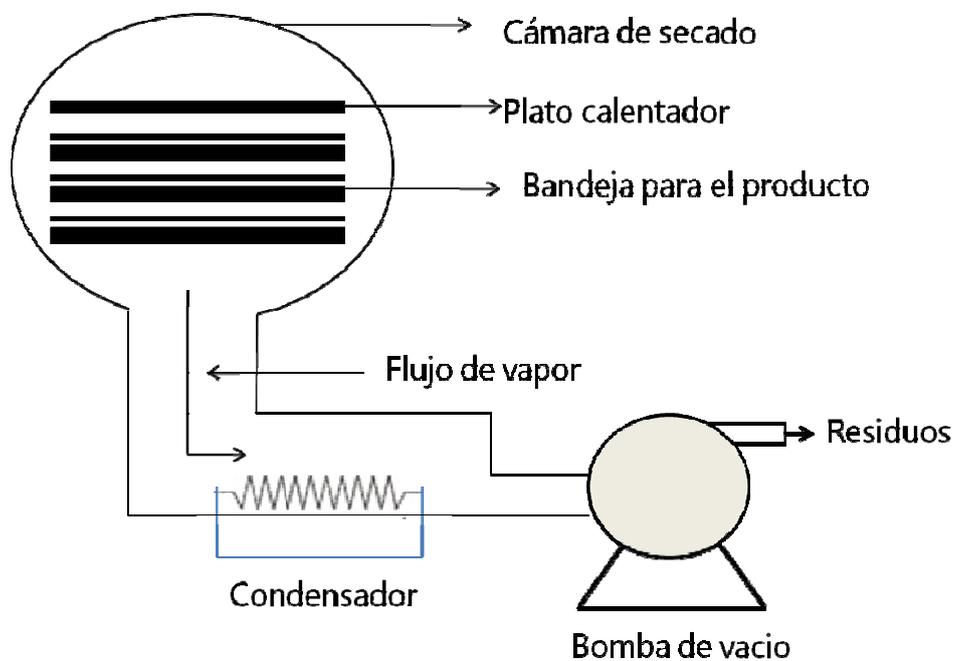


Figura I.1.1. Representación de un sistema común de liofilización (adaptado de Barbosa-Cánovas et al., 2005).

Múltiples factores relacionados con los estilos de vida actuales y el incremento del consumo de productos con valor agregado, han ampliado las posibilidades de utilización de la liofilización para la producción de alimentos en polvo de alta calidad. El café y el té representan los más importantes, sin embargo, hoy en día, se incluyen otros alimentos obtenidos a partir de jugos de cítricos, cactus y tomate (Telis y Martínez-Navarrete, 2009; Moßhammer, et al., 2006, Telis y Sobral, 2002, respectivamente). No obstante, considerando el bajo rendimiento en cuanto a el uso de vacío, cuando se compara por ejemplo con el secado por atomización, la liofilización resulta ser una técnica altamente costosa, además de los largos periodos de tiempo que se requieren para obtener un producto en condiciones óptimas. El gasto energético involucrado en el proceso es alto teniendo en cuenta que la materia prima debe ser sometida a dos procesos, además de la energía necesaria para el manejo del agua residual (Barbosa-Cánovas et al., 2005). Estos factores han limitado la expansión de su uso no sólo en la industria alimentaria sino también en el sector farmacéutico, abriendo paso a otras técnicas menos costosas y de mayor rendimiento como es el caso del secado por atomización.

I.1.2. Atomización (*Spray-drying*)

El secado por atomización o secado en espray es una operación de transferencia simultánea de calor y masa. La atomización se define también como la transformación de un alimento desde un estado líquido a un

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

estado seco en forma de partícula. El alimento puede ser de igual manera una suspensión, resultando como producto final un polvo, un aglomerado o gránulos. El concepto de atomización fue patentado por primera vez por el científico Samuel Percy en el año 1872 (Barbosa et al., 2005) y su aplicación industrial se encaminó a la producción de leche en polvo y detergentes por primera vez en 1920.

A pesar de que las temperaturas utilizadas para el secado son altas, los tiempos de proceso son muy cortos comparados con otros procesos de secado, lo que hace a esta técnica más rentable en el caso de materiales sensibles al calor.

Esta técnica progresó durante la segunda guerra mundial a partir de la cual se ha mantenido en continua evolución. Actualmente se han desarrollado diversas aplicaciones en la mayoría de las industrias incluyendo la producción de químicos, fármacos, fragancias y pesticidas.

La figura I.1.2 muestra un proceso típico de atomización. El secado comienza con el bombeo del alimento líquido a un atomizador, el cual lo esparce en finas gotas y las dirige hacia dentro de la cámara de secado. Las gotas suspendidas entran en contacto con un medio caliente, que generalmente es aire, permitiendo la evaporación del agua y transformando así las gotas en partículas secas. Finalmente, las partículas secas son extraídas de la cámara de secado. En este caso, el aire empleado como

medio de secado se limpia para ser devuelto al ambiente, pero también en algunos sistemas se hace recircular hacia la cámara de secado.

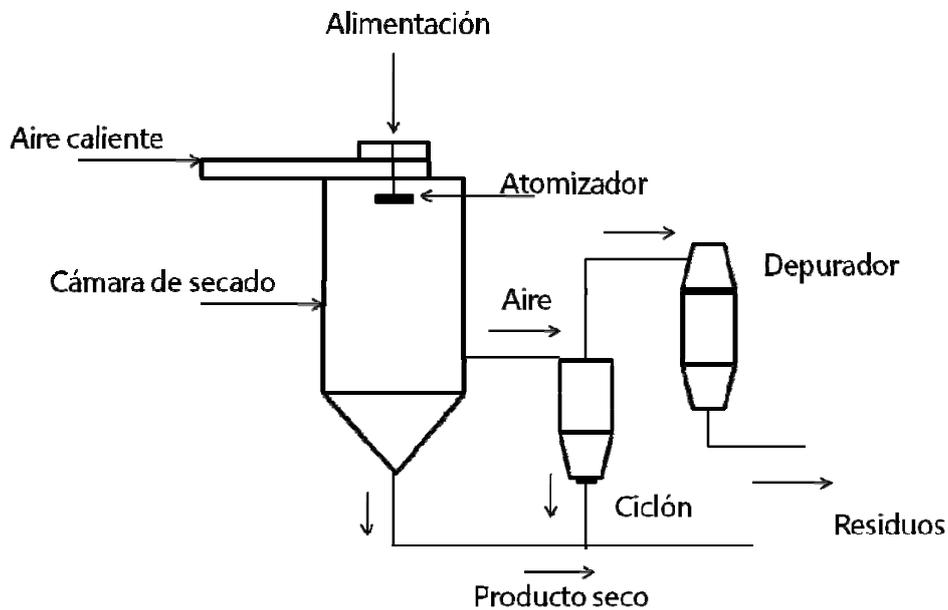


Figura I.1.2. Representación de un diseño típico de un sistema de secado por atomización de ciclo abierto.

La formación de pequeñas gotas es el paso más importante en el secado por atomización. El atomizador se considera el corazón del secador. Su selección y las condiciones de operación son de suprema importancia para la correcta evaporación y, consecuentemente, la obtención de la homogeneidad y calidad adecuada en el producto final. Durante la atomización, 1 m^3 de líquido puede ser transformado uniformemente en aproximadamente 2×10^{12} gotas independientes con $100 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Cuanto más homogéneas sean las gotas obtenidas durante la atomización,

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

será mayor la tasa de secado y menor la resistencia, reduciendo el tiempo del proceso.

A pesar de las ventajas que ofrece este proceso, el alto coste de instalación, la baja eficiencia térmica, el elevado gasto energético y las estrictas condiciones de manejo del producto recién obtenido para conservar su estabilidad, son algunas de las dificultades que hoy en día continúan sin ser resueltas y constituyen desventajas en la implementación de este sistema de producción de alimentos en polvo.

I.1.3. Uso de aditivos como vehículo en la obtención de alimentos en polvo

Algunas formulaciones involucradas tanto en los procesos de liofilización como de atomización derivan a partir del recubrimiento total de un componente activo en una envoltura o cápsula, lo cual confiere distinta capacidad fisicoquímica al compararse con dicho componente en su forma original. Este procedimiento es conocido como encapsulación y consiste en formar alrededor de una partícula sólida, líquida o gaseosa de interés una capa continua que la contenga manteniendo en perfecto estado sus características importantes.

La encapsulación es especialmente utilizada en la producción de sabores deshidratados, debido a que gran parte de los sabores naturales

usados en la industria se encuentran disponibles en forma líquida en su forma natural a temperatura ambiente. Por ejemplo, para la elaboración de algunos desarrollos como bebidas instantáneas, cristales de gel o sopas no son tecnológicamente aceptables el uso de saborizantes líquidos, por esta razón es necesaria la utilización de saborizantes deshidratados.

Los hidrocoloides obtenidos a partir de extractos de plantas son de gran interés en la industria, especialmente la alimentaria, debido a la preferencia de productos naturales por parte de los consumidores. Estos son utilizados como aditivos en la industria alimentaria debido a su capacidad para proteger y actuar como controladores de las propiedades funcionales en el sistema al que son añadidos. El mercado de la producción de hidrocoloides alimentarios representa alrededor de US\$3.000 millones (Seisum, 2002). Entre sus propiedades más importantes se destaca su capacidad para aumentar la viscosidad del medio al que se añaden. Otras funciones importantes incluyen la emulsificación, prevención frente a la recristalización del hielo y mejora en las propiedades organolépticas (Jittra et al., 2009).

El secado de jugos de fruta, al igual que el de otros productos con alto contenido de azúcares, presenta dificultades técnicas debido a su alta higroscopicidad y termoplasticidad a condiciones de altas temperaturas y humedad (Adhikari et al., 2004). Por esta razón, se ha innovado en la utilización de sustancias como maltodextrina, gomas, pectinas, silicato de calcio y carboximetilcelulosa como vehículo para favorecer el secado

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

durante la producción de polvos de fruta (Bhandari et al, 1993). Varios autores han puntualizado la utilización de estos productos con el fin de reducir la adhesividad del material y, en su caso, los problemas de deposición en las paredes del equipo empleado. La selección del tipo de material que será empleado como vehículo y su concentración dependerá básicamente del tipo de producto que se pretenda desarrollar y la capacidad antiapelmazante del vehículo.

Entre los polímeros comestibles de interés en la obtención de productos en polvo, las maltodextrinas son especialmente útiles debido a su elevada solubilidad en soluciones acuosas, baja viscosidad y altos valores de temperatura de transición vítrea como consecuencia de su alto peso molecular (Kenyon, 1995). Bhandari et al. (2001) estudiaron que la reducción del porcentaje de deposición durante el secado por atomización y la adherencia depende de la concentración de maltodextrina añadida así como también de su peso molecular.

Las maltodextrinas (denominado EC 232-940-4 en la industria alimenticia dentro de los números EINECS), son productos obtenidos por la hidrólisis del almidón y usualmente clasificadas de acuerdo con su equivalencia de dextrosa, la cual determina su capacidad reductora y ha sido considerada inversamente a su peso molecular promedio (BeMiller y Whistler, 1996). Sin embargo, el uso del equivalente de dextrosa ha mostrado ser inadecuado para predecir el comportamiento del producto en varias aplicaciones (Kenyon, 1995) y parece que la distribución del peso

molecular es una herramienta mucho más apropiada para predecir las propiedades fundamentales de las maltodextrinas (Striegel et al., 1998; Wang y Wang, 2000; White et al., 2003).

La adición de maltodextrina se utiliza principalmente en la producción de materiales con alta dificultad para ser deshidratados como pulpas de mango o dátiles (Jaya y Das, 2004; Sablani et al., 2008), saborizantes y edulcorantes (Reineccius, 1990). Igualmente, las maltodextrinas contribuyen a reducir problemas de adherencia y aglomeración durante el almacenamiento mejorando la estabilidad del producto (Bhandari et al., 1993; Silva et al., 2006).

Varios autores han estudiado el papel de estos compuestos en su aplicación a los procesos de secado con relación a la adherencia. Busin et al. (1996), usaron la tasa de recuperación del producto como una medida de la eficiencia del secado por atomización, relacionándola además con el cambio de estado en mezclas de azúcar-maltodextrina. Por otra parte, Bhandari et al. (1997) encontraron una correlación entre el cambio de estado y el proceso de secado de azúcares y zumos de fruta utilizando maltodextrina como aditivo, describiendo un planteamiento empírico para optimizar la cantidad de aditivo a utilizar en alimentos ricos en azúcares.

La goma arábiga o *acacia gum* (denominado E-414 en la industria alimenticia dentro de los números EINECS) es un compuesto de origen natural con una estructura ramificada que se extrae de la resina de árboles

Introducción

Procesos tecnológicos empleados en la obtención de alimentos en polvo

subsaharianos (*Acacia senegal* y *Acacia seyal*) como parte del proceso de cicatrización de éstos conocido como gummosis.

Esta resina de color ámbar se recolecta normalmente a mano una vez seca. Se trata de una sustancia inflamable, aunque con un elevado punto de inflamación (>250 °C), y relativamente buena solubilidad en agua (aprox. 500 g/l). Químicamente es un complejo heteropolisacárido de estructura ramificada con cantidades variables de D-galactopiranosas, L-arabinosa, L-ramnosa y algunos ácidos derivados como el ácido D-glucorónico o el 4-O-metil-D-ácido glucorónico ligados a la cadena principal β -(1 6) (BeMiller y Whistler, 1996).

La goma arábica, se ha utilizado principalmente como agente encapsulante para la microencapsulación en el secado por atomización debido a su excelente capacidad emulsificante y baja viscosidad en soluciones acuosas. Su contribución a la estabilidad de alimentos deshidratados ha sido descrita, entre otros, por Righetto y Netto (2005), Gabas et al. (2007), Mosquera et al. (2009a) y Telis y Martínez-Navarrete (2010). El alto peso molecular de la goma arábica, en comparación con el de los solutos presentes en las frutas, hace que su incorporación aumente el peso molecular promedio del sistema, lo que se puede relacionar con un aumento en la temperatura de transición vítrea del producto de fruta en polvo, mejorando su estabilidad. Además, proporciona buena retención de sustancias volátiles y confiere protección efectiva frente a la oxidación. Sin embargo, su aplicación en la industria alimentaria es limitada en

comparación con las maltodextrinas debido a que es más costosa y a que tanto el precio como su disponibilidad están sujetos a fluctuaciones frecuentes, además de ser menos soluble a temperatura ambiente (Chronakis, 1999; Shiga et al., 2001).

I.2. CONCEPTOS INVOLUCRADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO

I.2.1. Clasificación de los productos en polvo de acuerdo al tamaño, forma y manejo de las partículas

Algunas características individuales de las partículas son importantes para determinar las propiedades del producto (Davies, 1984). Estas incluyen el tamaño de partícula, forma, superficie, densidad, dureza, propiedades de sorción, etc. El término tamaño referido a un producto en polvo o material particulado es relativo, sin embargo el tamaño se utiliza a menudo para clasificar, categorizar o caracterizar un producto en polvo.

Se ha descrito que para categorizar un material particulado como producto en polvo, sus partículas más grandes no deben presentar un tamaño superior a 1 mm y el 50% de éstas deberán presentar un tamaño inferior al tamaño medio. Intentando estandarizar la nomenclatura relativa a las partículas en términos concretos, en la práctica también es común hablar de polvo fino o grueso.

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

La selección de una característica relevante con relación a la morfología de las partículas de un producto al comenzar un análisis o medida, a menudo representa un problema. En la práctica, las partículas que lo forman raramente tendrán una forma esférica. En general, éstas pueden estar compactadas, alargadas, ensanchadas y, además en algunos casos pueden presentar forma aplanada o puntiaguda. Esta variabilidad abarca desde una alta irregularidad, como en el caso de especias y azúcares, una esfericidad intermedia como en almidón y levaduras, hasta formas cristalinas bien definidas, como en el caso de azúcares granulados y sal. Considerando los aspectos mencionados anteriormente, en la tabla I.2.1 se describen definiciones generales relacionadas con la forma de las partículas.

Igualmente, la tabla I.2.2 y la figura I.2.1 muestran una equivalencia aproximada de una partícula irregular dependiendo de diferentes propiedades y definiciones estadísticas. No obstante, existen variadas aproximaciones que intentan describir el tamaño y forma de las partículas con relación a la esfericidad, como las propuestas por Parfitt y Sing (1976) y Allen (1997), entre otros.

Tabla I.2.1. Definiciones generales de la forma de las partículas.

Nombre	Descripción de la forma
Acicular	Forma de aguja
Angular	Irregularmente poliédrica
Cristalina	Desarrolla libremente forma geométrica en un medio fluido
Dendrítica	Forma cristalina ramificada
Fibrosa	Forma de placas
Escamosa	Forma de plato
Granular	Forma irregular aproximadamente equidimensional
Irregular	Carente de simetría
Modular	Irregularmente redondeada
Esférica	Forma de globo

Fuente: Barbosa-Cánovas et al., 2005.

Tabla I.2.2. Definición de diámetros estadísticos para caracterización de partículas de productos en polvo.

Símbolo	Nombre	Definición
x_F	Diámetro de Feret	Distancia entre dos tangentes en lados opuestos a la partícula
x_M	Diámetro de Martin	Longitud de la línea que divide la imagen de la partícula
x_{SH}	Diámetro de la curvatura	Ancho de las partículas obtenido con un ocular de corte de imagen
x_{CH}	Diámetro lineal	Diámetro máximo entre dos límites de la partícula

Fuente: Barbosa-Cánovas et al., 2005.

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

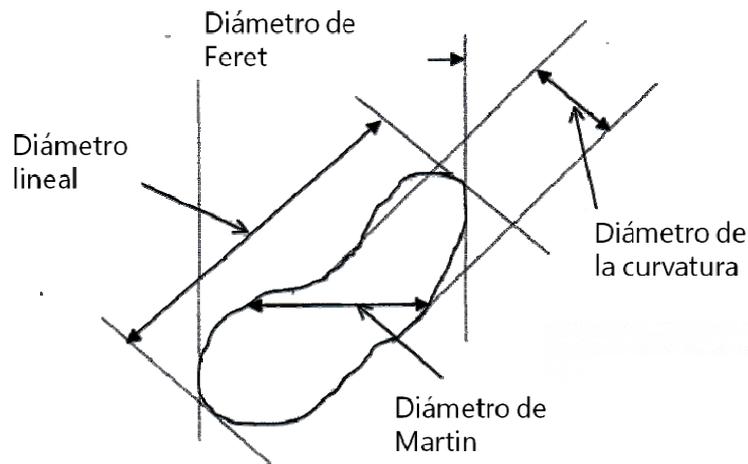


Figura 1.2.1. Definición de diámetros estadísticos para caracterización de partículas de productos en polvo. Adaptado de Barbosa-Cánovas et al., 2005.

Sin embargo, el método más directo de evaluación de la morfología en un producto en polvo es la microscopía. Tanto la microscopía óptica como la electrónica son usadas muy a menudo debido a su intervalo de resolución. El uso de microscopía óptica permite analizar productos en un límite de tamaño de aproximadamente entre 50 y 150 μm . Sin embargo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) la resolución suele ser proporcional a la longitud de onda del barrido utilizado.

I.2.2. Aspectos fisicoquímicos relacionados con la estabilidad de los productos en polvo

a) Relación entre la cantidad de agua de un sistema y su actividad termodinámica

En lo que se refiere a la calidad y estabilidad de los productos alimenticios, es más importante el control de la actividad del agua (a_w) que el del contenido total de agua. La isoterma de sorción del agua es una forma adecuada de analizar el grado de interacción del agua con el sustrato. Ésta representa la relación entre el contenido de humedad y la actividad termodinámica del agua en el producto, en un intervalo dado de humedades. Cuando se establece el equilibrio termodinámico entre el alimento y su entorno, la a_w es igual a la humedad relativa del aire que rodea al producto a una temperatura determinada, expresada en tanto por uno. Por lo tanto, en ese momento, la a_w del producto se puede expresar como humedad relativa de equilibrio. Si el alimento no se encuentra en equilibrio termodinámico con su entorno, ganará o perderá agua hasta alcanzarlo.

De acuerdo con Brunauer et al. (1940) se han descrito cinco formas típicas de isotermas de sorción representadas en la figura I.2.2. Entre los factores que influyen en la forma y característica de las isotermas en alimentos se incluyen la composición del producto, estado físico de sus componentes y la temperatura.

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

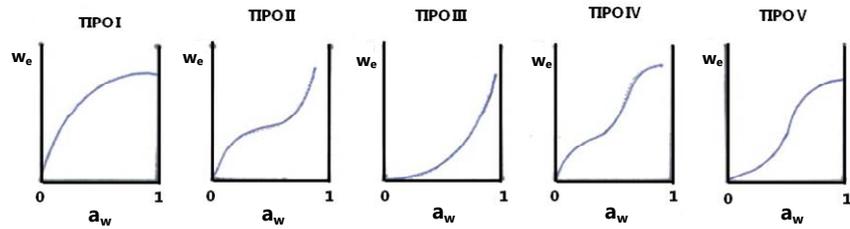


Figura I.2.2. Tipos de isothermas sorción de agua de acuerdo con Brunauer et al., (1940).

En cuanto a la experimentación apropiada para la obtención de datos de sorción pueden utilizarse técnicas manométricas o, más frecuentemente, técnicas gravimétricas. Entre estas últimas, el procedimiento más extendido es el método estático propuesto en el proyecto COST 90 (*European Corporation in Scientific and Technical Research*) sobre propiedades físicas de alimentos (Spies y Wolf, 1983; Wolf et al. 1985). Éste consiste en el equilibrado de una pequeña cantidad de muestra en ambientes de humedad relativa conocida y a temperatura controlada. La situación de equilibrio se determina cuando las muestras alcanzan peso constante. En este momento su actividad del agua es igual a la humedad relativa del entorno dividida por cien ($HR/100$) y su humedad puede medirse experimentalmente o calcularse a partir de la humedad inicial y el cambio de peso sufrido por la muestra en el momento del equilibrio. La obtención experimental de los puntos de sorción en la zona de alta a_w resulta complicada ya que el equilibrado de las muestras conlleva largos periodos de tiempo durante los que éstas pueden sufrir diferentes tipos de alteraciones (enmohecimiento, oxidación, etc.). En este sentido, pese a que

la mayor parte de los alimentos presentan estructuras porosas, sus isothermas de sorción se clasifican, según la clasificación de Brunauer et al., (1940), como de tipo II o III en lugar de clasificarse como de tipo IV o V, respectivamente (Martínez-Navarrete et al., 1998).

La predicción del comportamiento de un alimento frente a la adsorción o desorción de agua presenta dificultades debido a la complejidad estructural de éstos. Para la modelización de las propiedades de sorción se han descrito una gran cantidad de ecuaciones empíricas y semiempíricas. Labuza (1968) y Chirife e Iglesias (1978), hacen una revisión de las ecuaciones existentes para explicar la sorción de agua en los alimentos. Posteriormente, se han seguido comprobando modelos ya descritos y proponiendo otros nuevos, pero el de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (Ec. 1) se ha propuesto como más adecuado para productos con alto contenido en azúcares como las frutas (Ayranci et al., 1990; Palipane y Driscoll, 1992; Lim et al., 1995; Myhara et al., 1998; Vázquez et al., 1999; Simal et al., 2007; Farahnaky et al., 2009; Fabra et al., 2010). Este modelo, debido a la utilización de tres parámetros, permite el ajuste de datos experimentales de humedad de la muestra expresada en base seca (w_e) en todo el intervalo de a_w .

$$w_e = \frac{w_o \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (\text{Ec. 1})$$

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

En la ecuación de GAB, w_0 , también llamado humedad de la capa monomolecular o humedad de la monocapa, es la humedad del producto correspondiente a la situación en la que los puntos de adsorción primarios están saturados por moléculas de agua, C es la constante de Guggenheim, característica del producto y relacionada con el calor de adsorción de la monocapa y K es un factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa o capas de moléculas de agua adsorbidas sobre la monocapa. No obstante, el sentido físico de los parámetros involucrados en este modelo se pierde por la elevada correlación matemática entre ellos y la dificultad para disponer de una única solución de valores para el ajuste de la curva.

Además de su aplicación teórica, las isotermas son una herramienta útil en la industria alimentaria para la optimización de procesos de secado, mezclado, envasado y almacenamiento. Debido al carácter exotérmico de la adsorción, el aumento de la temperatura se traducirá en la pérdida de humedad en el producto en equilibrio con una humedad relativa dada. Por otra parte, la mayor movilidad del agua al aumentar la temperatura supondrá un aumento de la actividad del agua para el mismo contenido en humedad. En este sentido, el conocimiento de las isotermas, a las temperaturas de trabajo es esencial para dicha optimización.

b) Temperatura de transición vítrea y su relación con la composición

Los cambios de fase ocurridos en un material entre los estados sólido, líquido o gaseoso, se clasifican como transiciones de fase de primer orden. Éstas llevan asociado un calor latente de transición. Por otra parte, hay otro tipo de transiciones, denominadas de segundo orden, caracterizadas por presentar un cambio en la capacidad calorífica del material, sin que sea necesario un calor latente para que ocurra la transición (Kouassi y Roos, 2000). Este tipo de transición es la que se presenta en los alimentos que se encuentran en estado amorfo cuando pasan de vítreo a gomoso o viceversa y recibe el nombre de transición vítrea. Los materiales amorfos son aquellos que se encuentran en una situación de no equilibrio termodinámico, por lo que exhiben cambios dependiendo del tiempo aproximándose a una situación de equilibrio. En el caso de los alimentos, si la velocidad a la que se realizan determinados procesos como la congelación o evaporación es superior a la que se requiere para la formación de los cristales de hielo o solutos, respectivamente, como ocurre durante la liofilización o atomización, el material pasará a un estado amorfo, vítreo o gomoso dependiendo de la temperatura final. En ambos casos, la tendencia natural del sistema será hacia la cristalización bien del agua o bien de los solutos, lo cual ocurre con mucha mayor velocidad desde el estado gomoso. No obstante, mientras esté en estado amorfo, podrá sufrir una transición vítrea. La temperatura a la que esto ocurre recibe el nombre de temperatura de transición vítrea (T_g) y es dependiente de la humedad. A su vez, el peso

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

molecular de los solutos presentes en el material amorfo va a estar directamente relacionado con su T_g , que se hace mayor a medida que aumenta el peso molecular promedio de los solutos (Roos, 1995a).

Entre las técnicas experimentales utilizadas para la determinación de la temperatura a la que ocurren las transiciones de fases se encuentran el análisis térmico simple (TA), utilizando termopares, el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta última mide el flujo de calor suministrado a una muestra en un proceso de enfriamiento o calentamiento, a una velocidad controlada, en relación al suministrado a una muestra de referencia de comportamiento térmico conocido, por lo que pueden registrarse los cambios endotérmicos o exotérmicos ocurridos a una temperatura o intervalo de temperaturas dado.

La calorimetría diferencial de barrido está siendo ampliamente utilizada en el estudio de alimentos. Se ha usado para la evaluación de calor específico, cambios de entalpía asociados a transiciones de fase de primer orden (cristalización de grasa, agua y azúcares, gelatinización de almidones, desnaturalización de proteínas, etc.) y en la detección de las temperaturas a las que ocurren tanto estas transiciones como las de 2º orden, identificadas por un salto en el calor específico de la muestra sin calor latente asociado. Sin embargo, en algunos casos el pequeño tamaño de la muestra genera problemas de reproducibilidad y representatividad de las medidas. Este cambio de estado abarca un intervalo de temperaturas. No obstante, generalmente se elige un punto dentro de ese intervalo para caracterizar a

la T_g , que suele ser la temperatura de inicio, el punto medio y/o la temperatura final de dicho intervalo.

En un barrido de calentamiento por DSC de una disolución azucarada, como lo es la fracción líquida de las frutas, pueden observarse las siguientes transiciones de fase dependiendo de la humedad de las muestras, del intervalo de temperaturas estudiado y de la velocidad a la que se llevó a cabo el enfriamiento previo de las muestras: transición vítrea de la matriz amorfa, recristalización de agua, fusión de hielo, recristalización de solutos y fusión de solutos. Cuando se observa una transición vítrea en la matriz, la temperatura de transición es tanto mayor cuanto menor es su humedad. En estos casos, a temperaturas elevadas, podrían observarse también cristalización y fusión de solutos. Por otra parte, a partir de una determinada cantidad de agua, ésta empieza a ser congelable, pudiéndose analizar entonces las temperaturas de inicio y fin de la fusión y el calor latente de la fusión del hielo. Si el enfriamiento previo de la muestra es suficientemente lento y se fuerza la máxima formación de hielo posible en el sistema, al calentar podrá obtenerse el valor de la temperatura de transición vítrea de la matriz máximamente crioconcentrada (T_g') y el de la temperatura de fusión del primer cristal de hielo que acompaña a dicha matriz (T_m'), en la fase acuosa de la muestra (Fabra et al., 2010).

La T_g de la fase acuosa amorfa de los alimentos varía entre $-135\text{ }^\circ\text{C}$ (T_g del agua pura) y temperaturas próximas a los $250\text{ }^\circ\text{C}$ (T_g del almidón amorfo, Roos et al., 1996), observándose una disminución de la T_g asociada

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

al aumento en el contenido en humedad de la fase amorfa. La predicción de esta disminución es útil para evaluar el efecto de la humectación, que puede afectar a la vida media y calidad del producto. En este sentido, se ha comprobado que la ecuación de Gordon y Taylor (Ec. 2) es particularmente adecuada para el ajuste de los datos experimentales T_g -humedad de diferentes alimentos (Martínez-Monzó et al., 1998; Welti-Chanes et al., 1999; Telis y Sobral 2001; Ayala et al., 2002; Moraga et al., 2004; Sablani et al., 2007; Sillick y Gregson, 2010; Jayasundera, et al., 2011).

$$T_g = \frac{x_s \cdot T_{gs} + k \cdot x_w \cdot T_{gw}}{x_s + k \cdot x_w} \quad (\text{Ec. 2})$$

En esta ecuación x_s y x_w corresponden a la fracción en peso de sólidos y agua de la muestra, respectivamente, y T_{gs} y T_{gw} a las respectivas temperaturas de transición vítrea de los sólidos anhidros y del agua.

c) Estado físico del sistema y su relación con la estabilidad de los productos en polvo

Como todos los cambios de estado, la transición vítrea se caracteriza por una variación muy importante en la movilidad molecular del sistema que afecta a sus propiedades físicas, fundamentalmente a las propiedades mecánicas y difusionales. Así, la velocidad de las reacciones enzimáticas y químicas controladas por fenómenos de difusión, ha demostrado ser

extremadamente lenta por debajo de la T_g , debido a la alta viscosidad del sistema ($>10^{12}$ Pas) (Levine y Slade, 1986; Roos, 1995a). Por otra parte, el paso de vítreo a gomoso implica la pérdida del carácter crujiente de muchos alimentos o el apelmazamiento de productos pulverulentos (Collares et al., 2004; Silva, et al., 2006; Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

En lo que se refiere a materiales porosos como es el caso de los productos en polvo, durante la ocurrencia del proceso de evaporación, la red de la matriz seca amorfa que se va formando en la interacción con el ambiente, debe ser capaz de mantener esta estructura porosa característica. Si la temperatura a la que se encuentra sometido el producto es superior a su T_g , la viscosidad del material sólido puede no ser suficiente para soportar la estructura dando lugar al "colapso" o apelmazamiento (To y Flink, 1978; Tsourouflis et al., 1976).

El colapso en un polvo amorfo es un fenómeno dependiente del tiempo que se evidencia cuando el material adquiere una adherencia particular, resultando en una pérdida de funcionalidad y calidad (Aguilera et al., 1995). El colapso da lugar al cambio en la estructura del producto debido a la migración de solutos hacia la superficie de las partículas generando desde pequeños y ligeros agregados, los cuales pueden romperse fácilmente, hasta nudos muy fuertes que necesitan acción mecánica para ser dispersados. Raramente este fenómeno es deseable, como ocurre durante la producción de aglomerados o comprimidos como detergentes, fertilizantes o medicinas (Barbosa-Cánovas et al., 2005). En la mayoría de los

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

casos, la aglomeración se ha considerado como un gran problema que afecta a la calidad del producto y rendimiento durante las operaciones de procesado, especialmente en el secado y la manipulación.

En el caso de productos en polvo, el término más comúnmente utilizado para explicar el mecanismo de colapso o apelmazamiento es "*humidity caking*" (apelmazamiento por humedad), el cual puede ser clasificado como de tipo químico "*chemical caking*" o de tipo flujo plástico "*plastic-flow caking*" de acuerdo a sus características particulares. El primero está causado por reacciones químicas en las que un componente se modifica o se genera y el segundo cuando las partículas exceden un valor umbral y se pegan unas a otras.

Aguilera et al. (1995) establecen para el mecanismo de apelmazamiento por humedad en alimentos en polvo cuatro estados diferentes: formación de puentes "*bridging*", aglomeración "*agglomeration*", compactación "*compaction*" y licuado "*liquefaction*" (figura. I.2.3). La formación de puentes ocurre como resultado de la deformación superficial y la aparición de puntos de contacto pegajosos entre las partículas "*sticky*", sin una disminución cuantificable en la porosidad del sistema. La adherencia "*attraction*" sin puentes materiales se debe principalmente a las fuerzas electrostáticas y de van der Waals, especialmente en partículas muy finas de 10 micras o menores (Adhikari et al., 2001). La aglomeración es un estado posterior que implica una consolidación irreversible de los puentes, mientras que se mantiene la alta porosidad del sistema particulado,

resultando en grupos de partículas con integridad estructural y mayor tamaño "caked" (Schubert, 1981). Durante la compactación ocurre una reducción de los espacios entre partículas y la deformación de los agregados formados bajo presión lleva a una pérdida en la integridad del sistema como resultado del engrosamiento de los puentes interpartícula ya formados. El licuado es el estado final del *humidity caking*, en donde los puentes interpartícula desaparecen debido al alto contenido en agua. Este estado usualmente involucra la solubilización de las fracciones de bajo peso molecular. En cualquiera de los pasos, los aglomerados pueden ser pocos o numerosos, de diferentes tamaños o diferentes grados de dureza. El grado del colapso aumenta a medida que la viscosidad disminuye por debajo de 10^7 Pas, lo que ocurre por encima de la T_g . Los alimentos ricos en azúcares, normalmente presentan alta susceptibilidad al colapso, condición que se encuentra fuertemente relacionada con sus bajos valores de T_g , motivando a la búsqueda de alternativas para contrarrestar estos fenómenos indeseables, como se ha comentado en el apartado I.1.3.

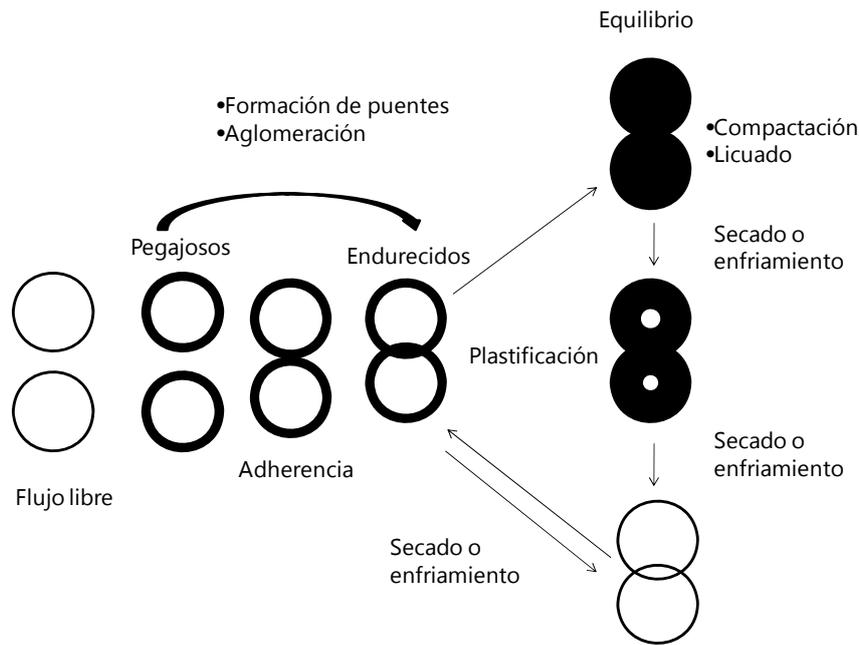


Figura 1.2.3. Esquema del desarrollo del fenómeno de colapso por efecto de la humedad en alimentos en polvo (Adaptado de Barbosa- Cánovas et al., 2005).

Los problemas de aglomeración durante la obtención de productos en polvo con alto contenido de azúcares como zumos de fruta, miel y algunos derivados del almidón han sido estudiados por algunos autores, deduciendo que en el caso de zumos de fruta liofilizados, éstos pueden ser susceptibles al colapso en un intervalo amplio de temperatura de almacenamiento que abarca desde los 5 °C a 60 °C en función de su composición (Brennan et al., 1971; Bellows y King, 1973; Karatas y Esin, 1990; Bhandari et al., 1993; Bhandari et al., 1997; Fitzpatrick et al., 2007; Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

La influencia de las características superficiales de las partículas en los fenómenos de colapso no ha sido aún claramente descrita para alimentos en polvo. Algunos trabajos orientan sobre las implicaciones las características del material en los cambios de estado relacionados con el colapso. (Roos et al., 1996; Bhandari y Howes, 1999; Adhikari et al., 2004; Boonyai, 2004; Papadakis, 2004; Liu et al., 2006; Fitzpatrick et al., 2007; Ronkart et al., 2007. Otras publicaciones ofrecen información sobre la cinética de estos fenómenos en este tipo de productos (Haque y Roos, 2005; Miao y Roos, 2006; Elmonsef et al., 2007; Saragoni et al., 2007).

La evaluación del efecto del tiempo en el estado físico de la matriz amorfa es una tarea difícil debido a que existen muchos factores tanto internos, los propios del producto, como externos, propios del ambiente, que intervienen durante los procesos deteriorativos. Dado que el fenómeno de colapso es atribuido a la viscosidad de la matriz amorfa, que cambia bruscamente al pasar de estado vítreo a gomoso, el cambio en las propiedades mecánicas del producto en polvo podría relacionarse con la diferencia entre la temperatura de almacenamiento y la T_g del producto. Basado en este planteamiento, se han evaluado algunos modelos cinéticos que resultan ser apropiados para explicar este comportamiento (Aguilera et al., 1995; Roos, 1995a; Barbosa-Cánovas et al., 2005; Saragoni et al., 2007; Telis y Martínez-Navarrete, 2009. No obstante, en muchos casos se relaciona el cambio en las propiedades mecánicas con un estado avanzado de la transición vítrea y no con su inicio.

Esta contracción estructural que ocurre como consecuencia del colapso en los productos en polvo induce a que se presenten dificultades con relación a la retención de aromas u otros compuestos de importancia, o comportamiento frente a la rehidratación, entre otros aspectos. Por otra parte, también pueden verse favorecidos los cambios ocurridos en el color que, al igual que los cambios en las propiedades mecánicas de este tipo de productos, son determinantes de cara a su aceptación por parte del consumidor. Diferentes autores han estudiado el efecto de distintas condiciones de almacenamiento en relación a los cambios de color sufridos en los productos en polvo analizados (Ahmed et al., 2000; Nourian et al., 2003; Garrote, 2008; Pua et al. 2008; Yan et al., 2008; Telis y Martínez-Navarrete, 2009). Generalmente, estos cambios están relacionados con la ocurrencia de fenómenos de oxidación enzimática o no enzimática, pérdida de compuestos volátiles, degradación de sustancias bioactivas y modificaciones en el sabor, por lo que pueden actuar como indicadores de la pérdida de calidad nutricional del producto. En este sentido, es interesante conocer cuál es el cambio que se da antes en el producto y que, por lo tanto, será determinante de su pérdida de calidad.

I.2.3. Reconstitución de alimentos en polvo

Con el fin de aprovechar la variedad de compuestos esenciales presentes en las frutas, los extractos y jugos que se obtienen de ellas se utilizan cada vez más en la industria farmacéutica y de alimentos para la

fabricación de un gran número de productos. No obstante, la industria requiere de alta disponibilidad de materia prima y materiales inocuos que garanticen el mantenimiento de las cuotas de producción y la rentabilidad en los costes.

Para el desarrollo y preparación de nuevos productos en la industria alimentaria es necesaria la reconstitución de la gran variedad de ingredientes que se encuentran disponibles en forma de polvo. Con el fin de mantener la eficiencia de los procesos de producción es esencial una rápida y completa rehidratación de estos recursos, ya sea en medio acuoso o en otro tipo de solvente y esta capacidad se describe a menudo como un atributo esencial de la calidad (Schuck, 1999).

Con relación a los productos en polvo, se conoce que la rehidratación involucra cuatro condiciones diferentes: la habilidad para humectarse "*wetability*", la capacidad para sumergirse "*sinkability*", la agilidad para dispersarse en partículas independientes en el solvente "*dispersibility*" y finalmente la solubilización "*solubility*", que determinará la homogeneidad en el material reconstituido (Freudig, 1999). Sin embargo, actualmente, existe una carencia de métodos disponibles para la determinación de estas etapas. Algunos autores han propuesto métodos para estudiar la rehidratación de lácteos en polvo, sugiriendo que para este tipo de productos no es posible caracterizar el proceso de rehidratación en base a la humectabilidad (Freudig, 1999; Davenel, 2002). El uso de métodos reológicos también se ha descrito sin éxito en cuanto a la aproximación a

Introducción

Conceptos involucrados en la caracterización de alimentos en polvo

escala industrial de los resultados obtenidos, debido a que el grado de agitación aplicado al producto es muy diferente de los utilizados en la práctica a escala de planta industrial (Ennis, 1998; Gaiani, 2006).

Tal como en el caso de los fenómenos de sorción, la morfología de las partículas juega un papel determinante en lo que a la capacidad de rehidratación se refiere. En el caso de productos liofilizados, por ejemplo, la forma irregular de las partículas confiere una mayor disposición de superficie para la adsorción de agua que en productos obtenidos mediante secado por atomización, los cuales presentan superficies menos rugosas y de mayor esfericidad (Mosquera et al., 2009b). Así mismo, el estado físico del producto y el contenido en humedad pueden tener un efecto significativo en el tiempo necesario para la completa reconstitución o disolución de un alimento en polvo.

I.3. LAS FRUTAS COMO INGREDIENTES NATURALES EN LA PRODUCCIÓN DE ALIMENTOS EN POLVO

Las frutas resultan ser alimentos atractivos debido a su color, forma, olor, contenido en minerales, vitaminas y otros componentes beneficiosos para la salud. Éstas se localizan en el segundo piso de la pirámide de alimentos, es decir, que se recomienda la ingesta de 2 piezas de fruta en niños y 4 piezas en el adulto al día. A pesar de que en la clasificación general por grupos, las verduras y frutas están en grupos diferentes, los

nutrientes que contienen son similares, aunque en el caso de las frutas el contenido en hidratos de carbono es más elevado y ello las convierte en alimentos un poco más energéticos. En su mayoría, las frutas son alimentos de bajo valor calórico, ya que casi el 80% de su composición es agua. Además contienen fibra dietética que nos aporta múltiples beneficios como por ejemplo contra el estreñimiento, la diverticulosis, arteriosclerosis y la diabetes mellitus. La fruta contiene múltiples micronutrientes y fitoquímicos que actúan sinérgicamente como antioxidantes y parece que son sustancias protectoras contra el cáncer, demostrado en estudios epidemiológicos en el caso de cáncer de próstata y cáncer de colon (Roussos et al., 2009). Por el interés que representa en la dieta humana el consumo de fruta a través del desarrollo de las civilizaciones, se ha posicionado como fuente de recursos naturales de aceites esenciales y componentes funcionales. A continuación se comentan algunos de los aspectos más relevantes de las frutas utilizadas en este estudio como materia prima para la obtención de productos en polvo.

I.3.1. El borojó

El borojó (figura I.3.1) es un fruto silvestre de entre 7 y 12 centímetros de diámetro. Es de color verde que cambia a marrón cuando madura, tiempo después de que se ha desprendido del árbol. Su peso es alrededor de 700 - 1000 gramos de los cuales el 88% corresponde a la pulpa siendo ésta ácida y apreciablemente viscosa. Esta fruta, nativa de América Tropical,

Introducción

Las frutas como ingredientes naturales en la producción de alimentos en polvo

pertenece a la familia Rubiaceae y se han descrito dos especies: *Borojoa patinoi* Cuatrec. y *Borojoa sorbilis* Cuatrec., ambas arbóreas y restringidas al ecuador climático.



Figura I.3.1. Frutos de borojó y fresa.

El fruto de borojó representa uno de los principales productos de consumo en el departamento del Chocó (Colombia) y en gran parte de Sudamérica, donde las propiedades funcionales atribuidas por el uso tradicional de la fruta ha incentivado su introducción en algunos sectores internacionales. Sin embargo, la falta de un claro conocimiento sobre su potencial alimenticio y su singular aspecto y olor, han limitado su preferencia en el consumo o el desarrollo de nuevos productos.

Mucho se ha especulado sobre los beneficios de esta fruta, pero su estudio sólo se ha focalizado en el conocimiento de aspectos relacionados con el cultivo y manejo postcosecha. Al catalogarse como recurso prioritario en Colombia, se ha incentivado la ejecución de propuestas que integran su caracterización y posibilidades de industrialización. Durante el desarrollo del proyecto DIAR (Desarrollo Integral Agrícola Rural) en la cuenca del Río Atrato, mediante el convenio de cooperación técnica entre los Países Bajos y Colombia (1981 – 1989), se fomentó el cultivo de borjón, por sus propiedades alimenticias, medicinales y afrodisíacas. Hasta el año 2001 aparecen registradas en el Ministerio de Agricultura colombiano 1482 ha cultivadas con borjón con una producción de 3843 toneladas de fruta y una tasa de rendimiento del 2.59 kg/ha (Urrutia et al., 2001). Este fruto ha sido reconocido como uno de los productos energéticos naturales del mercado en el Congreso de SIAL (Salón Internacional de la Alimentación), celebrado en octubre del año 2004 en París.

En la Universidad de Santiago de Cali (Colombia), se encontró que la parte aérea de esta planta contiene en abundante cantidad una sustancia químicamente denominada sesquiterpelenon-d, que inhibe el crecimiento celular en tumores malignos y podría servir en el tratamiento de enfermedades como el cáncer. Actualmente son pocos los productos de borjón existentes en el mercado. Hay marcas no registradas bajo las cuales se están comercializando algunos productos derivados de la pulpa, como vino de Borjón (de "Cidelpa" y *Don Tirson*), pulpa (*Rikitos* de "Frutos del Pacífico" y pulpa de "Asoex") y zumos (*Néctar de borjón* de "Alimentos

Introducción

Las frutas como ingredientes naturales en la producción de alimentos en polvo

Vitaly"). Además de productores con marcas registradas como "Ecoflora" y "Laboratorios Medick", siendo el primero productor de extracto seco de borjón para la industria alimenticia y el segundo de un producto en cápsulas elaborado a base de borjón.

A nivel regional, entidades públicas con apoyo del sector privado están trabajando en la consolidación de las cadenas productivas: homogenización de precios, control en la producción, capacitación a jóvenes para el cultivo de este árbol, consolidación de compradores, desarrollo de nuevos productos para su comercialización, adelanto de programas sociales tanto para las familias productoras como para el uso final del borjón (alimento para niños desnutridos) y estandarización de calidad para posibles mercados foráneos como el europeo.

I.3.2. La fresa

La fresa proviene de una hierba casi sin tallo, de hasta 30 cm de altura, perteneciente a la familia de las Rosaceae. Su tallo, convexo y comestible, es rojo, dulce, aromático, carnoso, succulento y lleva numerosos frutitos secos (aquinos) sobre su superficie, constituyendo un fruto agregado (receptáculo). Sus flores son blancas o amarillentas, de inflorescencia en glomérulos racimosos. Sus hojas son rombo-aovadas, pubescentes. Se conocen más de 20 especies de *Fragaria*. Las variedades cultivadas comercialmente son por lo general híbridos, en especial *Fragaria ananassa*,

que ha reemplazado casi universalmente a la especie silvestre, *Fragaria vesca*, por el superior tamaño de sus frutos. (Encyclopedia Britanica, 2010)

El cultivo de fresa de frutos grandes se originó en Europa en el siglo 18, pero durante el siglo 19 la mayoría de los países han desarrollado sus propias variedades. Dichas variedades a menudo se encuentran adaptadas al clima, la duración del día, la altitud, o el tipo de producción necesaria en una región en particular. Las fresas se cultivan en la mayor parte de los Estados Unidos y Canadá, en los países europeos, entre ellos Francia, España, Italia, el Reino Unido, Bulgaria y Polonia, en el sur y el este de África, en Nueva Zelanda y Australia, y también en Japón. En la actualidad las variedades cultivadas se derivan principalmente de dos especies, *F. virginiana* y *F. chiloensis*, que son nativas de las Américas. En España, las ventajas de la provincia de Huelva en el cultivo del fresón, reconocidas por especialistas mundiales, explican en gran parte el extraordinario auge del sector fresero de esta provincia. En concreto, se dan en la zona sur de Huelva unas condiciones de suelo, clima, así como la disponibilidad de agua de buena calidad, que han provocado una gran expansión de dicho cultivo. Este proceso ha ido acompañado así mismo de un nivel de tecnicidad elevado, estructuras de distribución y dinamismo comercial, que han llevado a convertir a la fresa en el cultivo rey de la provincia. Actualmente, en Huelva se producen unas 150000 tm de fresón al año, lo que representa más del 65% de la producción nacional de esta fruta, con una contrastada calidad y sobre todo, en unas fechas en las que no tiene competencia tanto en el mercado interior, como en el resto de Europa. Este desarrollo ha

Introducción

Las frutas como ingredientes naturales en la producción de alimentos en polvo

ocasionado el fortalecimiento económico de la región, generando 3.5 millones de jornales al año, y manteniendo a una gran cantidad de pequeños agricultores. Casi la mitad del fresón producido en Huelva se dirige a la exportación a Francia, que absorbe un 33% del volumen exportado por España, y Alemania, con un 32%, son los mejores clientes, al tiempo que otros países como Reino Unido, Bélgica, Holanda, Suiza, Austria e Italia demandan también fresón onubense temprano y de alta calidad(Encyclopedia Britanica, 2010).

Es una especie tradicionalmente utilizada en la mayoría de las culturas distribuidas por todo el mundo y esta gran aceptación se ve reflejada en sus variadas formas de consumo y posibilidades de transformación para el desarrollo de nuevos productos derivados. Sin embargo, al ser una fruta estacional y altamente perecedera, su consumo en fresco se encuentra muy condicionado. En este sentido, es una de las frutas que se comercializa en la mayor parte de productos procesados derivados de ella, como zumos, mermeladas, yogures, batidos, etc.

II.OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

II.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la adición de maltodextrina y goma arábica en las características de sorción, temperatura de transición vítrea, propiedades mecánicas, color y solubilidad del borojó y fresa en polvo, en función de la humedad.

II. 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterizar, desde el punto de vista fisicoquímico, las maltodextrinas y la goma arábica seleccionadas como solutos de alto peso molecular a utilizar como aditivos.
2. Caracterizar, desde el punto de vista de la composición, las materias primas (pulpa de borojó y fresa) utilizadas en el estudio para la obtención de productos liofilizados en polvo.
3. Analizar las relaciones humedad – a_w (isotermas de sorción) de las frutas en polvo, sin y con la incorporación de los aditivos.
4. Analizar las relaciones T_g – humedad de las frutas en polvo, sin y con la incorporación de los aditivos.

Objetivos y Plan de Trabajo

Objetivos específicos

5. Determinar el contenido de agua y actividad del agua críticos que garantizan el estado vítreo de los diferentes productos estudiados.
6. Evaluar el cambio en las propiedades mecánicas y en el color, que como consecuencia de la adsorción de agua, ocurre en las frutas sin y con aditivos.
7. Evaluar el comportamiento de las frutas en polvo durante su rehidratación, sin y con la incorporación de los aditivos, en función de la humedad del polvo y de la temperatura del proceso.
8. Identificar el parámetro que define la pérdida de calidad de los productos en polvo estudiados por efecto de su humectación.
9. Analizar el efecto de los solutos añadidos en las isotermas de sorción, diagrama de estado, color, solubilidad y propiedades mecánicas en relación con la estabilidad de los productos en polvo.
10. Identificar el mejor soluto a añadir a los productos en polvo estudiados para asegurar su máxima estabilidad.

II. 3. PLAN DE TRABAJO

1. Analizar los componentes de las pulpas de fruta, boroj  *Borojoa patinoi* Cuatrec. (BP) y fresa *Fragaria ananassa*) variedad Camarosa (FP), con mayor implicación a nivel termodinámico y funcional.
2. Preparar ambientes de diferente humedad relativa conocida y controlada para la obtención de muestras con distintos niveles de humedad.
3. Obtener liofilizados de boroj  y fresa, sin y con los solutos seleccionados (Maltodextrina 4.0 – 7.0 DE, Maltodextrina 16. – 19. DE y Goma  rabea). Se prepararán los siguientes productos en polvo liofilizados:
 - B (boroj  liofilizado)
 - B+Ma (B + maltodextrina 16. – 19. DE liofilizado)
 - B+Mb (B + maltodextrina 4.0 – 7.0 DE liofilizado)
 - B+Ga (B + goma  rabea liofilizado)
 - F (fresa liofilizada)
 - F+Ma (F + maltodextrina 16. – 19. DE liofilizada)
 - F+Ga (F + goma  rabea liofilizada)
4. Acondicionar, a las diferentes humedades relativas establecidas, los diferentes productos en polvo considerados en el estudio:

- Solutos:
 - Mb: Maltodextrina 4.0 – 7.0 DE,
 - Ma: Maltodextrina 16. – 19 DE
 - Ga: Goma arábica
 - productos en polvo liofilizados (los descritos en el punto 3)
 - productos comerciales de borojé atomizado:
 - BA (*Borojé Powder, Spray Dried*)
 - BM (*Borojé Powder, Spray Dried Maltodextrin*)
5. Construir y modelizar las isotermas de sorción de los diferentes productos considerados.
6. Obtener la temperatura de transición vítrea de todas las muestras y modelizarla en función de la humedad.
7. Establecer las relaciones T_g -humedad- a_w de todas las muestras de fruta en polvo para obtener, a 20 °C, los valores críticos de humedad y actividad del agua para la transición vítrea.
8. Analizar las propiedades mecánicas (ensayo de compresión) de todos los productos de fruta en polvo sin solutos, con maltodextrina de alta DE y con goma arábica, acondicionados a las diferentes humedades relativas.

9. Analizar el color (coordenadas CIEL*a*b*) de todos los productos de fruta en polvo sin solutos, con maltodextrina de alta DE y con goma arábica, acondicionados a las diferentes humedades relativas.

10. Rehidratar muestras de borjón y fresa liofilizados sin y con los solutos considerados
 - Se prepararán disoluciones a partir de producto en polvo recién liofilizado y se estudiará la capacidad de solubilización de cada muestra:
 - BR: borjón liofilizado rehidratado
 - (B+Mb)R: borjón liofilizado con maltodextrina 4.0 – 7.0 DE rehidratado
 - (B+Ma)R: borjón liofilizado con maltodextrina 16.5 – 19.5 DE rehidratado
 - (B+Ga)R: borjón liofilizado con goma arábica rehidratado
 - FR: fresa liofilizada rehidratada
 - (F+Ma)R: fresa liofilizada con maltodextrina 16.5 – 19.5 DE rehidratada
 - (F+Ga)R: fresa liofilizada con goma arábica rehidratada

- En el caso del borjón, se analizará también la capacidad de solubilización del producto en polvo acondicionado a una humedad relativa del 68%:
 - BeR: borjón liofilizado rehidratado y borjón liofilizado equilibrado a una humedad relativa del 68 % y rehidratado
 - (B+Ma)eR: borjón liofilizado con maltodextrina 16.5 – 19.5 DE rehidratado y borjón liofilizado con maltodextrina 16.5 – 19.5 DE rehidratado
 - (B+Ga)eR: borjón liofilizado con goma arábica rehidratado
 - FR: fresa liofilizada rehidratada
 - (F+Ma)R: fresa liofilizada con maltodextrina 16.5 – 19.5 DE rehidratada
 - (F+Ga)R: fresa liofilizada con goma arábica rehidratada

- Además, en el caso del borjón, se estudiará el comportamiento reológico del producto rehidratado en comparación con el de la pulpa diluida a la misma concentración que el borjón liofilizado (muestra BP). Las muestras rehidratadas consideradas serán: BR, BeR, (B+Ma)R, (B+Ma)eR, (B+Ga)R y (B+Ga)eR.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. DEFINICIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN EL ESTUDIO

III.1.1. Pulpa de fruta

Los frutos de borojó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) analizados en este trabajo fueron obtenidos en el Centro de Investigaciones Biológicas y Producción Agroforestal (CIPAF) de la Universidad Tecnológica del Chocó (Colombia). Se seleccionaron frutos caídos del árbol en estado intermedio de maduración, con el fin de que continuaran el ciclo de maduración durante su traslado al Departamento de Tecnología de Alimentos en la Universidad Politécnica de Valencia (España) para garantizar un óptimo estado de madurez en el momento de su utilización. Una vez en España éstos fueron cortados para retirar el parénquima y las semillas obteniéndose la pulpa, la cual inmediatamente fue envasada en bolsas de polietileno y congelada a -20 °C hasta el momento de su utilización para los respectivos análisis.

En el caso de la fresa, se utilizaron fresas (*Fragaria ananassa*, var. Camarosa) adquiridas en una frutería de la ciudad de Valencia durante los meses de febrero a marzo y refrigerada a 4 °C hasta el momento de su utilización en las distintas experiencias. Las piezas de fruta se seleccionaron teniendo en cuenta su tamaño, estado de madurez y la ausencia de daños físicos en su superficie, según apreciación visual.

III.1.2. Solutos utilizados como aditivos

En cuanto a los solutos que fueron utilizados como aditivo para la obtención de polvos liofilizados, se emplearon dos tipos de maltodextrinas procedentes de almidón de maíz, una de baja equivalencia de dextrosa (Maltodextrina 4.0 – 7.0 DE Sigma – Aldrich) y otra de alta (Maltodextrina 16 – 19 DE Sigma – Aldrich), además de goma arábiga (Panreac CAS: 90-01-5). La caracterización fisicoquímica de estos compuestos será descrita en los siguientes apartados.

III.1.3. Borojó atomizado

El producto atomizado con y sin adición de maltodextrinas, consistió en una muestra de los lotes comerciales 420002 y 420006 respectivamente, suministrados por la empresa colombiana Ecoflora®.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS FRUTAS EMPLEADAS COMO MATERIA PRIMA

III.2.1. Determinación de la humedad

Las medidas del contenido en agua fueron efectuadas mediante el método oficial 20.013 (AOAC, 1980) para alimentos ricos en azúcares. Este método consiste en la determinación de la pérdida de peso de la muestra,

mediante desecación de la misma en una estufa de vacío (Vacíotem, J.P. Selecta) ($P = 10 \text{ mm Hg}$), a una temperatura no superior a $63 \text{ }^\circ\text{C}$, dejando secar hasta peso constante. Posteriormente y previo a cada pesada las muestras fueron enfriadas (en desecador con una base de sílica gel). La variación de peso se midió en una balanza analítica METTLER AE 100 de precisión 0.1 mg .

III.2.2. Determinación del contenido en sólidos solubles ($^\circ\text{Brix}$)

Las muestras fueron homogenizadas previamente con Ultra-Turrax modelo T25 (Janke y Kunkel). En el caso de la pulpa de borjón, para obtener una disolución traslúcida, se mezclaron aproximadamente 5 g de pulpa con agua destilada en proporción 1:1. Esta mezcla se centrifugó a 10000 rpm a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min . Posteriormente se midieron los grados Brix al sobrenadante empleando un refractómetro ABBE ATAGO 89553 de Carl Zeiss, con sensibilidad de $0.01 \text{ }^\circ\text{Brix}$, acoplado a un sistema de circulación de agua con $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura constante. Para el caso de la fresa, las medidas se realizaron directamente sobre la muestra triturada. Las medidas se hicieron por triplicado. El contenido en sólidos solubles de la pulpa de borjón se calculó mediante las Ec. 3 y 4.

$$x_s = \frac{z_s \cdot (m_w + m_f \cdot x_w)}{(1 - z_s) \cdot m_f} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$^{\circ}\text{Brix} = \frac{X_s}{X_s + X_w} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

donde:

z_s : $^{\circ}\text{Brix}$ medidos en la fracción líquida de la muestra diluida (g sólidos solubles/100g)

m_f : masa de borjón

m_w : masa de agua añadida a m_f

$^{\circ}\text{Brix}$: g sólidos solubles/100g de fracción líquida de la pulpa de borjón

x_s : fracción másica de sólidos solubles del borjón

x_w : fracción másica de agua del borjón

III.2.3. Determinación del contenido en proteínas

La cuantificación de este componente se llevó a cabo a partir del método de Kjeldahl que consiste en el análisis del contenido en nitrógeno total y la aproximación al porcentaje de proteínas multiplicando por un factor de conversión preestablecido. A partir de la muestra desecada se tomó una cantidad conocida de ésta para ser depositada en tubos de digestión. Posteriormente se adicionó, en su orden, una mezcla de sales catalizadores ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$) en proporción 10:10:1, 10 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 ml de agua oxigenada de 110 vol. Posteriormente se llevó a la unidad de digestión (B – 426 Buchi) durante aproximadamente 45 min. Después de dejar reposar se agregaron 50 ml de agua destilada

para ser llevadas a la unidad de destilación, para lo que se utilizó hidróxido de sodio 1N. La muestra destilada fue recogida en un matraz erlenmeyer que contenía una solución de ácido bórico al 4%. El contenido de nitrógeno fue valorado con ácido sulfúrico 0.3N y fenolftaleína como indicador. El blanco se preparó siguiendo el mismo procedimiento en un tubo de digestión sin adición de la muestra. El análisis se realizó por triplicado. El contenido en nitrógeno se calculó empleando la Ec. 5 y a partir de este valor se calculó el porcentaje de proteína utilizando 6.25 como factor de conversión (AOAC N°. 955.04C), según la Ec. 6.

$$N = 0.14 \cdot \frac{V_1 - V_2}{m} \cdot 100 \quad (\text{Ec.5})$$

donde:

N: porcentaje de nitrógeno (g nitrógeno/ 100 g muestra)

V₁: volumen (ml) de ácido sulfúrico valorados en la muestra

V₂: volumen (ml) de ácido sulfúrico valorados en el blanco

m: peso de la muestra

$$P = N \cdot 6.25 \quad (\text{Ec.6})$$

donde:

P: porcentaje de proteínas (g proteínas/100 g muestra)

N: porcentaje de nitrógeno calculado (Ec. 5).

III.2.4. Determinación del contenido en grasas

Las grasas se analizaron a partir de la muestra previamente secada en estufa de vacío. Se empleó un equipo SOXTEC 2055 – Foss y éter de petróleo para decantar las grasas, que se calcularon a partir de la Ec. 7.

$$G = \frac{P_1 - P_2}{m} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

donde:

G: porcentaje de grasas (g grasa/100 g muestra)

P₁: peso del cartucho con la muestra seca

P₂: peso del cartucho después del lavado

m: peso de la muestra húmeda

III.2.5. Determinación del contenido en cenizas

Se empleó una mufla (Muffle Select – Horn, J.P. Selecta) para calcinar la muestra y calcular el contenido en cenizas. Se pesaron aproximadamente 2 g de muestra fresca en los crisoles correspondientes y se carbonizaron en placas calefactoras.

Posteriormente se agregó a cada crisol 1 ml de ácido nítrico para obtener cenizas blancas. Una vez evaporado el ácido nítrico, los crisoles se

llevaron a la mufla a 250 °C durante 2 h aumentando paulatinamente la temperatura hasta 550 °C y manteniéndose durante 6 h a esa temperatura. El porcentaje en cenizas se obtuvo aplicando la Ec. 8.

$$C = \frac{P_1 - P_2}{m} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

donde:

C: porcentaje de cenizas (g cenizas/ 100 g muestra)

P₁: peso del crisol con las cenizas

P₂: peso del crisol

m: peso de la muestra (g)

III.2.6. Determinación del contenido en hidratos de carbono

a) Azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa)

Los azúcares glucosa, fructosa y sacarosa se analizaron por cromatografía de intercambio iónico (cromatógrafo Waters 600E System controller, detector waters 464 pulsed electrochemical detector, columna Hamilton RCX-10, eluyente NaOH 0.15M temperatura 23 – 24 °C), previa extracción de la fracción soluble de la muestra mediante dilución en agua bidestilada y centrifugación a 10000 rpm durante 10 min a 4 °C. Los valores calculados para cada uno de los azúcares se obtuvieron a partir de la recta

de calibrado de los patrones empleados y teniendo en cuenta el factor de dilución.

b) Fibra dietética total

El contenido en fibra dietética total (TDF) se analizó empleando el método oficial AOAC N°. 985.29, el cual consiste en un procedimiento enzimático gravimétrico. Se utilizó un kit enzimático TDF100A-1KT N° CAS 8656-506 (Sigma-Aldrich) para inducir la precipitación de las fibras en la muestra previamente seca mediante una digestión básica inicial en calor con NaOH (0.275 N). Posteriormente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se procedió a realizar la digestión ácida en calor con HCl (0.325 M). La mezcla se mantuvo en incubación agitando constantemente durante 4 h al cabo de las cuales se precipitaron las fibras con etanol (95%).

El lavado de las fibras obtenidas se realizó con etanol al 78 y 95% y acetona. Finalmente se secaron en estufa de vacío a 70 °C durante 24 h y posteriormente fueron calcinadas en una mufla (Select – Horn, J.P. Selecta) para la obtención de las cenizas. Además se preparó un blanco que consistía en una mezcla con el mismo procedimiento de digestión enzimática pero sin la adición de muestra. Debido al tipo de reacción enzimática utilizada en este procedimiento, es necesario realizar la corrección del contenido en proteínas de la muestra para el cálculo de TDF. Para ello se utilizó el contenido en proteína determinado previamente en la

fruta. La determinación del contenido en fibra dietética total se llevó a cabo aplicando las Ec. 9 y 10.

$$w = m_B - P_B - C_B \quad (\text{Ec. 9})$$

donde:

w: blanco

m_B : promedio del peso de los residuos del blanco

P_B : proteínas analizadas en el blanco

C_B : cenizas analizadas en el blanco

$$\text{TDF} = \frac{r - P - C - w}{m} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 10})$$

donde:

TDF: porcentaje en fibra dietética total

r: promedio del peso de los residuos de la muestra

P: contenido en proteínas determinados en la muestra

C: promedio de las cenizas analizadas en la muestra

w: blanco

m: peso de la muestra

c) Pectinas

Las sustancias pécticas fueron extraídas de acuerdo con la metodología citada por Yu et al. (1996) y Contreras et al. (2005) basado en la extracción y cuantificación del ácido galacturónico presente en las muestras a través de digestión enzimática con m-hidroxifenil (0.15%).

Extracción de la fracción alcohol insoluble (AIS). 5 g de muestra fueron pesados en un tubo de centrifuga a los cuales se adicionaron 30 ml de etanol caliente al 100% agitando con una varilla de vidrio. Posteriormente se llevaron a un baño de agua hirviendo durante 10 min, al cabo de los cuales y después de enfriar, fueron centrifugados a 10000 rpm durante 10 min a 4 °C. El precipitado resultante de la centrifugación fue extraído con 30 ml de etanol al 100%, centrifugado nuevamente bajo las mismas condiciones y se desechó el sobrenadante. El residuo de esta segunda centrifugación se llevó al horno convencional durante 24 horas a 35 °C para ser secado.

Extracción de la pectina total (TP). Se pesaron 5 mg de AIS a los que se adicionó 2 ml de ácido sulfúrico concentrado, se mantuvo en agitación leve y constante mientras se adicionaron 0.5 ml de agua destilada gota a gota. Se continuó agitando durante 5 min, al cabo de los cuales se repitió este proceso y se dejó en agitación durante 30 min hasta la completa disolución de los AIS. Una vez obtenida una mezcla homogénea se filtró en un vaso de precipitado con papel de filtro (Watman N° 1), lavando el recipiente al

menos dos veces. El filtrado y los lavados se combinaron en un aforado de 25 ml y se llevó al volumen final. Esta solución se llevó a refrigeración (4 °C) durante 24 horas y se filtró nuevamente con papel de filtro antes de ser utilizada.

Determinación del contenido de ácido galacturónico (AGU). Se dejaron reposar las muestras refrigeradas de los AIS y TP y se depositó 1 ml de cada extracto en tubos de ensayo contenidos en un baño de agua con hielo, a los cuales se adicionaron 6 ml de solución de tetraborato de sodio (0.0215M) en ácido sulfúrico concentrado. Se prepararon los blancos correspondientes a cada repetición por triplicado, adicionando en lugar de la muestra 1 ml de agua destilada. Posteriormente los tubos se calentaron en un baño de agua hirviendo durante 5 min e inmediatamente se colocaron en agua con hielo para enfriarlos.

A cada triplicado se adicionó 0.1 ml de m-hidroxydiphenil al 0.15% en hidróxido de sodio al 0.5% para desarrollar color y al blanco 0.1 ml de hidróxido de sodio al 0.5%. Se agitaron las muestras con vortex y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 15 min al cabo de los cuales se leyeron las absorbancias a 520 nm.

La concentración de ácido galacturónico se calculó previa obtención de una recta de calibrado con ácido galacturónico, en concentraciones entre 5 a 50 ppm. A partir de la Ec. de la recta patrón y las absorbancias reales de la muestra, consideradas como la diferencia entre la absorbancia medida en la

muestra y la absorbancia medida en el blanco, se obtuvo la concentración de AGU en cada muestra.

Posteriormente, a partir de estos valores, se calcularon los mg de ácido galacturónico en 100 g de muestra, teniendo en cuenta el factor de dilución aplicado y la cantidad de fruta correspondiente a los AIS obtenidos. Igualmente, las mediciones se llevaron a cabo por triplicado.

III.2.7. Determinación del contenido en fenoles totales

Esta determinación se llevó a cabo utilizando un ensayo Folin-Ciocalteu según Benzoe y Strain (1999) y adaptado por Igual et al. (2010). Para ello se pesaron 35 g de muestra a la cual se le añadió 40 ml de metanol puro, 10 ml de ácido clorhídrico 6N y NaF 2mM. La mezcla se homogenizó con ultraturrax (T25 Janke & Kunkel) durante 5 min y se centrifugó a 10000 rpm durante 10 min a 4 °C. A continuación se tomaron 250 µl del sobrenadante y se depositaron en un aforado de 25 ml previamente cubierto con papel de plata para evitar el efecto de la luz. Se añadieron 15 ml de agua bidestilada y 1.25 ml de reactivo Folin-Ciocalteu (Sigma – Aldrich) y se dejó reposar durante 8 min. Una vez transcurrido este tiempo se adicionaron 3.75 ml de una disolución de carbonato de sodio al 7.5% (p/v) y se llevó a un volumen de 25 ml con agua bidestilada. Se mantuvo en oscuridad a temperatura ambiente durante 2 horas al cabo de las cuales se midió la absorbancia a 765 nm. El contenido en fenoles totales se expresó como mg

de ácido gálico equivalente por 100 g de muestra, usando una curva patrón preparada entre 0 y 800 mg de ácido gálico/ml.

III.2.8. Determinación de la actividad antioxidante

Para el análisis de la actividad antioxidante en muestras frescas de borjón, se preparó una cantidad conocida de pulpa diluida en concentración 1:1 y se tomaron 0.1 ml. En el caso de la fresa no fue necesario diluir previamente. De una cantidad triturada se tomó una alícuota. Posteriormente, esta cantidad fue diluida en proporción 1:2 con metanol. La anterior dilución se introdujo en una cubeta a la que se añadieron 3.9 ml de DPPH (0.0030 g/l) y se midió la absorbancia a 515 nm en espectrofotómetro a intervalos de 0.15 min hasta que la reacción se estabilizó. Los resultados se expresaron en % de DPPH según la Ec. 11.

$$\%DPPH = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 11})$$

donde:

%DPPH: porcentaje de DPPH

A₁: Absorbancia control (tiempo 0)

A₂ : Absorbancia de la muestra cuando su valor es estable

III.2.9. Determinación del ácido ascórbico

La determinación del ácido ascórbico se realizó por HPLC (Jasco, Italy) siguiendo la metodología propuesta por Igual et al. (2010). Se tomó 1 ml de muestra a la que se añadieron 9 ml de ácido oxálico al 0.1%. La mezcla se dejó en reposo durante 3 min a temperatura ambiente y después se filtró empleando una membrana con porosidad de 0.45 μm . Se utilizó una columna Ultrabase-C18, 5 μm (4.6 x 250 mm). Como fase móvil se utilizó ácido oxálico 0.1 % (v/v) con flujo de 1 ml/min a 25 °C. Posteriormente, se inyectaron en la célula de medida 20 μl de muestra por duplicado y se procedió a medir la absorbancia a 243 nm.

III.2.10. Determinación de la actividad del agua

Las determinaciones de a_w se realizaron en un intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 25 °C, empleando un higrómetro de punto de rocío "Decagon" CX-3, con sensibilidad de ± 0.003 , el cual se había calibrado previamente con disolución saturada de dicromato potásico para la medida de las pulpas de fruta y cloruro de magnesio o acetato potásico para las muestras recién liofilizadas con y sin aditivos, respectivamente.

Luego de ser trituradas y homogenizadas las muestras, se colocaron en las cajas porta-muestras de plástico suministradas por el fabricante para ser

acopladas al equipo. Se realizaron medidas en cada muestra hasta obtener un valor que se repitiera 3 veces consecutivas.

III.2.11. Determinación de pH y acidez valorable

Esta determinación se realizó empleando un pH-metro (Crison Mettler-Toledo, España.). Posterior a la calibración del equipo se introdujo el electrodo directamente sobre la muestra triturada. Se mantuvo en esta posición hasta la obtención de un valor constante de pH, repitiendo este procedimiento por tres veces.

La determinación de acidez se realizó diluyendo una masa conocida de fruta en aproximadamente 40 ml de agua bidestilada. La valoración se realizó con una disolución de NaOH 0.1 N (previamente valorada) utilizando fenolftaleína como indicador y controlando el punto final con el pH-metro hasta alcanzar un valor de 8.1, ya que al ser la muestra de color oscuro no se aprecia claramente el viraje de la fenolftaleína.

El resultado fue expresado como porcentaje en peso del ácido mayoritario (considerando ácido cítrico en la fresa y ácido málico en el borjón) y calculando de acuerdo con la Ec. 12.

$$A = \frac{(v_1 \cdot N) \cdot (M / (v \cdot 1000))}{m} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 12})$$

donde:

A: g ácido/100 g de pulpa de fruta

V_1 : volumen (ml) de NaOH consumidos

N: normalidad del ácido mayoritario

M: peso molecular del ácido mayoritario (g/mol)

v: valencia del ácido mayoritario

m: peso de la muestra (g)

III.3. OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS LIOFILIZADOS EN POLVO

III.3.1. Pulpa sin adición de solutos

En el caso del borjón, la pulpa previamente obtenida fue descongelada a temperatura ambiente durante aproximadamente hora y media. Posteriormente se depositó una cantidad conocida de fruta y se añadieron 100 ml de agua destilada por cada 70 g de pulpa. A la fresa no fue necesario adicionar agua.

La muestra fue triturada en una mezcladora eléctrica (Thermomix Tm 21) durante 4 min a velocidad 9 y posteriormente se depositó en bandejas de aluminio agujereadas alrededor de los bordes laterales y cubiertas con papel de plata para facilitar la recolección de la muestra después de ser liofilizada.

Tras verter el triturado, se llevó a congelación a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h al cabo de las cuales se liofilizó a 10^{-2} Pa y $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo Telstar Lioalfa-6 Lyophiliser durante 48 h. El material liofilizado fue recolectado y mezclado en recipientes plásticos para ser triturados empleando una cortadora eléctrica (Moulinex, Moulinette:320) a velocidad y potencia constantes resultando en polvos sueltos.

Parte del producto en polvo fue tomado para realizar análisis de contenido en humedad, por secado a vacío a $60 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo presión $< 100\text{ mm Hg}$ hasta peso constante y la actividad del agua. El resto fue envasado al vacío con una envasadora TECNOTRIP EV086154 (España) y almacenada en un desecador con sílica gel y cierre de silicona hasta el momento de su utilización.

III.3.2. Pulpa con adición de solutos

En el caso del borjón se prepararon soluciones con una concentración del 30% (p/v) con cada uno de los aditivos relacionados (maltodextrina 16 – 19 DE; maltodextrina 4.0 – 7.0 DE y goma arábica) y se adicionaron a una cantidad de pulpa conocida en proporción de 100 ml de solución por cada 70 g de pulpa. Esto supuso, aproximadamente, 1.56 kg de aditivo por kg de sólidos solubles de la pulpa de borjón.

Materiales y Métodos

Obtención de los productos liofilizados en polvo

Esta mezcla se depositó en la mezcladora eléctrica (Thermomix Tm 21) y se homogenizó durante 4 min a velocidad 9. Después de homogenizadas las muestras se depositaron en bandejas de aluminio y se procedió, como en el caso de la muestra sin adición de solutos, a la congelación y posterior liofilización, molienda y envasado.

En el caso de la fresa se pesó una cantidad conocida en la mezcladora y se homogenizó a velocidad 9 durante 1 min. La pulpa fue extraída del aparato y separada en tres partes. Después de medir los °Brix, se adicionó 1 kg de solutos (maltodextrina 16-19 DE y goma arábiga) respectivamente por cada kg de sólidos solubles de la pulpa de fresa y se homogenizaron nuevamente en la mezcladora eléctrica durante 3 min a velocidad 9. Por último, las muestras se depositaron en bandejas de aluminio y se procedió, como en el caso de la muestra sin adición de solutos, a la congelación y posterior liofilización, molienda y envasado. Las muestras envasadas fueron conservadas en las mismas condiciones descritas para la pulpa sin adición de solutos.

III.4. ESTUDIO DE LA RELACIÓN TEMPERATURA DE TRANSICIÓN DE FASES – HUMEDAD – ACTIVIDAD DEL AGUA

III.4.1. Isotermas de sorción

Para la realización de los experimentos de sorción se utilizó el método gravimétrico estático propuesto por Spiess y Wolf, 1987; Wolf et al., 1984. Para ello se prepararon cámaras herméticamente cerradas las cuales contenían soluciones sobresaturadas de sales con actividad del agua conocidas (LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₂ o CuCl₂, NaCl₂ y KCl₂) permitiendo obtener ambientes con humedades relativas entre 11 y 85% (Greenspan, 1977). Tres repeticiones de aproximadamente 2 g de cada una de las muestras se depositaron en las cámaras y se almacenaron a temperatura de 20°C. Se controló el peso hasta obtener un valor constante ($\Delta m < \pm 0.0005$ g), asumiendo que en este momento las muestras alcanzaron el equilibrio (Spiess y Wolf, 1983). En ese momento, la humedad relativa del ambiente de la cámara se asume igual a cien veces la a_w alcanzada por la muestra allí colocada (Greenspan, 1977).

En cada muestra equilibrada el contenido de agua final se determinó a partir del contenido de agua inicial y de la variación de masa registrada una vez alcanzado el equilibrio, para lo cual se realizaron mediciones periódicas de la variación de masa durante 5 semanas con intervalos de 8 días

III.4.2. Transiciones de fase

Alcanzado el equilibrio se procedió al análisis calorimétrico de las muestras por calorimetría diferencial de barrido, utilizando un calorímetro DSC 220CU-SSC5200 (Seiko instruments Inc.) y nitrógeno líquido como refrigerante. Aproximadamente 10 mg de cada una de las muestras fueron depositados en cápsulas de aluminio (DSC pans P/N SSC000C008, Seiko Instruments) previamente pesadas en una balanza AND ER182-A con sensibilidad de 0.01 mg.

La muestra se introdujo nuevamente en las cámaras correspondientes durante 2 días, al cabo de los cuales se sellaron los recipientes y se pesaron. Cada una de las cápsulas acondicionadas se colocó en el horno del calorímetro junto con una cápsula vacía actuando como material de referencia inerte el aire contenido en ella.

Con el fin de analizar la temperatura de transición vítrea, los ensayos se efectuaron con barridos de entre -100 a 250 °C, con amplitud de 80 °C, dependiendo del contenido en agua o del tipo de muestra. El calentamiento, así como los enfriamientos previos hasta la temperatura de inicio del barrido, se efectuaron a 5 °C/min. El análisis de la T_g , considerada en el punto medio de la transición vítrea, se llevó a cabo en el barrido de calentamiento utilizando el programa DSC Analysis del paquete Thermal Analysis System, Seiko Instruments, Inc.

En el caso del borjón, a su vez, se analizaron dos temperaturas de transición de fase características de la fruta, la temperatura de transición vítrea de la matriz máximamente crioconcentrada (T_g') y la temperatura de fusión del primer cristal de hielo que acompaña a dicha matriz (T_m'). Para ello se empleó el mismo equipo DSC descrito anteriormente, en el que se introdujo una cápsula de aluminio, previamente sellada, con una cantidad conocida (~10 mg) de pulpa de borjón en fresco junto con una cápsula vacía actuando como referencia. En este caso, se programó un barrido de enfriamiento adecuado para asegurar la máxima formación de hielo posible. En este sentido, la muestra se enfrió lentamente, a una velocidad de 2 °C/min, de temperatura ambiente a -35 °C, se mantuvo a -35 °C durante 30 min y posteriormente fue enfriada hasta -100°C a 10°C/min (Moraga et al., 2004). Posteriormente, se registró el barrido de calentamiento, el cual se llevó a cabo a 5°C/min hasta 40°C.

III.5. EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS PRODUCTOS EN POLVO

III.5.1. Análisis de la morfología de las partículas constituyentes de los productos en polvo

Para la observación de las muestras a nivel microscópico, se prepararon desecadores de plástico utilizando disoluciones sobresaturadas de NaNO₂ con el fin de obtener ambientes con humedades relativas de

Materiales y Métodos

Evaluación de los cambios en las propiedades físicas de los productos liofilizados

aproximadamente el 68%. En los ambientes establecidos fueron almacenadas las muestras hasta el equilibrio. Una vez equilibradas las muestras, se prepararon pequeñas cantidades de ellas en un portaobjetos de cobre y posteriormente fueron metalizadas con oro y observadas a 20 KV. Para las observaciones por microscopía electrónica de barrido (SEM), se empleó un microscopio electrónico (JEOL JSM- 6300, Oxford Instruments, Reino Unido) del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

Igualmente, se realizaron observaciones a nivel macroscópico con un estereomicroscopio (LEIKA, Oxford Instruments, Reino Unido). En este caso, se procedió a depositar una pequeña cantidad de muestra en una placa de plástico haciendo incidir el haz de luz del equipo directamente sobre la superficie de la muestra y se realizaron observaciones a diferentes aumentos.

III.5.2. Medida de las propiedades mecánicas

Con el fin de evaluar la respuesta mecánica de los productos liofilizados y atomizados en polvo, se pesaron aproximadamente 2 g de cada una de las muestras y fueron depositados en placas petri de cristal, que fueron almacenadas en cámaras herméticas siguiendo el mismo procedimiento que para los experimentos de sorción.

Las muestras sometidas al ensayo mecánico fueron, por una parte, las de borjón y fresa liofilizadas equilibradas a las diferentes humedades relativas. Por otra parte, en el caso del borjón atomizado se planificó la experiencia para controlar la evolución de las propiedades mecánicas durante su equilibrado. Para ello, durante 4 semanas, con intervalos de 3 días, se registró, a cada tiempo, el peso de una placa con la muestra y posteriormente se tomó la cantidad necesaria de muestra (hasta cubrir completamente el recipiente) para realizar el ensayo. Además, se analizaron todas las muestras antes de ser acondicionadas a los distintos niveles de humedad.

De acuerdo con la metodología propuesta por Telis y Martínez-Navarrete (2009) se realizó un ensayo de compresión usando un analizador de textura TA-XT Plus (Stable Micro Systems, Ltd. UK) con una sonda cilíndrica de 10 mm de diámetro. La muestra fue depositada en capsulas de aluminio de 11 mm de diámetro y 5 mm de altura. Los excesos de muestra fueron eliminados usando un cubreobjetos, asegurándose de que se quedara al ras de la capsula y cuidando de no presionar la muestra. Durante el ensayo la capsula se colocó sobre un soporte de acero diseñado para encajar en la mesa de trabajo del texturómetro que presentaba una hendidura en el centro geométrico de 11.5 mm de diámetro y 4 mm de profundidad. Posteriormente se comprimió la muestra desde la superficie hasta una distancia fijada de 3 mm y con una velocidad de 0.05 mm/s. Se registró la curva fuerza-distancia y a partir de ella se registró la fuerza máxima obtenida en cada ensayo (F_{max}).

III.5.3. Medida del color

A las mismas muestras a las que se midió las propiedades mecánicas se les midió también el color. Previamente al ensayo de compresión (y el mismo día en que éste se realizó) se efectuaron las medidas de color en la superficie de las muestras depositadas en las capsulas de aluminio empleadas para el ensayo mecánico. Se utilizó un espectrocolorímetro Minolta CM-3600d (Japón), con una ventana de medida de 6 mm de diámetro. Se obtuvieron las coordenadas CIE $L^*a^*b^*$ utilizando como referencia el iluminante D65 y observador 10° . En este sistema de medida la coordenada L^* denota luminosidad en una escala de 0 a 100 desde el negro al blanco; a^* (+) rojo o (-) verde y b^* (+) amarillo o (-) azul. El tono (h_{ab}^*), croma (C_{ab}^*) y las diferencias de color (ΔE^*) de las muestras con diferente humedad con respecto a la muestra liofilizada o atomizada antes de acondicionar se obtuvieron mediante las ecuaciones 13, 14 y 15, respectivamente.

$$h_{ab}^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Ec. 13})$$

$$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Ec. 15})$$

III.6. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS PRODUCTOS EN POLVO FRENTE A LA REHIDRATACIÓN

III.6.1. Medida de la solubilidad

Las muestras utilizadas para este estudio, descritas en el plan de trabajo, corresponden al borojó y fresa recién liofilizados sin y con adición de solutos y, en el caso del borojó, a las mismas muestras equilibradas en ambiente con humedad relativa del 68%.

En el caso del borojó se prepararon mezclas del producto con la cantidad necesaria de agua para asegurar, en todos los casos, en la mezcla un contenido equivalente a 15 g de borojó fresco por cada 100 g de agua. En el caso de la fresa se prepararon las disoluciones a la misma concentración en sólidos solubles presentes en la fruta fresca.

Se analizó la solubilidad empleando la metodología descrita por Mimouni et al. (2009) con algunas modificaciones. Se determinó el contenido en sólidos totales y solubles de cada mezcla a distintos tiempos de rehidratación y a dos temperaturas, 20 y 35 °C, manteniendo a las muestras en agitación mecánica constante (250 rpm con una pala de dos caras con 4 cm de diámetro y un agitador eléctrico RZR 2102 Control Heidolph, Germany). Para asegurar la temperatura, las disoluciones se mantuvieron en un baño (Presistern S-141, Selecta, España) de agua termostatado durante todo el tiempo de medida.

A diferentes tiempos de rehidratación dependiendo del tipo de muestra (borojó en intervalos de 1 h durante 4 h y fresa en intervalos de 15 min durante 1 h), se tomaron 5 ml, por duplicado, para analizar el contenido de sólidos totales de la disolución. Estos fueron determinados mediante secado en estufa de circulación de aire a 60 °C para evaporar parte del agua y posteriormente a vacío (100 mm Hg, Vaciotem, J.P. Selecta) a 60 °C por 24 h. Por otra parte, se tomaron 50 ml, los cuales fueron depositados en tubos de 20 ml y centrifugados a 10000 rpm a 4 °C durante 10 min. Se recuperó el sobrenadante para ser filtrado a través de papel de filtro Watman N° 1 empleando vacío. Posteriormente fueron tomados duplicados de 5 ml del filtrado para analizar el contenido en sólidos solubles siguiendo el mismo procedimiento anterior.

III.6.2. Análisis del comportamiento reológico

Además, en relación con la solubilidad de las muestras, en el caso del borojó, se realizó una caracterización reológica a disoluciones preparadas con pulpa fresca, borojó liofilizado sin y con adición de solutos y borojó liofilizado sin y con adición de solutos y equilibrado a una humedad relativa del 68%, según lo descrito en el plan de trabajo. Las disoluciones se prepararon de la misma manera que se ha descrito para el ensayo de solubilidad.

Se realizó un ensayo dinámico en régimen de temperatura constante a 20 °C, usando un reómetro rotatorio con un sensor del tipo Z34DIN Ti (HAAKE Rheostress 1, Thermo Electric Corporation, Alemania). Se registró la variación del esfuerzo cortante (σ) en función del gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$) desde 0 a 300 s⁻¹ (180 s) y de 300 a 0 s⁻¹ (180 s).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOLUTOS DE ALTO PESO MOLECULAR UTILIZADOS EN EL ESTUDIO

La gran variedad de aplicaciones industriales actuales, en las que la utilización de hidrocoloides estabilizadores se hace necesaria, ha incentivado la necesidad de conocer las características específicas de cada uno de ellos con el fin de seleccionar el tipo adecuado de aditivo que garantice su funcionalidad en el producto final. En la literatura existen datos disponibles sobre los pesos moleculares de los solutos analizados en este trabajo de investigación. De hecho, Vernon-Carter et al. (1998) estiman el peso molecular promedio para la goma arábica con un valor de 584000 g/mol, mientras que Bonyai et al. (2004) establecen valores de pesos moleculares para maltodextrinas con DE entre 5 y 36 en un intervalo entre 3600 y 500 g/mol, respectivamente. El mayor peso molecular de la goma arábica se corresponde con una mayor complejidad en cuanto al tipo de hidratos de carbono del material de origen, relacionado con la estructura del polímero, la cual ha sido comentada en el apartado I.1.3. Por otra parte, según se ha comentado, el equivalente de dextrosa indica el grado de hidrólisis del almidón en el proceso de obtención de una maltodextrina, estando inversamente relacionado con su peso molecular promedio (BeMiller y Whistler, 1996). En este sentido, teniendo en cuenta que las dos maltodextrinas utilizadas fueron obtenidas mediante hidrólisis de almidón de maíz, podría asumirse que las cadenas de hidratos de carbono resultantes en el proceso de obtención de la maltodextrina 16-19 DE, son menos complejas que en el caso de la maltodextrina 4-7 DE.

IV.1.1. Isotermas de sorción y temperaturas de transición vítrea

Para predecir las propiedades de sorción en alimentos, se han descrito variados modelos teóricos y empíricos (Chirife e Iglesias, 1978; Van den Berg y Bruin, 1981). Entre éstos, es el modelo de GAB el que ofrece mejores resultados y registra mayor aplicación en la industria alimentaria.

Se construyeron las isotermas de sorción para los diferentes solutos seleccionados, observándose un adecuado ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB (tabla IV.1.1 y figura IV.1.1). Se observó una evolución de tipo II en los tres productos en los que fue posible distinguir claramente tres regiones, con dos puntos de inflexión en las zonas de baja y alta actividad del agua, respectivamente. La muestra Ma resultó ser más higroscópica, registrándose mayores valores de w_e en todo el intervalo de actividad del agua estudiado, en comparación con los otros dos solutos, y siendo las diferencias más acusadas en las actividades del agua extremas ($0.23 \geq a_w \geq 0.68$). En el caso de la muestra Ga, a pesar de no mostrar diferencias significativas con la muestra Mb, como se comenta más adelante, presentó valores de w_e mayores que Mb a partir de una a_w superior a 0.680.

De acuerdo con los parámetros obtenidos del ajuste (tabla IV.1.1), el producto con mayor contenido de humedad en la capa monomolecular (w_o) resultó ser la maltodextrina Mb. Este parámetro es de particular interés, debido a que indica la cantidad de agua que está fuertemente ligada a

sitios específicos en la capa superficial del alimento y puede ser relacionado con su estabilidad. Según Pérez-Alonso et al. (2006), las diferencias en w_0 de maltodextrina 10 DE y goma arábica pueden estar relacionadas con la tipología de las moléculas y la combinación de los puntos hidrofílicos/hidrofóbicos en la interfase. Estos autores obtuvieron valores más bajos en w_0 para maltodextrina (6.96–7.35%) que para goma arábica (8.11–11.0%) a temperaturas de 25, 35 y 40 °C, siendo, en cualquier caso, superiores a los obtenidos en este estudio a 20 °C. En el mismo sentido, Ribeiro et al. (2003), realizaron la estimación de estos parámetros en povidona, en la que encontraron valores de w_0 (0.043) y K (0.984) similares a los obtenidos en este estudio, coincidiendo con lo publicado para la mayoría de polímeros alimenticios.

Tabla IV.1.1. Parámetros de los modelos de GAB y Gordon y Taylor obtenidos en maltodextrina 4-7 DE (Mb), maltodextrina 16-19 DE (Ma) y goma arábica (Ga).

	Modelo	Mb	Ma	Ga
GAB				
	C	6.16	28.14	4.97
	K	0.86	1.02	0.97
	w_0 (g agua/g sólidos secos)	0.053	0.040	0.044
	R^2	0.923	0.936	0.907
Gordon y Taylor				
	T_{gs} (°C)	178.5	152.2	182.1
	k	5.34	5.59	2.97
	R^2	0.992	0.963	0.995

Resultados y Discusión

Caracterización de los solutos utilizados como aditivo

En el caso del parámetro C (constante de Guggenheim), el cual corresponde a un factor de corrección relacionado con el calor de adsorción de la monocapa, se obtuvieron valores entre 4.97 y 28.14 dependiendo del tipo de soluto.

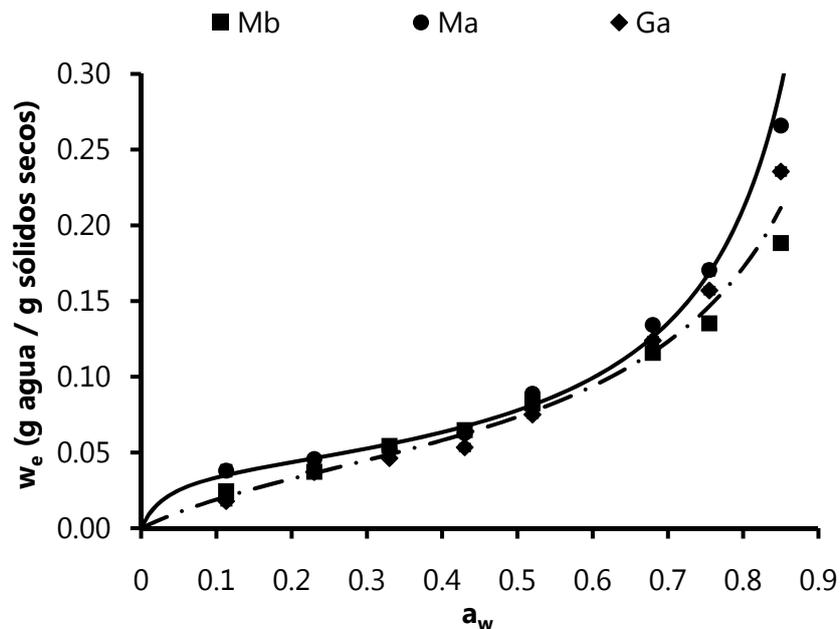


Figura IV.1.1. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los solutos analizados. Puntos experimentales y predicción del modelo de GAB (Ma: línea continua; Mb y Ga: línea discontinua). Ma: maltodextrina 16-19 DE; Mb: maltodextrina 4-7 DE; Ga: goma arábica.

Para evaluar las diferencias estadísticas existentes en los comportamientos observados entre las muestras, se realizó una comparación de las funciones obtenidas al ajustar el modelo de forma independiente a cada una de las series de datos experimentales, con la

obtenida al ajustar los datos de todas las muestras que se quieren comparar de forma conjunta. Para ello se calculó el estadístico E (Ec. 16) y se comparó con el valor tabulado de la F de Snedecor para los valores DGLR (numerador) y sumatorio de los grados de libertad del residual de las funciones individuales (denominador) que aparecen en la Ec. 16, tal como se describe por Moraga et al. (2004).

$$E = \frac{(\text{SCR}_G - \sum_{i=1}^n \text{SCR}_i) / \text{DGLR}}{\sum_{i=1}^n \text{SCR}_i / \sum_{i=1}^n \text{GLR}_i} \quad (\text{Ec. 16})$$

donde:

SCR_G: suma de cuadrados residual de la función general

SCR_i: suma de cuadrados residual de la función i

GLR_G: grados de libertad del residual de la función general

GLR_i: grados de libertad del residual de la función i

DGLR: diferencia entre los grados de libertad del residual de la función general (GLR_G) y del sumatorio de los grados de libertad del residual de las

funciones individuales ($\sum_{i=1}^n \text{GLR}_i$).

Al realizar el mencionado análisis (tabla IV.1.2) los tres polímeros resultaron ser significativamente diferentes entre ellos. Sin embargo, al realizar comparaciones en parejas, resultó no haber diferencias

Resultados y Discusión

Caracterización de los solutos utilizados como aditivo

significativas entre los dos solutos de mayor peso molecular, la maltodextrina de baja dextrosa equivalente y la goma arábica. Los parámetros del modelo de GAB obtenidos del ajuste conjunto de los datos de sorción de ambas muestras resultaron ser 5.456, 0.922 y 0.048 para C, K y w_0 , respectivamente ($R^2=0.753$).

Tabla IV.1.2. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB: maltodextrina 4-7 DE (Mb), maltodextrina 16-19 DE (Ma) y goma arábica (Ga). Las cruces indican las muestras comparadas en cada caso.

Mb	x	x	x	
Ma	x	x		x
Ga	x		x	x
SCRG	11.85	4.78	4.59	9.66
SCRi	2.46	1.16	1.62	2.14
GLRG	21	13	13	13
DGLR	6	3	3	3
SGLR	15	10	10	10
E	9.56	10.46	6.11	11.72
F (99%)	4.32*	6.55*	6.55 ^(n.s)	6.55*

(*) diferencias significativas; (n.s) diferencias no significativas ($\alpha > 0.01$)

Con relación al análisis de las temperaturas de transición vítrea en función del contenido en humedad de las muestras, la figura IV.1.2 muestra un ejemplo de algunos de los termogramas obtenidos por DSC para los solutos analizados. La diferente posición de cada una de las curvas con respecto al eje Y está relacionada con su diferente contenido en agua, mayor para la muestra Ga y menor para la Ma. A partir de estos termogramas, se identificaron los cambios de estado vítreo a gomoso en

cada muestra. Estos cambios se identificaron como un salto ocurrido en la línea base del barrido de temperaturas realizado, correspondiente a un cambio en la capacidad calorífica (ΔC_{pi}) de las mismas. Los valores de ΔC_{pi} registrados variaron entre 0.038 y 0.967 mJ/deg.mg dependiendo del tipo de soluto. En la mayoría de los casos la transición ocurrió en un intervalo de temperatura con una amplitud superior a 20 °C. Los cambios en la capacidad calorífica observados permitieron determinar experimentalmente el valor de la T_g , que se consideró en el punto medio de la transición.

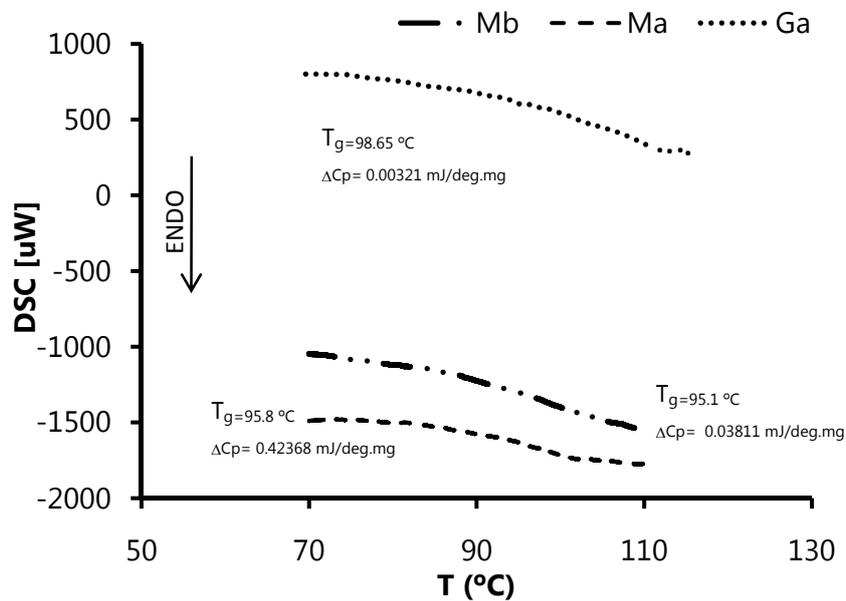


Figura IV.1.2. Ejemplo de algunos termogramas obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido para la maltodextrina 4-7 DE (Mb) con una a_w de 0.430, maltodextrina 16-19 DE (Ma) con una a_w de 0.110 y goma arábica (Ga) con una a_w de 0.650.

Resultados y Discusión

Caracterización de los solutos utilizados como aditivo

En algunos casos, cuando se trata de polímeros con cierto grado de complejidad, se hace difícil determinar el valor de la T_g . Por un lado, el intervalo de temperaturas en el cual ocurre el cambio de estado suele ser demasiado amplio, con lo que la identificación del valor de T_g que corresponde al punto medio de la transición da lugar a un mayor grado de error. De la misma manera, el cambio de capacidad calorífica observado como consecuencia de la transición no suele ser fácilmente apreciable. Algunos autores sugieren que se puede asumir una relación lineal entre la inversa del salto en la capacidad calorífica ($1/\Delta C_{pi}$) y la inversa del peso molecular (Avaltroni et al., 2004). En la mencionada figura puede apreciarse que la capacidad calorífica del sistema depende del tipo de soluto, asociado a su peso molecular. Así, en un intervalo de temperaturas en el cual la T_g de los tres productos presenta valores similares, la goma arábica sufrió un cambio de capacidad calorífica mayor que las maltodextrinas, en relación con su mayor peso molecular.

En la figura IV.1.3 se representan los puntos experimentales T_g-x_w de cada uno de los solutos analizados así como el resultado del ajuste no lineal (CHI^2 por OriginPro 6.0) de los datos experimentales al modelo de Gordon y Taylor. La significación estadística de las diferencias entre los diferentes ajustes realizados en función del tipo de soluto se analizó a través del estadístico e (Ec. 16) y la F de Snedecor, de la misma forma que se ha descrito para las isothermas. La comparación de ambos valores estableció diferencias significativas entre los tres solutos analizados (tabla IV.1.3). De acuerdo con los parámetros obtenidos del modelo ajustado (tabla IV.1.1),

los tres productos presentaron valores altos de T_{gs} , lo cual supone una alta estabilidad termodinámica. Esto es aún más cierto si se tiene en cuenta lo observado en otros productos, en los que el valor de T_{gs} predicho por el modelo de Gordon y Taylor suele ser menor que el experimental (Moraga et al., 2006a).

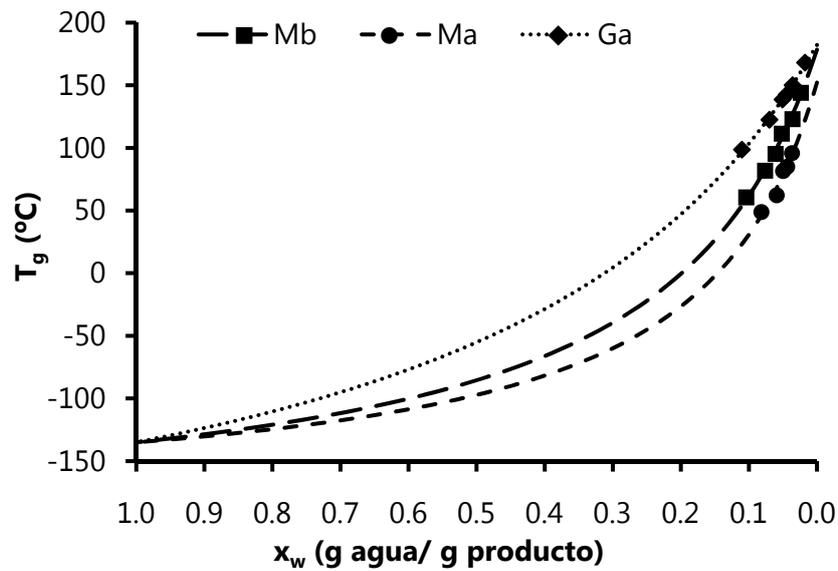


Figura IV.1.3. Evolución de la T_g en función del contenido en humedad de los solutos maltodextrina 4-7 DE (Mb), maltodextrina 16-19 DE (Ma) y goma arábica (Ga), puntos experimentales y predicciones del modelo de Gordon y Taylor).

Resultados y Discusión

Caracterización de los solutos utilizados como aditivo

Tabla IV.1.3. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales T_g-x_w al modelo de Gordon y Taylor: maltodextrina 4-7 DE (Mb), maltodextrina 16-19 DE (Ma) y goma arábica (Ga). Las cruces indican las muestras comparadas en cada caso.

	Gordon & Taylor			
Mb	x	x	x	
Ma	x	x		x
Ga	x		x	x
SCRG	10566.000	2948.520	3423.660	10386.100
SCRi	149.434	137.776	97.905	63.188
GLRG	17	11	12	9
DGLR	4	2	2	2
SGLR	13	9	10	7
E	226.55	91.80	169.85	571.79
F (99%)	5.22*	8.02*	7.56*	9.55*

(*)diferencias significativas; (n.s) diferencias no significativas ($\alpha > 0.01$)

Como era de esperar, en todos los casos la T_g disminuyó con el aumento del contenido en humedad. En todo el intervalo de humedades analizadas, el ajuste predice mayores valores de T_g para la goma arábica, seguida por Mb. Este comportamiento concuerda con el incremento en la temperatura de transición vítrea descrita para los solutos de alto peso molecular, tanto mayor cuanto mayor es el peso molecular promedio de los mismos. Desde este punto de vista, en la zona donde hay puntos experimentales, que es la de mayor interés para productos secos, la T_g del soluto que resultó afectada en menor medida al aumentar el nivel de humectación fue la de la Ga, asociado al menor valor de k. En este sentido, la goma arábica parece ser el soluto con mejores propiedades de cara a obtener un producto en polvo estable a las temperaturas habituales de

almacenamiento. No obstante, la selección del aditivo adecuado es un asunto que compromete sus propiedades, tanto previas como posteriores al proceso (Marchal et al., 1999). Su efecto sobre el estado físico del sistema puede variar apreciablemente en función del tipo de muestra, el proceso y el tiempo de preparación (Descamps et al., 2008) y además el agua juega un papel determinante.

IV.2. CARACTERIZACIÓN DEL BOROJÓ

IV.2.1. Caracterización del producto fresco

Como se ha comentado en la introducción de este trabajo, los fenómenos de adsorción de agua en productos deshidratados están ampliamente relacionados con su composición. De ahí la importancia de conocer el tipo de componentes que integran la materia prima, así como también la proporción en que cada uno se encuentra presente. En el caso de productos deshidratados a partir de zumos de fruta, son los hidratos de carbono quienes aportan, en mayor medida a la composición. Estos suelen presentarse mayoritariamente en sus formas más simples como la fructosa, glucosa y sacarosa, en formas más complejas como la ramnosa y maltosa o formando sistemas complejos como las fibras. Tradicionalmente, el borojó ha sido considerado de alto valor nutritivo por las comunidades nativas del departamento del Chocó y la región Pacífica colombiana. Esta capacidad parece estar relacionada en mayor medida con el contenido en hidratos de

carbono y otros minerales como el fósforo, el cual no ha sido analizado en este estudio, pero que sí se ha relacionado en otros documentos de carácter divulgativo (Mejía, 1984). No obstante, los datos científicos sobre la caracterización bromatológica de esta fruta son escasos, lo cual hace necesario profundizar en su análisis y la puesta a punto de técnicas para su caracterización.

La tabla IV.2.1 muestra los diferentes componentes analizados en pulpa de borjón. El contenido en agua analizado fue bajo en relación con el de otras frutas tropicales como el madroño (*Calycophyllum*) (86%), pero un tanto más alta que en el caso del café (*Coffea*) (40%), siendo ambos géneros pertenecientes también a la familia de las rubiáceas. Con relación al contenido en azúcares, resultó ser del 7.3 %, del mismo orden que el encontrado en otras frutas como la manzana (7.7 – 8.4 %) (Contreras et al., 2005; 2007) y la fresa analizada en este estudio (7.3 %), según aparece en el capítulo IV.3. Sin embargo, los altos valores obtenidos en cuanto a °Brix pueden estar relacionados con el alto contenido en fibras detectado, cuya fracción soluble contribuye al contenido en sólidos solubles de las frutas.

La mayor contribución al contenido en hidratos de carbono en la pulpa de borjón está representada por la fibra dietética total (69.34 g/100 g sólidos secos). Muchos estudios han puntualizado que el consumo de alimentos ricos en fibra dietética contribuye a la mejora de la salud, recomendando una ingesta de entre 30–45 g por día (Colin-Henrion et al., 2009).

Tabla IV.2.1. Composición y propiedades fisicoquímicas de la pulpa de borjón (BP).

Componentes Mayoritarios (g/100 g BP)	
Agua	66.01 ± 0.02
Hidratos de carbono	
Azúcares:	7.3 ± 0.03
Fructosa	2.64 ± 0.02
Glucosa	3.88 ± 0.03
Sacarosa	0.78 ± 0.01
Fibra dietética total	23.58 ± 0.02
Pectinas	2.62 ± 0.01
Proteínas	0.69 ± 0.03
Grasas	0.15 ± 0.01
Cenizas	0.76 ± 0.02
Compuestos bioactivos (mg/100 g BP)	
Ácido ascórbico	30.2 ± 1.0
Fenoles totales	55 ± 3
Flavonoides:	
Catequina	12.3 ± 0.4
Epicatequina	16.6 ± 0.1
Ác. cafeico	15.4 ± 0.7
Ác. clorogénico	6.46 ± 0.07
Actividad antioxidante (%DPPH·)	17 ± 2
Propiedades fisicoquímicas	
°Brix (g sólidos solubles/100 g fase líquida)	27 ± 2
Actividad del agua	0.980 ± 0.001
Acidez valorable (g ác. málico/100g)	0.45 ± 0.04
pH	3.03 ± 0.03

Las principales fuentes de fibra en la naturaleza las constituyen las frutas y verduras, entre las cuales pueden encontrarse valores desde muy altos, como en el caso de espárragos (77.5 g/100 g sólidos secos) (Fuentes-

Alventosa et al., 2009), naranja (74.87 g/100 g sólidos secos) (Larrea et al., 2005) y coco (60 g/100 g sólidos secos) (Lecumberri et al., 2007), intermedios, como la zanahoria (45.47 g/100 g sólidos secos) (Chantaro et al., 2008), hasta valores bajos como en el caso de la manzana (2.33 g/100 g sólidos secos) (Colin-Henrion et al., 2009). Teniendo en cuenta lo anterior, el contenido en fibra total analizada en la pulpa de borjón puede considerarse importante. Las proteínas, grasas y cenizas resultaron ser sustancias que contribuyen en menor proporción a la composición de la pulpa de borjón. Al respecto, Mosquera et al. (2006) publicaron valores de proteínas, grasas y cenizas en el orden del 1.75 %, 0.82 % y 2.68 %, respectivamente. Así mismo, pueden encontrarse análisis sobre estas sustancias en el trabajo de Arango y Quijano (1986), quienes indican valores del orden de 5.5 %, 0.72 % y 1.49 %, respectivamente.

Hoy en día existe una gran variedad de frutas catalogadas como fuentes naturales de compuestos fenólicos, importantes por su reconocida actividad antioxidante. El consumo de alimentos ricos en estos compuestos se ha asociado a la reducción del riesgo a sufrir enfermedades cardiovasculares, apoplejías y ciertas formas de cáncer (Klimczak et al., 2007). La concentración de fenoles obtenida en la pulpa de borjón resultó ser más baja que lo descrito para otras frutas tropicales como la guayaba (179 ± 44 mg/100g) (Lim et al., 2007) y también inferior al encontrado en fresa (215.4 ± 0.6 mg/100g, ver capítulo IV. 3), pero similar al de pomelo (82 ± 3 mg/100g; Igual et al., 2010), maracuyá (61 ± 32 mg/100g; Vasco et al., 2008), piña (51.3 ± 1.9 mg/100g; Alothman et al., 2009) plátano (51 ± 7

mg/100g; Lim et al., 2007) o papaya (41.6 ± 1.4 mg/100g); Simirgiotis, et al., 2009).

La actividad del agua analizada presentó un valor del mismo orden al encontrado para la mayoría de frutas frescas. Con relación al pH se obtuvo un valor bajo, inferior al de algunas frutas ácidas como la naranja (3.62 ± 0.03 ; Topuz et al., 2005), fresa (3.71 ± 0.01 ; capítulo IV.3) o uva (3.89 ± 0.02 ; Darias et al., 2002). Al analizar la acidez, ésta también resultó ser más baja en el borjón que en las frutas mencionadas. El valor obtenido en pulpa de borjón, teniendo en cuenta como ácido mayoritario el ácido málico, concuerda con lo publicado por Crisosto y Crisosto (2008) para durazno (0.46 ± 0.08 g/100g), mientras que es más alta en frutas tropicales como guayaba (*Psidium guava*) (0.92 ± 0.01 g/100g; Singh y Pala, 2007) o mango (*Mangifera indica* L.) (3.6 ± 0.02 g/100g; Djioua et al., 2009) y también en la fresa utilizada para este estudio (1.1 ± 0.4 g ác. cítrico/100g, capítulo IV.3).

IV.2.2. Relaciones temperatura de transición de fases – humedad – actividad del agua

a) Borjón atomizado

Hoy en día, con el auge de los alimentos naturales, las empresas apuestan cada vez más por ofrecer productos novedosos, en especial,

aquellos que revisten algún interés de tipo nutracéutico. Entre estos productos, suelen ser las frutas exóticas las que ocupan los primeros lugares de preferencia como materia prima. Sin embargo, en muchos casos, su carácter endémico hace que se desconozcan aspectos relevantes para su transformación. De esta manera, se han introducido en el mercado productos que llegan al consumidor con baja calidad nutricional o, en ocasiones, con total pérdida de su estructura. Por la falta de familiaridad con el producto, el consumidor no es capaz de realizar una adecuada discriminación sensorial y hace uso de un producto deteriorado.

El secado en espray es, por excelencia, la técnica empleada para la obtención de frutas en polvo. No obstante, en este caso, su éxito está supeditado al conocimiento y control de ciertos parámetros inherentes al estado físico de su fracción líquida, con el fin de optimizar el rendimiento del proceso y conseguir la estabilidad del producto final. Dado que los productos en polvo son sistemas con muy bajos niveles de humedad, interesa mantenerlos en estado vítreo, como se ha comentado en el apartado I.2.2 de la introducción. En este sentido, el conocimiento de las interacciones que puedan suceder entre el alimento y los componentes de su entorno, en especial con el agua, es determinante para conseguir una relación coste-beneficio-calidad satisfactoria.

Ríos et al., 2005 y Mosquera et al., 2006 trabajaron en la obtención de borjón en polvo mediante secado en espray, presentando a la comunidad industrial un producto con potencialidades nutricionales y medicinales

interesantes. En estas publicaciones, se atribuían las bondades del producto según el conocimiento tradicional de la fruta y algunos parámetros analizados. Sin embargo, resulta interesante disponer de información relacionada con su estabilidad y manejo.

Desde este punto de vista, en este trabajo se evaluaron las isothermas de sorción de dos productos comerciales: *Borjón Powder, Spray-dried* y *Borjón Powder, Spray-dried (Maltodextrin)*, tal como se describe en el plan de trabajo. Se ha estudiado ampliamente la adición de maltodextrinas en la mezcla, emulsificación y secado en espray de ingredientes naturales, lo cual permite obtener productos con un contenido de humedad menor al 5%. Además, los altos valores de T_g de las maltodextrinas proporcionan, generalmente, buena estabilidad en productos en polvo (Beristain et al., 2002; Bandhari y Hartel 2005).

Los productos de partida, BA y BM, presentaron humedades de 4.4 y 4.3 g de agua/100 g de muestra y actividades del agua de 0.379 y 0.350, respectivamente. El comportamiento de ambos productos comerciales (BA y BM) con relación a la adsorción de agua a 20 °C se ve reflejado en la figura IV.2.1. En esta figura se muestran los puntos experimentales de que definen las isothermas de sorción de las muestras atomizadas, con y sin maltodextrina.

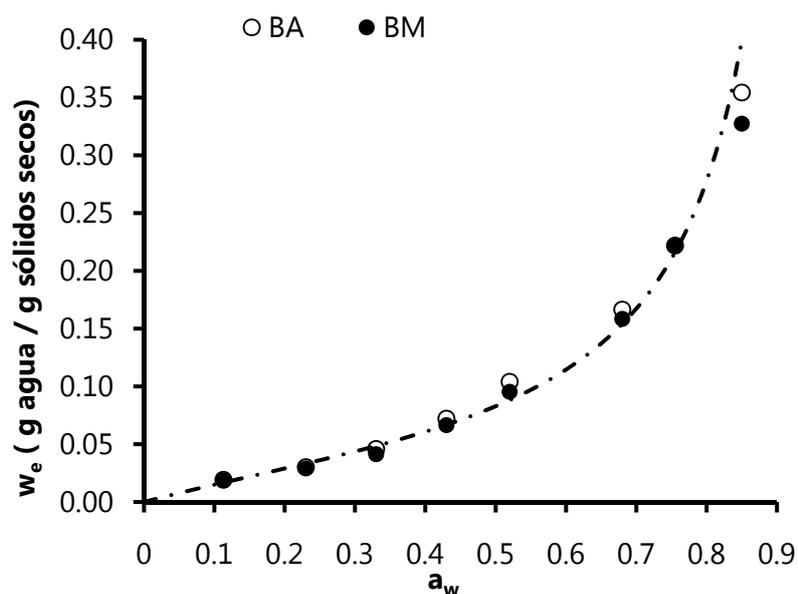


Figura IV.2.1. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los productos *Borjón Powder, Spray Dried* (BA) y *Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM). Puntos experimentales y predicción del modelo de GAB ajustado de forma conjunta a las dos series de datos.

La tabla IV.2.2 muestra los valores de los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB. El valor del parámetro C mayor que 2 permite clasificar estas isothermas del tipo II (Brunauer et al., 1940), con un punto de inflexión ligeramente marcado. Para ambas muestras se obtuvo un contenido en agua de la capa monomolecular de alrededor de 5 g agua/100 g sólidos secos. Estos valores concuerdan con los citados por Righetto y Netto (2005), Kurozawa et al. (2009) y Tonon et al. (2009) para otros productos atomizados.

Tabla IV.2.2. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor. Valores críticos de contenido en humedad (CWC) y actividad del agua (CWA) asociados a la transición vítrea de las muestras. *Borjón Powder, Spray Dried* (BA) y *Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM)

Muestra	GAB				Gordon & Taylor			CWC**	CWA
	K	C	w _o *	R ²	T _{gs} (°C)	k	R ²		
BA	1.06	2.74	0.058	0.895	51.13	4.63	0.987	0.041	0.288
BM	1.04	3.16	0.050	0.888	53.32	4.21	0.995	0.048	0.352
BA+BM	1.03	2.95	0.053	0.882	52.32	4.42	0.986	0.046	0.319

(*) g agua/g sólidos secos; (**) g agua/g muestra

El cálculo del estadístico E (Ec. 16) permitió comparar los ajustes individuales de los datos de sorción de ambas muestras (BA y BM) al modelo de GAB con el ajuste conjunto de todos los datos experimentales. El correspondiente valor F-Snedecor, superior al valor de E obtenido, demostró la no existencia de diferencias significativas en el comportamiento de ambas muestras frente a la adsorción de agua (tabla IV.2.3), por lo que en la figura IV.2.1 se representó, conjuntamente con los datos experimentales de BA y BM, la curva de predicción del modelo de GAB ajustado a ambas series de datos (tabla IV.2.2). Esto sugiere que la capacidad de adsorción de agua en el borjón atomizado no está afectada por la adición del soluto en el producto *Borjón Powder, Spray-dried (Maltodextrin)*, diferente a lo descrito para otras frutas como piña, camu camu y pomelo (Silva et al., 2006; Gabas et al., 2007; Telis y Martínez-Navarrete, 2009). Dicho comportamiento podría asociarse a diferencias en la composición en hidratos de carbono del borjón con relación a las frutas mencionadas y, a su vez, a la cantidad de maltodextrina presente en BM. En

el apartado anterior se determinó un alto contenido en hidratos de carbono, sin embargo, el porcentaje referido a azúcares supone una fracción muy pequeña de éstos. El resto puede atribuirse a compuestos de mayor peso molecular, si se tiene en cuenta el contenido en fibra dietética total y pectina analizado (tabla IV.2.1), con menor capacidad de adsorción de agua. Por otra parte, si la cantidad de maltodextrina adicionada a la fruta no fue suficientemente alta (ésta no se especifica en la etiqueta del producto), su efecto pudo no ser perceptible.

Tabla IV.2.3. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB y de los datos T_g-x_w al modelo de Gordon y Taylor.

Muestra	GAB	G&T
SCRG	12.07	420.2
SCRi	11.04	243.2
GLRG	29	13
GLRi	3	2
DGLR	26	11
E	0.81	4.00
F(99%)	5.33 ^(n.s)	7.28 ^(n.s)

(n.s) diferencias no significativas ($\alpha > 0.01$)

La disminución de la temperatura de transición vítrea con el aumento del contenido en humedad de las muestras (figura IV.2.2) se ajustó al modelo de Gordon y Taylor. Los valores estimados para los parámetros se muestran en la tabla IV.2.2. La comparación estadística entre los ajustes individuales de los datos T_g-x_w de las muestras BA y BM al modelo de

Gordon y Taylor con el obtenido al considerar todos los datos de forma conjunta (BA + BM) (tabla IV.2.3) no mostró diferencias significativas ($\alpha > 0.01$) puesto que el valor de E calculado fue inferior al correspondiente valor F-Snedecor. Nuevamente, el efecto de la adición del soluto no causó el esperado aumento de la T_g del borjón atomizado.

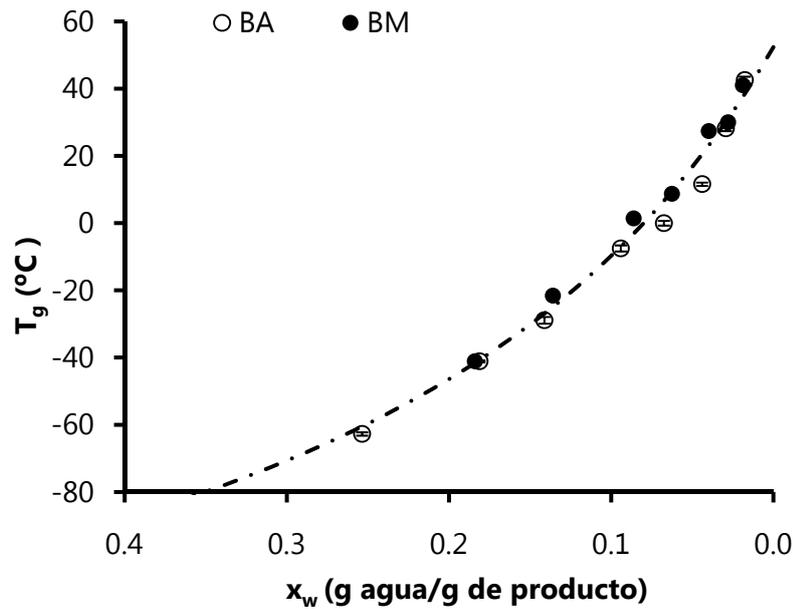


Figura IV.2.2. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de los productos *Borjón Powder, Spray Dried* (BA) y *Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM). Puntos experimentales y predicción del modelo de Gordon y Taylor ajustado a ambas series de manera conjunta.

Los valores de T_{gs} (°C) obtenidos para el borjón resultaron ser altos al compararse con los descritos para otras frutas como kiwi (40.6) frambuesa (42.62) y pomelo (44.4), las cuales contienen principalmente azúcares como

hidratos de carbono mayoritarios (Moraga et al., 2006a; Syamaladevi et al., 2008; Telis y Martínez Navarrete, 2010). El parámetro k , en cambio, sí que presentó valores similares a los publicados para las mismas frutas (4.16, 4.98, 4.73 y 3.92, respectivamente). El valor de T_{gs} obtenido para el borjón se encuentra, no obstante, dentro del intervalo de lo publicado para alimentos con adición de solutos de mayor peso molecular (Bai et al., 2001; Sobral et al., 2001; Telis y Sobral., 2001; Foster et al., 2006; Telis et al., 2006; Shrestha et al., 2007).

Estos parámetros (T_{gs} y k) en un sistema binario controlan el grado de la curvatura al representar la dependencia de la T_g con respecto al contenido en humedad de un producto y pueden estar relacionados con la fuerza de la interacción entre los componentes del sistema (Gordon y Taylor, 1952). Es posible entonces afirmar que, en el caso del borjón atomizado, los fenómenos de sorción y la disminución de la T_g al aumentar el contenido en agua, tal como en la mayoría de los sistemas alimenticios, están fuertemente relacionados con el tipo de solutos que lo conforman y, en este caso, estos fenómenos estarían afectados por solutos con una estructura un poco más compleja que en el caso de la glucosa, fructosa o sacarosa.

La isoterma de sorción y la T_g , de manera independiente, no son suficientes para predecir procesos fisicoquímicos y estructurales deteriorativos del sistema. De esta manera, el uso combinado de la isoterma de sorción y la relación T_g-x_w puede llegar a indicar el estado físico

de los materiales dependiendo de las condiciones de temperatura y humedad relativa de su entorno, convirtiéndose en una herramienta mucho más útil para predecir la estabilidad de un producto. A partir de la relación $T_g-x_w-a_w$ es posible predecir valores críticos de humedad y actividad del agua a las cuales la temperatura de transición vítrea del producto es igual a la temperatura de almacenamiento. Por encima de estos valores la matriz amorfa es susceptible de presentar cambios resultantes en pérdida de calidad.

Como se ha comentado en el apartado I.2.2 de la introducción, cuando se trata de productos en polvo, la T_g suele ser considerada como un parámetro crítico, puesto que los problemas relacionados con los fenómenos de colapso y recristalización se relacionan con el estado gomoso de la matriz amorfa del producto (Collares et al., 2004; Roos, 1995b; Ahmed y Ramaswamy, 2006; Silva et al., 2006; Wang y Langrish, 2009). Dependiendo de la temperatura, la transición vítrea ocurrirá a valores críticos de contenido en humedad y actividad del agua inherentes a la muestra, los cuales pueden ser considerados factores de importancia para la estabilidad del producto.

Teniendo en cuenta que no se observaron diferencias significativas entre las muestras con y sin maltodextrina, con el fin de calcular los valores críticos de estabilidad para los productos en polvo estudiados, se consideraron los ajustes de las isothermas de sorción y T_g-x_w obtenidos considerando los datos de ambas muestras de forma conjunta. Con ellos se

construyó la relación T_g - x_w - a_w (figura IV.2.3). A partir de este análisis se determinó el contenido de agua (CWC) y actividad del agua (CWA) críticos para una temperatura de transición vítrea de 20 °C, que resultaron ser de 0.046 g agua/ g producto y 0.319, respectivamente.

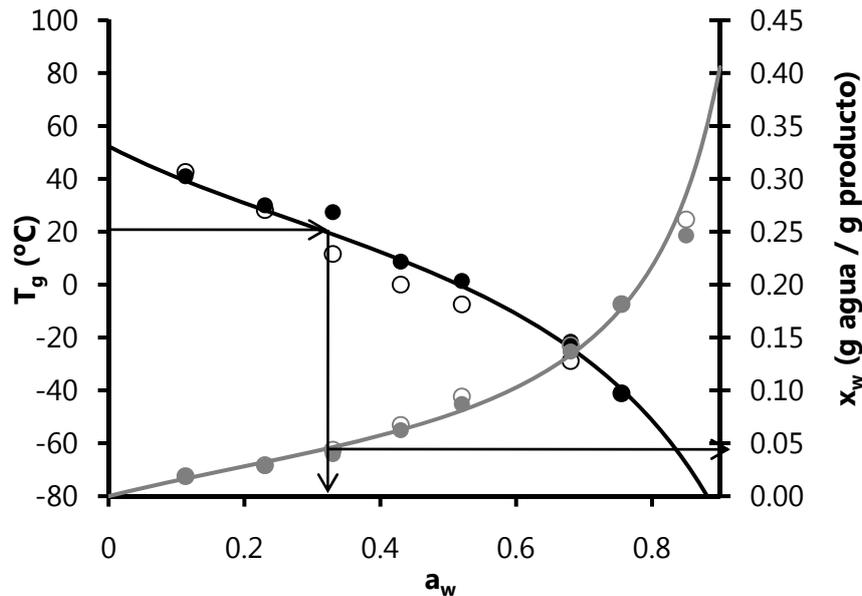


Figura IV.2.3. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) (línea negra) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) (línea gris), de los productos *Borojón Powder, Spray Dried* (puntos huecos) y *Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (puntos rellenos). Puntos experimentales y predicciones de los modelos de GAB y Gordon y Taylor ajustados de forma conjunta a ambas series de datos. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad del agua a 20 °C.

Según se ha comentado anteriormente, los valores de a_w y humedad iniciales de cada producto se encuentran muy cercanos a los puntos críticos

obtenidos. Debido a esta proximidad, parece necesario pensar en la conveniencia de adicionar solutos de alto peso molecular que incrementen la T_g a este producto. No obstante, el hecho de que no se observe efecto de la maltodextrina hace pensar que, probablemente, como se ha comentado, la cantidad en la que fue añadida resultó ser demasiado baja. A este respecto, Silva et al. (2006) sugieren que la adición de 0.88 kg de maltodextrina (20 DE)/kg de sólidos totales de la muestra fue capaz de reducir el contenido de humedad en pulpa de camu camu atomizada de un 15.8 g agua/100 g sólidos secos a un 6.5 g agua/100 g sólidos secos y aumentar su T_g . Un efecto similar fue observado por Gabas et al. (2007) y Telis y Martínez-Navarrete (2009) en piña y pomelo liofilizado, respectivamente, al añadir 0.24 y 1 kg de maltodextrina/kg sólidos solubles de la fruta. Por otra parte, también podría plantearse el uso de otro carbohidrato de mayor peso molecular como vehículo en el proceso de atomización que permita obtener un producto en polvo más estable.

b) Borjón liofilizado

Lo expuesto anteriormente hace suponer que, en la obtención de productos en polvo, la utilización de aditivos debe estudiarse específicamente teniendo en cuenta la composición de la fruta y el proceso tecnológico empleado. En este sentido, el comportamiento de las propiedades de sorción y T_g en productos atomizados y liofilizados podría ser diferente. Como una manera de comprobar lo expuesto, se estudiaron

estos fenómenos en pulpa de borjón liofilizada. Esta técnica, al no emplear calor, causa un efecto menos agresivo en los componentes del sistema y, además, garantiza la obtención de productos deshidratados con menor contenido de humedad que en el caso del secado por atomización. Por otra parte, dadas las características de la materia prima, el desarrollo de un producto en polvo fisicoquímicamente estable a base de pulpa de borjón requiere evaluar el efecto de la adición de solutos a una concentración definida, a la vez que determinar el tipo adecuado de polímero, con el fin de contribuir a optimizar el proceso tecnológico empleado para su obtención y conseguir mejorar las variables críticas de calidad en el producto final. En este sentido, en el caso del borjón liofilizado, se ensayó el efecto de la adición de maltodextrina de alta y baja dextrosa equivalente y de goma arábica.

Las muestras sin y con solutos añadidos recién liofilizadas presentaron un contenido en humedad entre el 1% y 2% aproximadamente y actividades del agua entre 0.204 y 0.224, siendo inferiores a los valores analizados en las muestras de borjón recién atomizadas. Una vez realizados los experimentos de sorción, se modelizaron las isothermas, a 20 °C, del borjón liofilizado en polvo y con adición de cada uno de los solutos descritos. Su evolución se representa en la figura IV.2.4, la cual muestra la cantidad de agua adsorbida (w_e) en función de la actividad del agua en cada muestra analizada. A su vez, la tabla IV.2.4 recoge los valores de los parámetros del modelo de GAB obtenidos del ajuste de los datos experimentales de sorción en función del tipo de muestra.

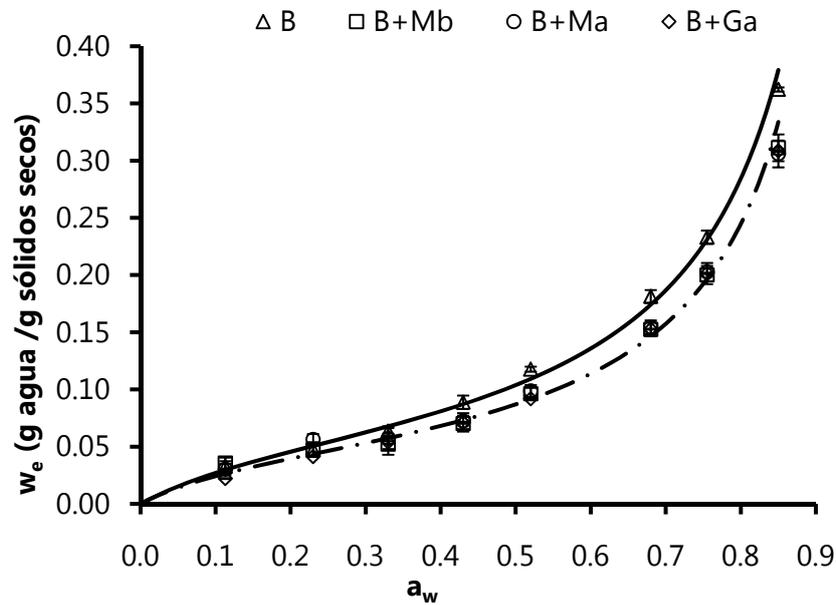


Figura IV.2.4. Cantidad de agua adsorbida en función de la actividad del agua de los productos de borjón liofilizados. Puntos experimentales y predicciones del modelo de GAB (línea continua: muestra B; línea discontinua: ajuste conjunto de las tres muestras con solutos). B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábica.

Al ser comparado con otras frutas como pomelo (Fabra et al., 2009; Telis y Martínez-Navarrete, 2010), fresa (capítulo IV.3), kiwi (Moraga et al., 2006a), piña (Gabas et al., 2007) o uva (Gabas et al., 1999), el borjón liofilizado en polvo mostró una menor capacidad de adsorción de agua, más notable a valores intermedios y altos de actividad del agua. Esto estaría relacionado con el efecto de las interacciones asociadas a la disolución de los azúcares en la mayoría de las frutas. De hecho, en la curva obtenida para

el borojó se destaca claramente la presencia de un punto de inflexión en la zona de bajas actividades del agua. Este comportamiento podría estar relacionado, como se ha comentado anteriormente, con la posible presencia de carbohidratos de mayor peso molecular (probablemente gomas), afectando a las isothermas de sorción (Saravacos et al., 1986; Tsami et al., 1990; Hubinger et al., 1992).

Tabla IV.2.4. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor. Valores críticos de contenido en humedad (CWC) y actividad del agua (CWA) asociados a la transición vítrea de las muestras a 20 °C. B: borojó liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábica.

Muestra	GAB				Gordon & Taylor			CWC**	CWA
	K	C	w ₀ *	R ²	T _{gs}	k	R ²		
B	0.99	5.99	0.061	0.928	70.09	5.35	0.989	0.059	0.285
B+Mb	1.00	7.89	0.050	0.958	98.72	5.64	0.938	0.091	0.510
B+Ma	1.03	13.99	0.044	0.920	94.68	5.48	0.990	0.085	0.504
B+Ga	0.98	4.22	0.054	0.988	86.37	4.42	0.975	0.088	0.543
B+solutos	1.00	7.11	0.049	0.929	90.96	4.97	0.996	0.084	0.527

(*) g agua/g sólidos secos; (**) g agua/g muestra.

El contenido en humedad a una actividad del agua dada en las muestras de borojó con adición de solutos fue menor que el alcanzado por la muestra sin solutos, a diferencia de lo que se observó en el apartado anterior para el borojó atomizado. En este sentido, la cantidad de maltodextrina presente en la muestra comercial BM (no especificada en la etiqueta) probablemente fue inferior a 1.57 kg/kg sólidos solubles de la fruta. Sin embargo, aunque la adición de solutos contribuyó a reducir la

capacidad higroscópica del borjón liofilizado en polvo, su efecto no fue tan efectivo como se ha observado en otros productos de fruta en polvo como pomelo (Telis y Martínez-Navarrete, 2010), fresa (Mosquera et al., 2010b) y mango (Jaya et al., 2006), entre otras.

Por otro lado, se observó una evolución similar en las isothermas predichas para las muestras liofilizadas con adición de solutos, independientemente del tipo de soluto. La presencia de solutos implicó un descenso en la humedad de la capa monomolecular, siendo menor el valor de w_0 de las muestras B+Ma. Estas muestras, a su vez, presentaron un valor del parámetro C mayor al resto. Los valores de K mostraron ligeras variaciones en función del tipo de muestra, estando en todos los casos próximos a 1, lo que se relaciona con las propiedades de la multicapa, similares a las del agua líquida (Pérez-Alonso et al., 2006).

De nuevo, para evaluar la existencia de diferencias significativas en el comportamiento frente a la sorción de agua de las cuatro muestras (B, B+Ma, B+Mb, B+Ga), se comparó el ajuste individual de cada muestra al modelo de GAB con el ajuste conjunto de todos los datos, a través del estadístico E (tabla IV.2.5).

Tabla IV.2.5. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción al modelo de GAB. Las cruces indican las muestras comparadas en cada caso. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábiga.

BA						+
B	+	+	+	+		+
B+Mb	+	+			+	
B+Ma	+		+		+	
B+Ga	+			+	+	
SCRG	25.36	7.66	10.94	13.46	15.63	25.21
SCRi	9.84	5.04	6.30	2.28	7.96	6.81
GLRG	68	28	28	37	52	29
DGLR	9	3	2	3	6	3
SGLR	59	25	26	34	46	26
E	10.33	4.35	9.58	55.50	7.39	23.42
F (99%)	2.72*	4.18*	5.33*	4.51*	3.29 ^(n.s.)	4.64*

(*) diferencias significativas, (n.s) diferencias no significativas ($\alpha > 0.01$)

El resultado del análisis estadístico realizado (tabla IV.2.5) prueba la existencia de diferencias significativas ($\alpha < 0.01$) entre los comportamientos de sorción de las cuatro muestras (B, B+Ma, B+Mb, B+Ga). Al ser comparadas por pares, la adición de cada uno de los solutos implicó diferencias significativas ($\alpha < 0.01$) con relación a la muestra sin solutos, confirmando su naturaleza más higroscópica. No obstante, no se observaron diferencias significativas ($\alpha > 0.01$) en función del tipo de soluto, por lo que en la figura IV.2.4 se representó una única curva de predicción del modelo de GAB ajustado de manera conjunta a todas las muestras con solutos. En este sentido, cualquiera de los polímeros podría ser igualmente

efectivo para disminuir la capacidad de adsorción de agua en la obtención de borjón liofilizado en polvo.

Con relación a la determinación experimental de la temperatura de transición vítrea de las muestras, la figura IV.2.5 muestra, como ejemplo, algunos de los termogramas obtenidos mediante análisis calorimétrico para el borjón liofilizado sin solutos y equilibrado a diferentes humedades relativas. En dicha figura puede apreciarse un cambio en la capacidad calorífica de la muestra en el intervalo de temperaturas donde ocurre el cambio de estado. Al compararse con lo registrado para el caso de los polímeros analizados (figura IV.1.2), puede apreciarse con mejor definición el cambio de capacidad calorífica relacionado con la transición vítrea.

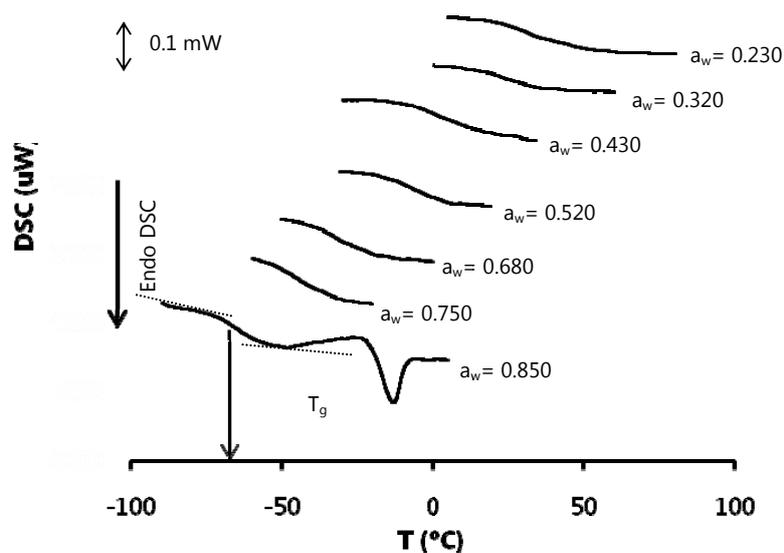


Figura IV.2.5. Ejemplo de algunos termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido en muestras de borjón liofilizado sin adición de solutos equilibradas a diferentes humedades relativas.

La figura IV.2.6 muestra el termograma obtenido en pulpa de borojé después de asegurar la máxima cristalización del hielo. En él pueden observarse dos saltos asociados a transiciones de fase, la transición vítrea de la matriz máximamente crioconcentrada (a una temperatura T_g'), relacionada con el cambio del flujo de calor en la curva registrada ($\Delta C_p = 0.1861 \text{ mJ/}^\circ\text{C mg}$), y un endotermo ($\Delta H_m = 212.512 \text{ mJ/mg}$) asociado a la fusión de cristales de hielo alrededor de la matriz máximamente crioconcentrada, la cual comienza a la temperatura T_m' . Ambos parámetros (T_g' y T_m') son característicos de cada sistema y en el fruto del borojé fueron determinados como $-46.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (en el punto medio de la transición) y $-31.1 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La T_g analizada en todas las muestras de borojé liofilizado equilibradas a $a_w = 0.850$ fue más baja que la T_g' , indicando la presencia de agua congelable, como refleja el endotermo que se observa para esta muestra en la figura IV.2.5. Por esta razón, no fueron considerados estos valores en el ajuste realizado al modelo de Gordon y Taylor. El contenido de agua no congelable característico de la pulpa de borojé (W_g') se calculó empleando este modelo para un valor de T_g igual a T_g' . Este valor fue $0.177 \text{ g agua/ g producto}$, confirmando la presencia de agua congelable en las muestras B, B+Ma, B+Mb y B+Ga, equilibradas a $a_w = 0.850$.

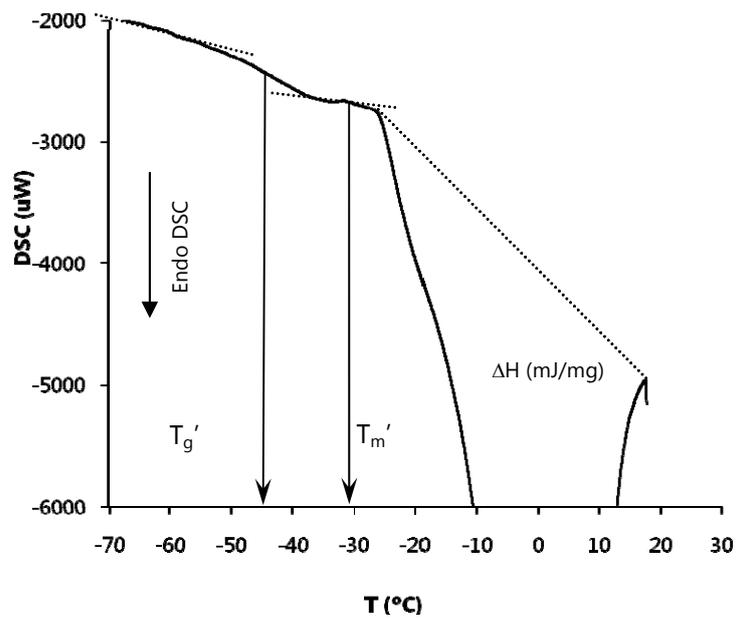


Figura IV.2.6. Termograma registrado por calorimetría diferencial de barrio en pulpa de borjón después de asegurar la máxima cristalización de hielo.

La figura IV.2.7 muestra los valores medios de T_g de cada una de las muestras estudiadas en función de la humedad. Los parámetros obtenidos del ajuste del modelo de Gordon y Taylor, k y T_g de los sólidos anhidros, se muestran en la tabla IV.2.4. El parámetro k fue similar en todas las muestras, pero la temperatura de transición vítrea de los sólidos anhidros de B+Ma, B+Mb y B+Ga varió entre 16 y 26 $^{\circ}\text{C}$ más alta que en el caso de B, en relación con el incremento en peso molecular promedio de las muestras como resultado de la adición de solutos.

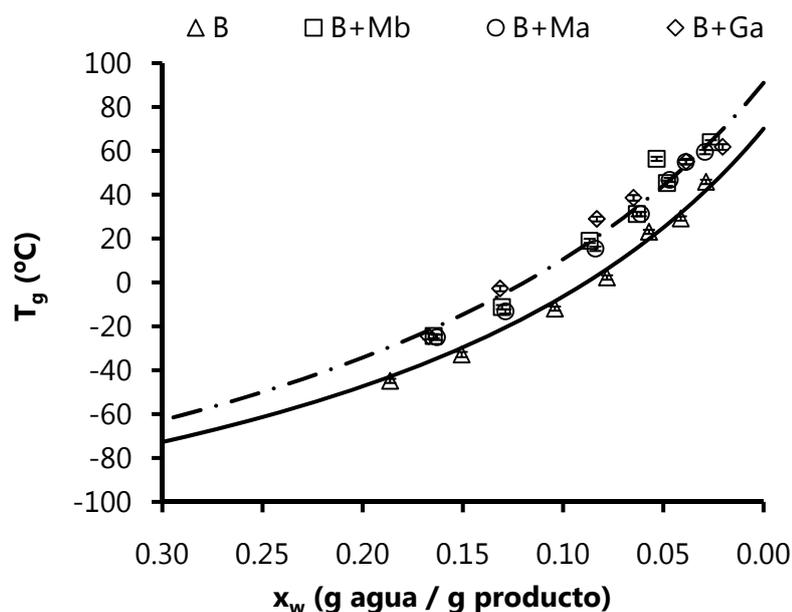


Figura IV.2.7. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de los productos de borjón liofilizados. Puntos experimentales y predicciones del modelo de Gordon y Taylor (línea continua: muestra B; línea discontinua: ajuste conjunto de las tres muestras con solutos). B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábica.

Con el fin de evaluar diferencias en el comportamiento de las muestras de borjón en polvo, en función de la adición de solutos, de nuevo se comparó estadísticamente la significación de las diferencias en los ajustes realizados de forma individual a cada una de las cuatro muestras con el obtenido combinando valores (tabla IV.2.6). La adición de cada uno de los polímeros implicó diferencias significativas ($\alpha < 0.01$) entre las muestras, incrementando el valor de la T_g en todo el intervalo de x_w estudiado. Estos

resultados son similares a los obtenidos por otros autores en diferentes frutas liofilizadas, los cuales obtuvieron un aumento significativo en los valores de T_g al adicionar los mismos solutos en cantidades entre 0.24 y 1 kg/kg de sólidos solubles de la fruta (Telis y Sobral, 2001; Silva et al., 2006; Sablani et al., 2008; Telis y Martínez-Navarrete, 2009). Sin embargo, no se observaron diferencias significativas en el comportamiento de las muestras B+Ma, B+Mb y B+Ga, por lo que en la figura IV.2.7 se representó el comportamiento predicho por el modelo de Gordon y Taylor ajustado para B y el conjunto de B+solutos.

Tabla IV.2.6. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales T_g-x_w al modelo de Gordon y Taylor. Las cruces indican las muestras comparadas en cada caso. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábica.

BA						+
B	+	+	+	+		+
B+Mb	+	+			+	
B+Ma	+		+		+	
B+Ga	+			+	+	
SCRG	2269.31	1519.26	874.74	1499.43	578.30	1156.60
SCRi	436.98	266.06	67.96	179.44	398.74	197.12
GLRG	24	12	12	11	18	13
DGLR	5	2	2	2	4	3
SGLR	19	10	10	9	14	10
E	15.93	23.55	59.36	33.10	1.58	16.22
F (99%)	4.17*	7.56*	7.56*	8.02*	5.04 ^(n.s.)	6.55*

(*) diferencias significativas ; (n.s.) no diferencias significativas ($\alpha > 0.01$)

Con el fin de obtener los valores críticos de actividad del agua y contenido en humedad relacionados con la transición vítrea a 20 °C, se usaron los correspondientes ajustes de los modelos de GAB y Gordon y Taylor. Por una parte los correspondientes a la muestra B y por otra los obtenidos al considerar de forma conjunta los datos obtenidos para las tres muestras de borjón con solutos (figura IV.2.8). Suponiendo una temperatura de almacenamiento de 20 °C, la CWA para la transición vítrea del borjón liofilizado en polvo fue 0.285. Por esta razón, el nivel máximo de humedad relativa (HR) que puede asegurar el estado vítreo del producto durante su almacenamiento sería 28.5%. Desde este punto de vista, parece necesario utilizar envases de baja permeabilidad al vapor de agua para prolongar la vida útil de este producto. El correspondiente CWC del producto en equilibrio con el ambiente sería 0.059 g de agua/g de producto. La adición de maltodextrinas (Ma y Mb) o goma arábica al borjón liofilizado permite un aumento en los puntos críticos hasta 0.084 g agua/g producto (CWC) y 0.527 (CWA) (tabla IV.2.4). Tal como en el caso de la adsorción de agua, no se observaron diferencias significativas en la T_g derivadas del tipo de soluto utilizado. De esta manera, cualquiera de los solutos estudiados puede ser adecuado para producir un producto en polvo a partir de pulpa de borjón que se mantenga vítreo en condiciones ambientales normales con relativa facilidad.

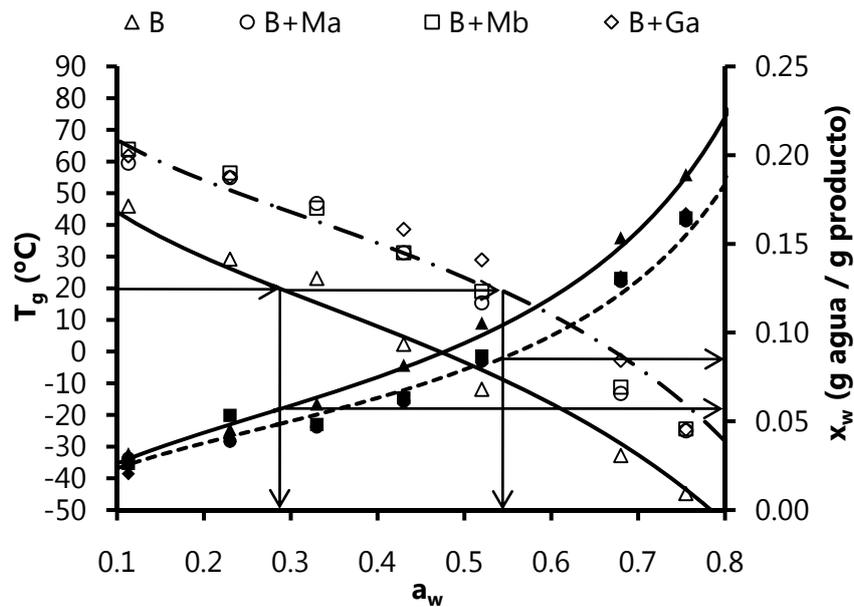


Figura IV.2.8. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) (símbolos huecos) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) (símbolos rellenos). Puntos experimentales y predicciones de los modelos de GAB y Gordon y Taylor (línea continua: muestra B; línea discontinua: ajuste conjunto de las tres muestras con solutos). B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Mb: B con maltodextrina 4-7 DE; B+Ga: B con goma arábica. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad del agua a 20 °C.

Por otra parte, al comparar los productos en polvo liofilizado y atomizado sin solutos, se observaron diferencias significativas ($\alpha < 0.01$) tanto en los fenómenos de sorción (tabla IV.2.5) como en la relación T_g - x_w (tabla IV.2.6). Los puntos críticos obtenidos mostraron valores muy diferentes (tablas IV.2.2 y IV.2.4). El CWC mayor del borjón liofilizado parece indicar una mejor estabilidad de este producto para un determinado contenido en agua. No obstante, su menor CWA indica una mayor higroscopicidad que la del borjón atomizado, lo que lo hace más exigente en cuanto a la selección del

material de envasado del producto en polvo. Este comportamiento puede deberse a la estructura final del producto con relación al proceso de obtención. Como se comenta en el apartado siguiente, los productos atomizados tienen una estructura superficial menos porosa y más homogénea, lo que puede contribuir a disminuir la superficie específica para la adsorción y los fenómenos de capilaridad, disminuyendo así su capacidad para adsorber agua.

IV.2.3. Cambios en las propiedades físicas de los productos en polvo en función de la humedad

a) Análisis de la morfología de las partículas constituyentes de los productos en polvo

A partir de la observación microscópica es posible describir la estructura o morfología de partículas de polvo. Las observaciones realizadas en los productos permitió analizar las diferencias percibidas con relación al proceso de obtención y al contenido en agua, además de las que pudieran ocasionarse como resultado de la adición de solutos.

La figura IV.2.9, obtenida a partir de observaciones con estereomicroscopio, muestra la apariencia del borjón liofilizado (a) y atomizado (b), respectivamente.

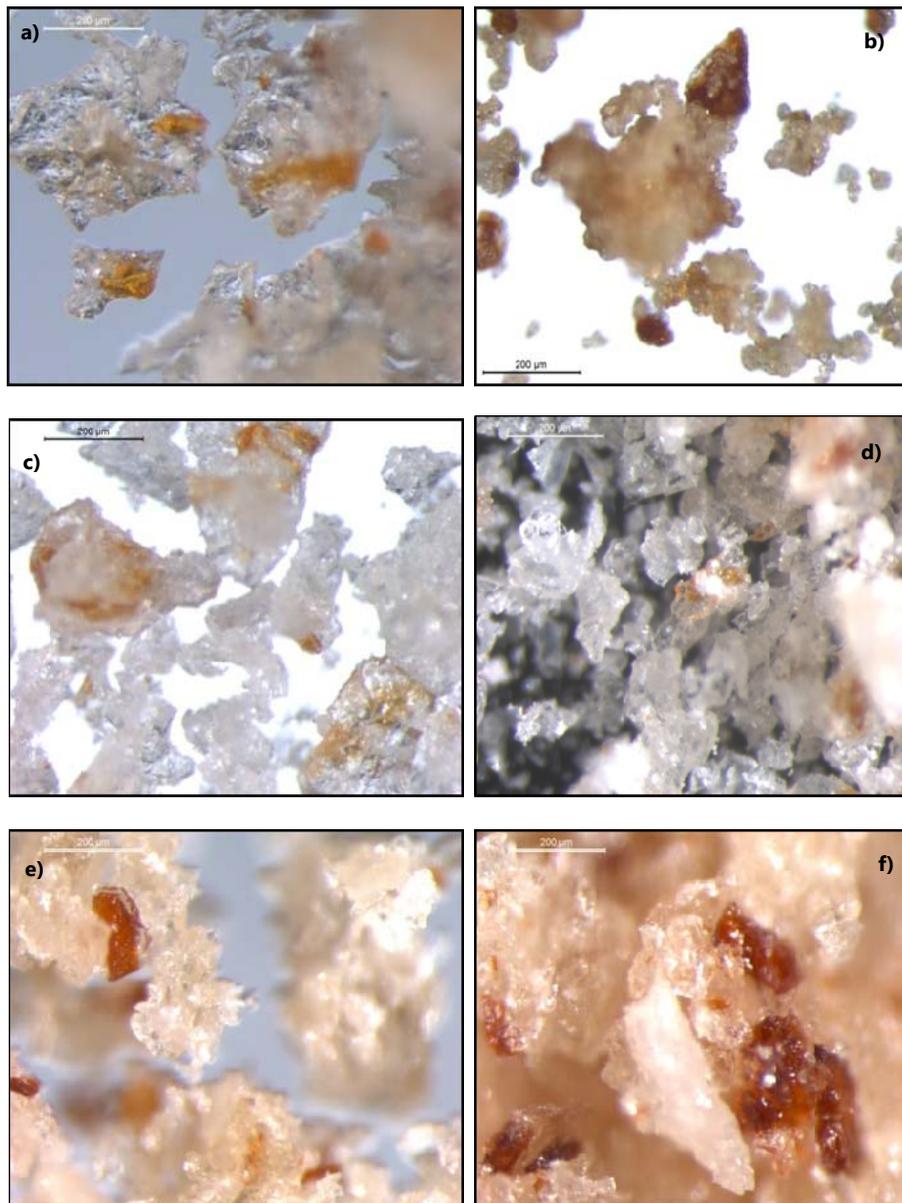


Figura IV.2.9. Imagen obtenida con estereomicroscopio del borjón liofilizado (a), atomizado (b), liofilizado con maltodextrina (c), liofilizado con goma arábica (d), liofilizado con maltodextrina o goma arábica y equilibrados a una humedad relativa del 60 % (e y f, respectivamente).

Como puede observarse, el producto liofilizado se muestra con una apariencia a modo de escamas, con forma irregular, que aparecen separadas unas de otras. En el caso del atomizado, sin embargo, las partículas muestran menor tamaño y forma globular y aparecen aglomeraciones de las mismas. Por otra parte, en el producto atomizado se observa una tonalidad parda generalizada, que podría ser consecuencia de un pardeamiento no enzimático asociado a la alta temperatura a la que ocurre el proceso.

La incorporación de maltodextrina al producto liofilizado disminuye la translucidez de las partículas, aunque, a este nivel de aumento, no se puede apreciar un efecto en la forma y tamaño de las mismas (figura IV.2.9 c). La goma arábica, sin embargo, parece favorecer la formación de partículas más gruesas (figura IV.2.9 d). Los productos hidratados (figura IV.2.9 e y f) se muestran aún menos traslúcidos y con la superficie de las partículas menos definida. Así mismo, parecen observarse agrupaciones de partículas de mayor tamaño.

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) se puede observar con mayor claridad la diferencia entre las partículas del producto liofilizado (figura IV.2.10 a) y atomizado (figura IV.2.10 b) corroborando lo expuesto anteriormente. Se evidencia la esfericidad en el producto atomizado, con baja porosidad, frente a las variadas formas irregulares y porosas en el producto liofilizado. En este último, los bordes más luminosos sugieren una mayor translucidez de las partículas. Diferencias similares han sido descritas

por Haque y Roos (2006); Ersus y Yurdagel (2007); Ronkart et al. (2009) para lactosa, zanahoria e inulina, respectivamente.

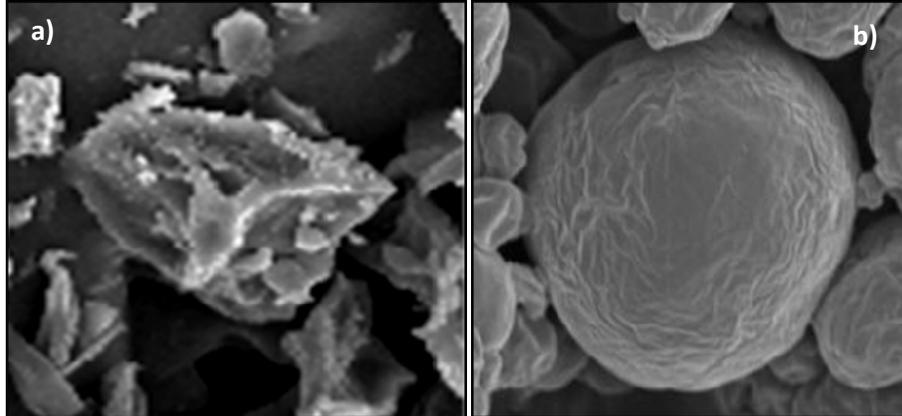


Figura IV.2.10. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido del borjón liofilizado (a) (300x) y atomizado (b) (1000x)

Por su parte, la mayor resolución de esta técnica permite observar el efecto de la incorporación de solutos y la ocurrencia de fenómenos relacionados con el colapso en la muestra. En el caso del borjón atomizado (figura IV.2.11), las partículas del producto sin solutos aparecen arrugadas, mientras que en el producto con maltodextrina se aprecia un mayor número de partículas con forma más globular. También en este caso se observan algunas partículas rotas que podrían indicar un estado vítreo.

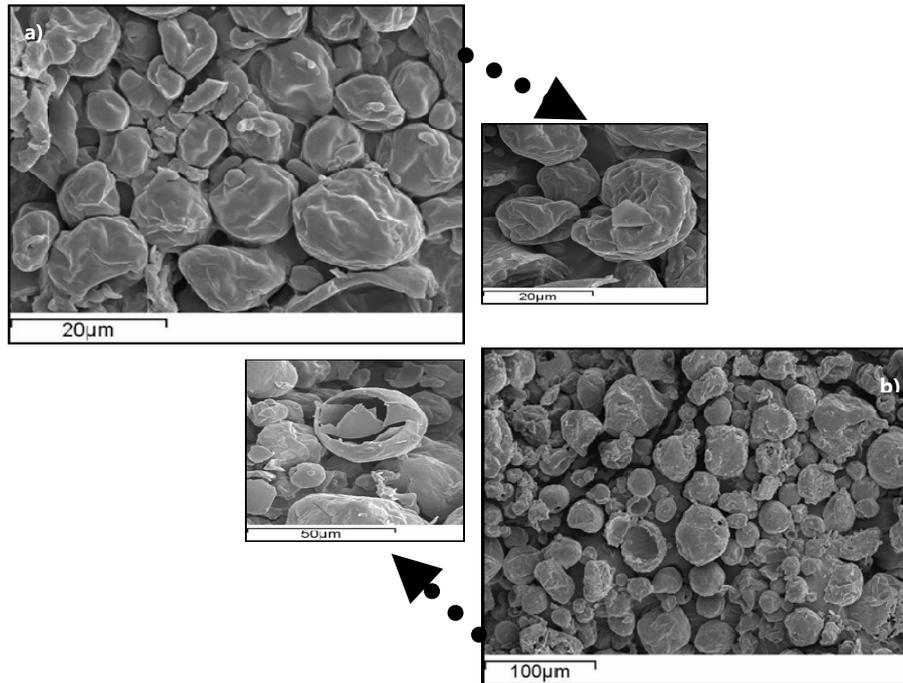


Figura IV.2.11. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido, del borjón atomizado sin (a) y con adición de maltodextrina (b).

En el producto liofilizado con adición de solutos (figura IV.2.12) puede observarse el cambio de la apariencia escamosa y porosa de las muestras sin aditivo a estructuras con mayor densidad de partículas en el caso de la muestra con maltodextrina (figura IV.2.12 b) y a partículas más gruesas en la muestra con goma arábica (figura IV.2.12 c).

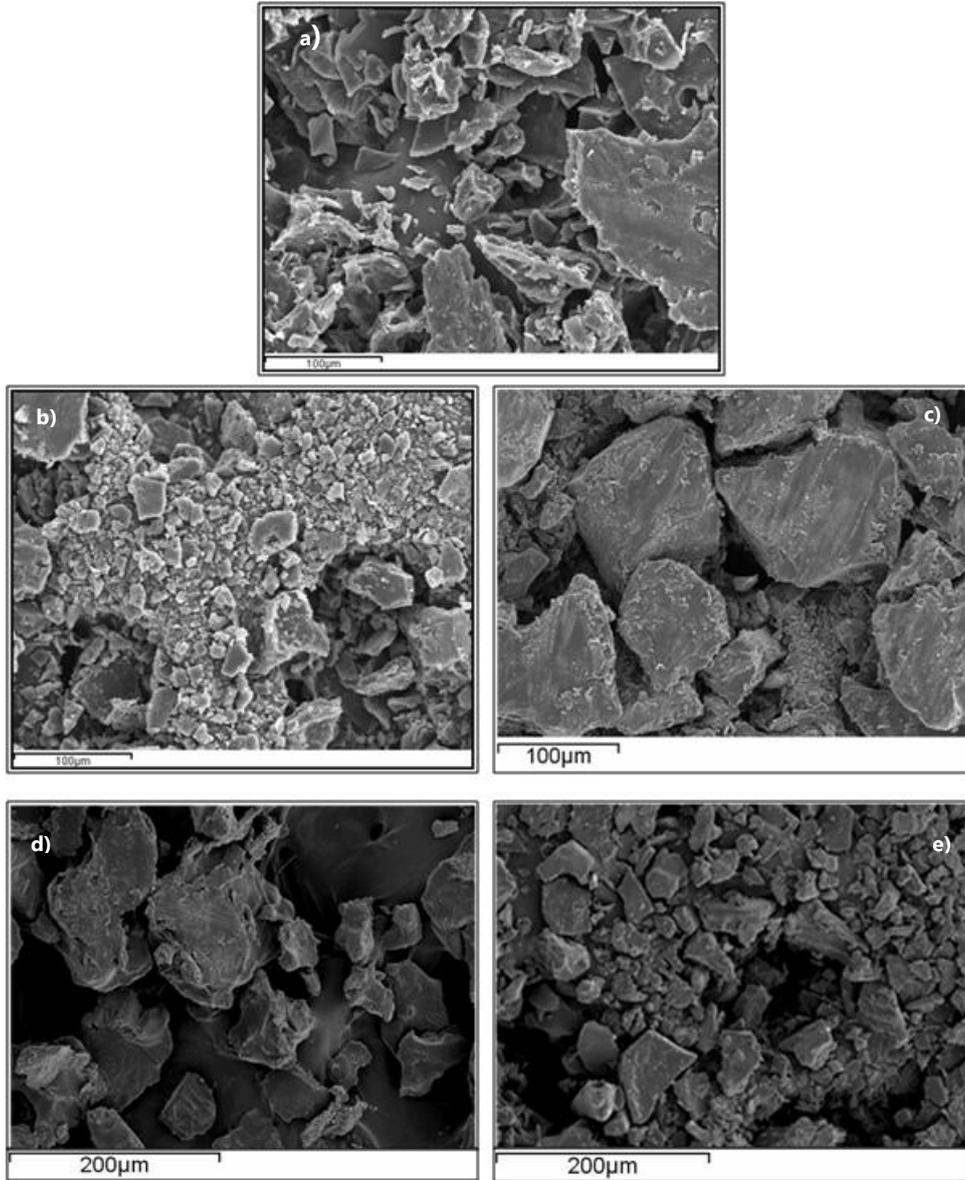


Figura IV.2.12. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido del borjón liofilizado (a) sin solutos, (b) con maltodextrina, (c) con goma arábica y (d, e) con maltodextrina y goma arábica equilibrado a una humedad relativa del 60%, respectivamente.

El aumento de la humedad en el borjón con solutos (figura IV.2.12 d y e) implica un aumento del tamaño de las partículas en el caso de la muestra con maltodextrina, que no es tan evidente en presencia de la goma. Este comportamiento podría estar relacionado con la pérdida de fluidez del producto en polvo, asociada a la ocurrencia del colapso. Haque y Roos (2006) describieron cambios estructurales en diferentes azúcares obtenidos mediante liofilización y atomización, observando cambios significativos en su estructura al ser almacenadas a humedades relativas superiores al 50%. Como resultado de la humidificación los azúcares se cristalizan formando aglomeraciones. El mayor efecto protector descrito para la goma arábica apoyaría las diferencias comentadas a este respecto.

b) Análisis de las propiedades mecánicas y el color con relación al tipo de aditivo y el nivel de humectación

El colapso en productos pulverizados implica cambios estructurales dependientes del tiempo que suponen cambios en las propiedades mecánicas relacionadas con el apelmazamiento o la pegajosidad. Estos cambios ocurren como resultado de la disminución de la viscosidad del producto cuando alcanza temperaturas por encima de su T_g (Levine y Slade, 1988). Por otra parte, la velocidad de apelmazamiento es función de la temperatura, de la humedad relativa y del tiempo. Humedades relativas que permiten mantener al producto en un estado vítreo a la temperatura de almacenamiento no comportan apelmazamiento, mientras que humedades

relativas que suponen la humectación del producto hasta que su T_g disminuye por debajo de la temperatura de almacenamiento implica el apelmazamiento del alimento en polvo. Cuanto mayor sea la humedad relativa, más rápidos serán los cambios observados (Saragoni et al., 2007). Cuando un sistema se encuentra a temperaturas superiores a su T_g , la cinética de apelmazamiento y fenómenos relacionados, como el colapso y la pegajosidad, varía en el orden de $10^{\Delta T}$, donde $\Delta T = T - T_g$ (Aguilera et al., 1995; Ross, 1995b). No obstante, la temperatura exacta a la que se inician estos cambios no está perfectamente establecida.

A nivel experimental, Telis y Martínez-Navarrete (2009) han propuesto que el análisis de las curvas fuerza-distancia y el estudio de la evolución de la fuerza máxima obtenidas en un ensayo de compresión, puede ser una forma rápida, sencilla y suficientemente sensible para detectar el efecto de la humectación de productos en polvo en sus propiedades mecánicas, en relación con el desarrollo de fenómenos de apelmazamiento.

En relación con el color, los cambios observados en frutas pueden atribuirse, fundamentalmente, a reacciones de pardeamiento enzimático, causado mayormente por acción de la polifenoloxidasas, y no enzimático. Algunos autores han puesto de manifiesto que ambos tipos de reacciones ocurren a actividades del agua intermedias y dependen del tipo de alimento (Loncin et al., 1965; Eichner y Karel, 1972; Labuza y Saltmarch, 1981; White y Bell, 1999; Kumar y Mishra, 2004; Venir et al., 2007; Acevedo

et al., 2008a; Acevedo et al., 2008b; Pua et al., 2008; Telis y Martínez-Navarrete, 2009; Telis y Martínez-Navarrete., 2010).

Las reacciones de Maillard, responsables del pardeamiento no enzimático, son más frecuentes en sistemas con menor humedad (a_w 0.3-0.7), dado que la eliminación de agua permite la concentración de sólidos y, por tanto, aumenta las interacciones entre los azúcares reductores y los aminoácidos de las frutas. Por otra parte, parece que 0.43 es el límite de actividad del agua por encima del cual aumenta la velocidad de las reacciones responsables del pardeamiento enzimático. La dilución que ocurre a actividades del agua demasiado altas previene ambos fenómenos.

En relación con estos aspectos se ha estudiado, para el borjón liofilizado, el efecto de la incorporación de maltodextrina de alta dextrosa equivalente y de goma arábica en las propiedades mecánicas y el color de muestras equilibradas a diferentes humedades relativas. Por su parte, para el borjón atomizado se ha analizado el efecto de la adición de maltodextrina de alta dextrosa equivalente en la evolución de las propiedades mecánicas y del color durante el equilibrado de muestras a diferentes humedades relativas, considerándose, además en este caso, el efecto del tiempo.

Propiedades mecánicas del producto liofilizado

Para el borjón liofilizado en polvo se estudió el efecto de la humedad de la muestra y de la incorporación de solutos (maltodextrina 16–19 DE y goma arábiga) en la respuesta mecánica.

La figura IV.2.13a muestra, para las muestras de borjón equilibradas en ambientes con humedades relativas diferentes, la fuerza máxima por unidad de masa evaluada en el ensayo de compresión llevado a cabo en relación con la actividad del agua y con la diferencia entre la temperatura a la cual se realizó el ensayo y la temperatura de transición vítrea de cada muestra ($\Delta T = 20 - T_g$). En ambos casos se observa un comportamiento sigmoideal que indica una caída brusca de la fuerza cuando aumenta la humedad de las muestras y, por lo tanto, cuando disminuye su T_g . Sin embargo, la representación frente a a_w es característica para cada muestra, observándose que dicha caída se inicia por debajo de CWA. Cuando los datos se representan frente a ΔT , el comportamiento es más uniforme para todas las muestras, lo que permite una interpretación más sencilla de los resultados. El comportamiento sigmoideal observado en este caso permitió el ajuste de los datos a una función tipo Boltzmann (Ec. 17), obteniéndose los parámetros que se muestran en la tabla IV.2.7. Este ajuste se hizo para las tres muestras por separado y para todos los datos juntos.

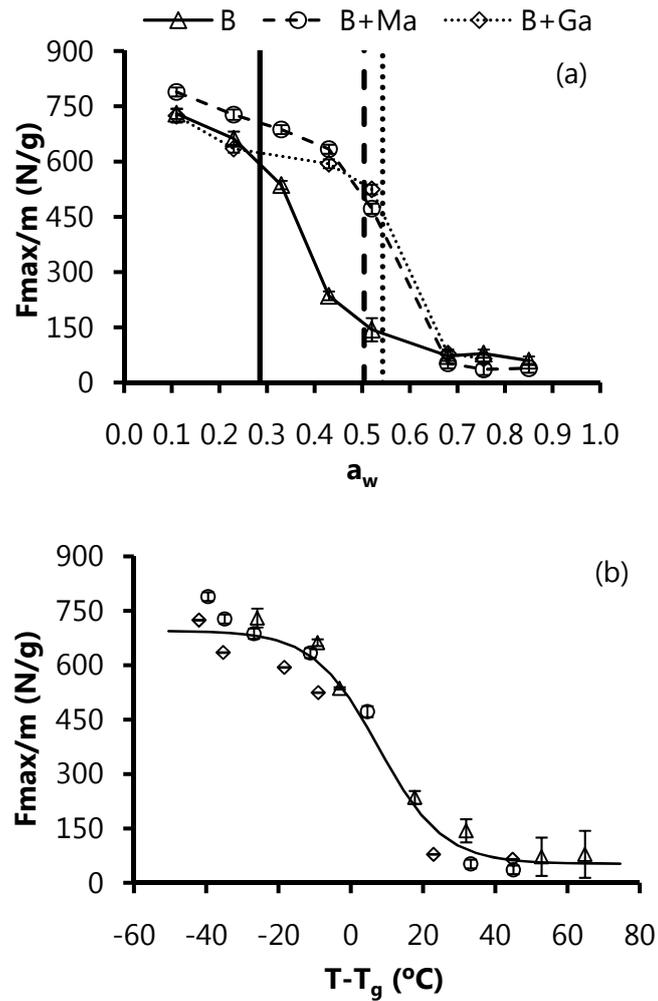


Figura IV.2.13. Evolución del parámetro mecánico en función de la actividad del agua (a) y de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras (b). (a): las líneas corresponden a la actividad del agua crítica de cada producto. (b): Puntos experimentales y modelo de Boltzmann ajustado considerando todas las muestras juntas. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Ga: B con goma arábica.

$$F_{\max}/m = \frac{F_1 - F_2}{1 + e^{(\Delta T - \Delta T_F)/\lambda_F}} + F_2 \quad (\text{Ec. 17})$$

donde:

F₁ y F₂ (N/g): valores de F_{max}/m en la asíntota mayor y menor, respectivamente

ΔT = (T-T_g): diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de la muestra

ΔT_F: valor de T-T_g al cual F_{max}/m alcanza el valor medio entre F₁ y F₂

λ_F: parámetro que describe la forma de la curva entre la asíntota mayor y la asíntota menor

Tabla IV.2.7. Parámetros obtenidos del ajuste de la función de Boltzmann a la variación del parámetro mecánico F_{max}/m con la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Ga: B con goma arábiga; B y B+solutos: todas las muestras.

Parámetros	B	B+Ma	B+Ga	B y B+solutos
F ₁ (N/g)	772 ± 38	714 ± 22	686 ± 40	695 ± 25
F ₂ (N/g)	76 ± 18	6 ± 37	50 ± 52	53 ± 26
ΔT _F	5 ± 2	10 ± 2	-0.5 ± 5	8 ± 2
λ _F	10.5 ± 1.5	10 ± 2	9 ± 4	9.0 ± 1.7
R ²	0.996	0.997	0.989	0.974

El análisis estadístico de los resultados obtenidos, haciendo uso del estadístico E (Ec. 16) y su comparación con la correspondiente F-Snedecor no mostró diferencias significativas entre dichos ajustes ($E=3.51 < F_{(8,7; \alpha:0.01)}=3.73$), por lo que puede asumirse que el comportamiento mecánico de las muestras no se ve afectado por la presencia de solutos. En la mencionada figura se observa el comportamiento predicho considerando los parámetros obtenidos al realizar el ajuste conjunto de todos los datos.

Foster et al. (2006), estudiando la cohesividad de diferentes azúcares en polvo liofilizados, encontraron que la ocurrencia de cambios importantes en las propiedades mecánicas relacionados con el desarrollo de fenómenos de colapso se da alrededor de 10 °C por encima de la T_g . En nuestro caso, a partir de los parámetros obtenidos del ajuste de la función de Boltzmann a todos los datos en conjunto, fue posible determinar que para un $\Delta T=10$ °C, el parámetro F_{max}/m había disminuido un 56% del valor inicial. Si se calcula justo para un valor de $T=T_g$, esta disminución sería de un 29%. Desde este punto de vista, en el borjón liofilizado parece que el inicio del cambio en las propiedades mecánicas se estaría dando cuando las muestras aún se encuentran en estado vítreo, lo que no es coherente con la bibliografía revisada. No obstante, hay que tener en cuenta que la temperatura que se ha considerado como T_g en este estudio ha sido la correspondiente al punto medio de la transición. En este sentido, parece que los cambios mecánicos ocurren desde que se inicia la transición vítrea.

Cambios en el color

Las medidas de color fueron realizadas empleando el sistema de coordenadas CIEL^{*}a^{*}b^{*}. La tabla IV.2.8 muestra los valores de L^{*}, a^{*} y b^{*} de las muestras recién liofilizadas. La adición de solutos modificó el valor de las coordenadas, siendo más acusado el efecto de la maltodextrina. En ambos casos se observó una disminución significativa de las coordenadas cromáticas a^{*} y b^{*}, de manera que el ángulo de tono se vio significativamente aumentado y el croma disminuido, en relación con el desarrollo de un tono más amarillo-marrón en las muestras. Además, sólo en el caso de la maltodextrina se apreció un aumento significativo de la claridad de la muestra (aumento de L^{*}). El cambio global de color (Ec. 15) causado por la maltodextrina fue de 8 unidades, mientras que el de la goma fue de 4 unidades.

Tabla IV.2.8. Valores de las coordenadas L^{*}, a^{*} y b^{*} medidos en las muestras recién liofilizadas (B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina 16-19 DE; B+Ga: B con goma arábica).

	B	B+Ma	B+Ga
L [*]	73.8 ± 0.7 ^b	75.25 ± 0.07 ^a	73.3 ± 0.7 ^c
a [*]	8.94 ± 0.02 ^a	2.93 ± 0.02 ^c	6.32 ± 0.02 ^b
b [*]	16.79 ± 0.02 ^a	11.33 ± 0.02 ^c	13.75 ± 0.02 ^b
C [*]	19.03 ± 0.02 ^a	11.71 ± 0.3 ^c	15.10 ± 0.02 ^b
h [*]	61.96 ± 0.05 ^c	75.49 ± 0.05 ^a	65.50 ± 0.05 ^b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($\alpha < 0.05$)

La figura IV.2.14 muestra los valores de L^* , a^* y b^* para cada una de las muestras (B, B+Ma y B+Ga) en función de la actividad del agua. El ANOVA multifactor realizado ($\alpha=0.05$) mostró un efecto significativo del tipo de aditivo, de la actividad del agua y de su interacción, aunque esta última parece ser consecuencia, sobre todo, de la marcada disminución de la luminosidad y aumento de a^* y b^* de las muestras con solutos a alta actividad del agua. Las tres coordenadas mostraron un patrón de evolución similar en las tres muestras, sin que, en general, se observaran cambios significativos hasta una actividad del agua de 0.43. A partir de aquí, la luminosidad disminuyó y las coordenadas a^* y b^* aumentaron significativamente al aumentar a_w . Prachyawarakorn et al. (2004) sugieren que la humedad relativa no es un factor importante para acelerar los cambios de color cuando ésta es inferior al 50%. En promedio, las coordenadas de color de la muestra sin solutos fueron las que menos cambiaron al aumentar la a_w , presentando valores significativamente mayores de las tres coordenadas. Por su parte, la maltodextrina fue el soluto que provocó en las muestras valores más bajos de a^* y b^* y ligeramente más altos de L^* .

Los cambios comentados en las coordenadas de color supusieron, además de un oscurecimiento de las muestras, una disminución significativa del tono y un aumento significativo del croma al aumentar a_w , más acusados a partir de 0.43 (figura IV.2.15). Esto supone el desarrollo de tonos más naranjas y más puros.

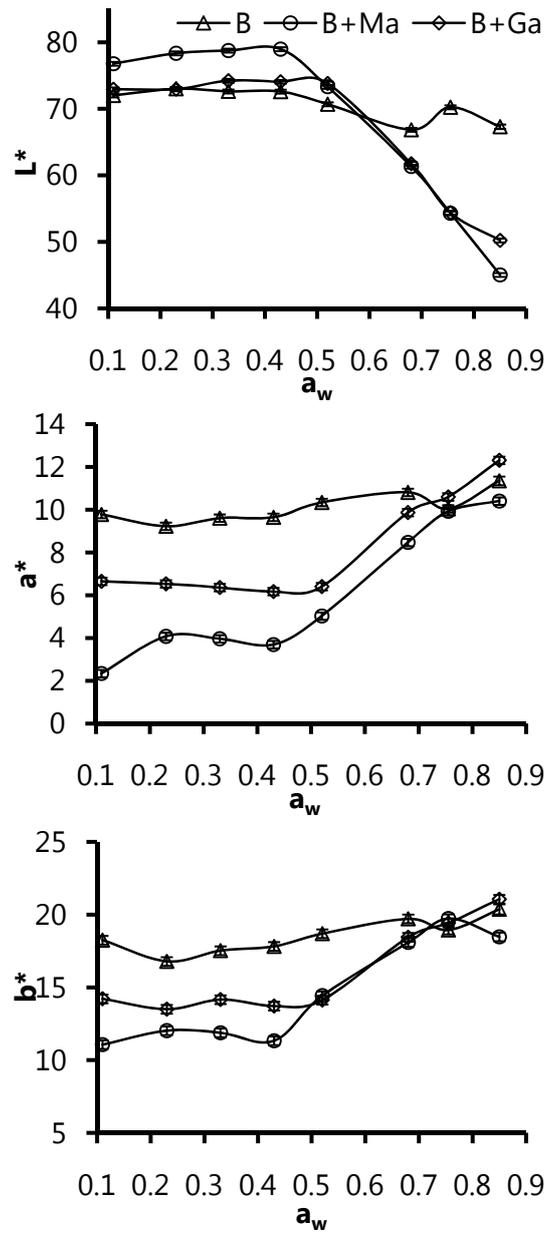


Figura IV.2.14. Evolución de las coordenadas L^* , a^* y b^* de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua. B: borjón sin solutos; B+Ma: B con maltodextrina DE 16-19; B+Ga: B con goma arábica.

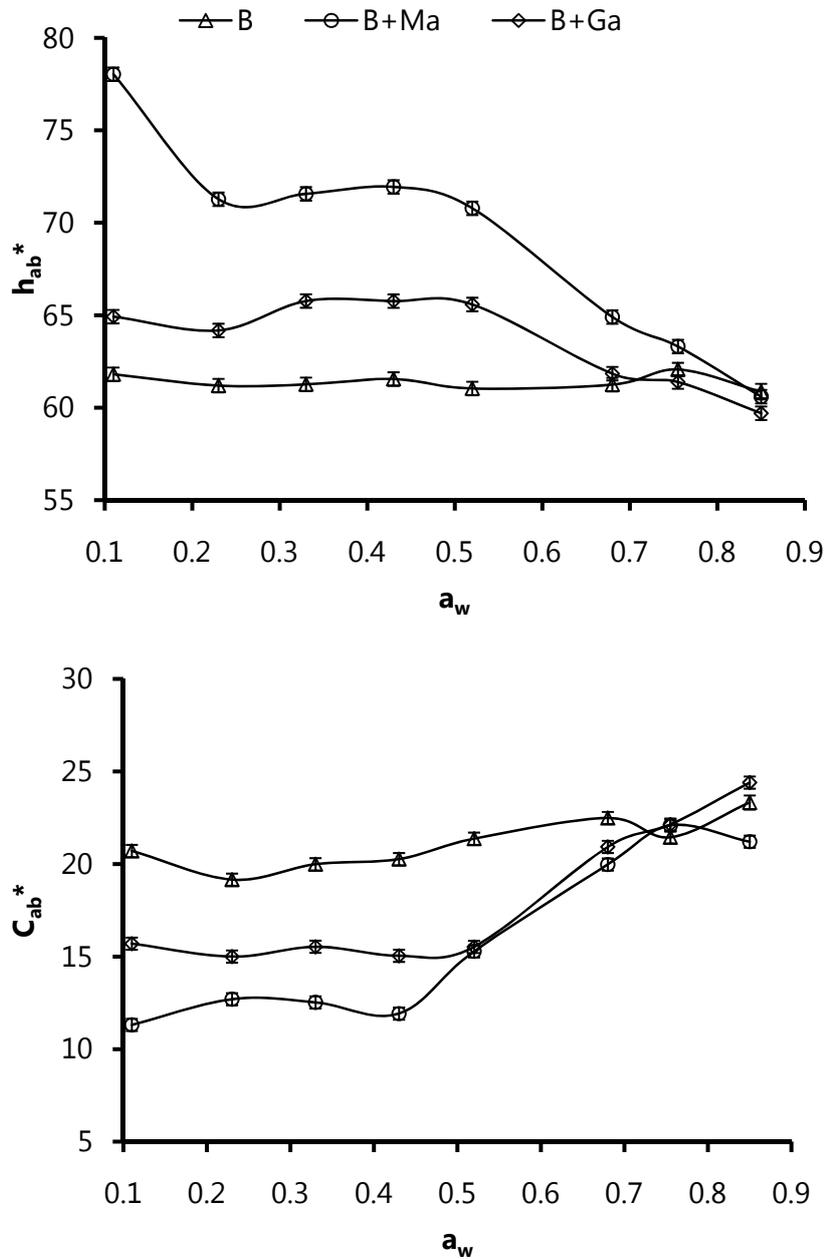


Figura IV.2.15. Evolución del tono y del cromatismo de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina DE 16-19; B+Ga: B con goma arábica.

Por su parte, los solutos contribuyeron al aumento de h_{ab}^* y a la disminución de C_{ab}^* , especialmente la muestra con maltodextrina, manteniéndose, independientemente del nivel de humedad de las muestras, el efecto comentado para los productos recién liofilizados, en relación con su contribución a la percepción de un tono más amarillento-marrón. No obstante, las diferencias en estos atributos entre las muestras disminuyen cuando aumenta a_w .

En la figura IV.2.16 se aprecia el cambio global de color calculado para las muestras equilibradas a las diferentes humedades relativas con respecto a los productos recién liofilizados (Ec. 15). Como era de esperar, los cambios de color calculados empezaron a ser significativamente mayores cuando la actividad del agua de las muestras fue superior a 0.43, siendo claramente perceptibles a partir de actividades del agua de 0.52 ($\Delta E > 3$) (Bodarta, 2008). Además, la magnitud del cambio de color fue significativamente dependiente de la presencia de solutos. Las muestras sin solutos fueron las que, en global, sufrieron menor cambio de color y las que presentaban maltodextrina las que más. No obstante, a actividades del agua por debajo de las críticas (0.285 y 0.527 para el borjón liofilizado sin y con solutos, respectivamente), la muestra con goma arábica es la que presenta un color más estable. Los cambios de color observados en el borjón a a_w inferiores de 0.5 podrían relacionarse con el desarrollo de reacciones de Maillard, mientras que los que ocurren a a_w entre 0.5 y 0.85 podrían tener mayor relación con reacciones de pardeamiento enzimático, las cuales parecen verse potenciadas por efecto de los solutos.

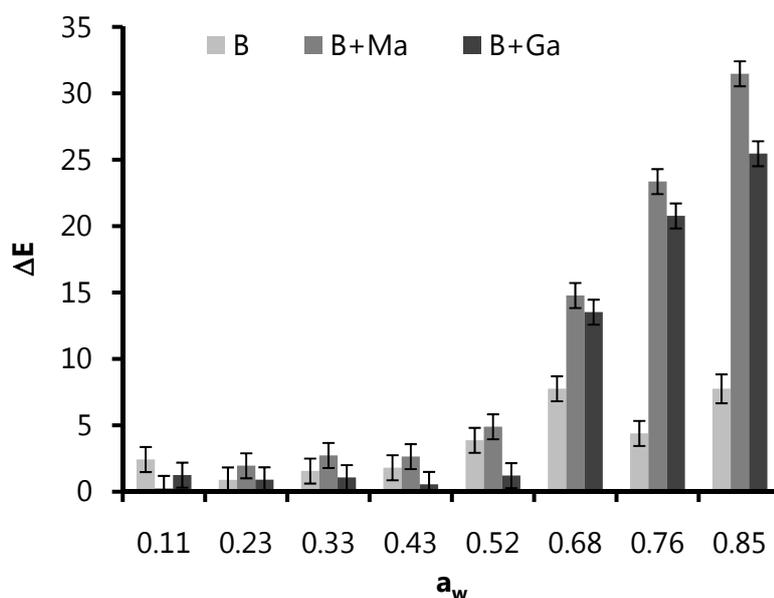


Figura IV.2.16. Diferencia global de color calculada para las muestras equilibradas a las diferentes humedades relativas con relación a las muestras recién liofilizadas. B: borjón liofilizado; B+Ma: B con maltodextrina DE 16-19; B+Ga: B con goma arábica.

Por lo tanto, desde el punto de vista del color, los solutos potencian la claridad y el desarrollo de una tonalidad más amarillenta en el borjón liofilizado, especialmente la maltodextrina. Por otra parte, los cambios de color que ocurren en las muestras por efecto de su humectación, relacionados con el oscurecimiento y el desarrollo de tonos más naranjas y más puros, sólo son perceptibles a actividades del agua superiores a 0.52 y son más marcados en las muestras con solutos. Este valor límite de actividad del agua coincide con la CWA de las muestras con solutos añadidos, pero es muy superior al de la muestra sin soluto.

Según lo anterior, parece que los cambios de color están más relacionados con la cantidad de agua que con la propia transición vítrea. Así, parece que para que se den las reacciones de pardeamiento no es suficiente con el aumento de movilidad que supone el paso al estado gomoso, sino que se requiere una cierta cantidad de agua disponible. Desde un punto de vista práctico, como los cambios mecánicos relacionados con el colapso del borjón en polvo liofilizado ocurren a contenidos de humedad menores que los necesarios para el desarrollo del pardeamiento perceptible en el producto, lo primero podría proponerse como parámetro físico de control de la estabilidad del producto. A su vez, como dichos cambios mecánicos ocurren cuando se inicia la transición vítrea en el producto, asegurando el estado vítreo del mismo aseguramos su estabilidad.

Propiedades mecánicas del producto atomizado

Para los productos comerciales de borjón atomizado sin y con maltodextrina se llevó a cabo un estudio de la evolución de las propiedades mecánicas con el tiempo de equilibrado de las muestras a los diferentes niveles de humedad. Para ello se analizaron las curvas fuerza-distancia obtenidas en el ensayo de compresión mecánica llevado a cabo y se estudió la evolución de la fuerza máxima alcanzada en las muestras (figuras IV.2.17 y IV.2.18).

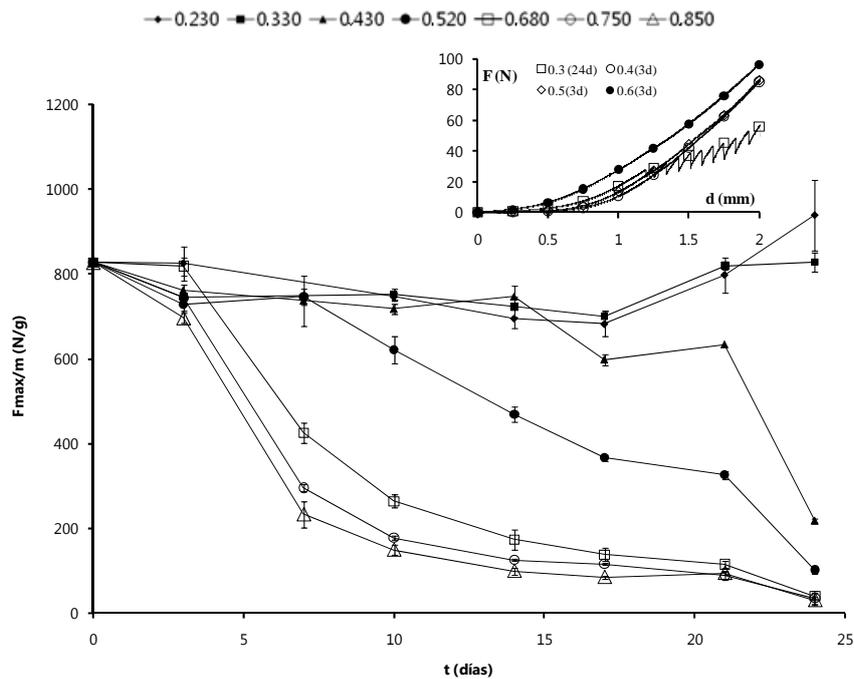


Figura IV.2.17. Fuerza máxima por unidad de masa registrada en el ensayo de compresión realizado a las muestras de *Borojo Powder, Spray Dried* almacenado a diferentes humedades relativas y tiempos. La figura interior muestra algunos ejemplos de curvas fuerza-distancia.

Las curvas fuerza-distancia obtenidas de las muestras BA y BM recién procesadas y de aquellas almacenadas a humedades relativas inferiores al 43 % mostraron picos de fractura durante todo el tiempo de estudio, como corresponde al comportamiento de un producto en polvo "suelto", sin problemas de apelmazamiento y fácil de compactar. El parámetro F_{max}/m de las muestras recién procesadas no se vio afectado por la adición de maltodextrina y tampoco sufrió cambios destacables con el tiempo como consecuencia del almacenamiento de las muestras a humedades relativas

del 23 y 33 %. En cambio, las muestras almacenadas a HR superiores al 52 % no mostraron estos picos de fractura en ningún caso, como es de esperar cuando el proceso de apelmazamiento se ha desarrollado por completo. En este caso, a mayor contenido en humedad, menor fuerza se necesitó para compactar la muestra. En estas muestras, se observó una disminución muy marcada de F_{max}/m a partir del tercer día de almacenamiento.

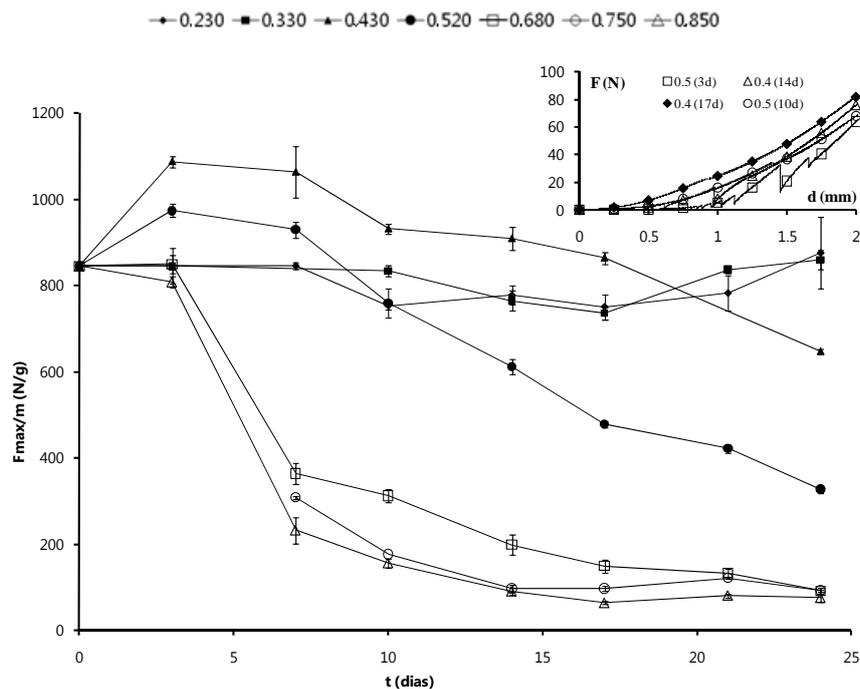


Figura IV.2.18. Fuerza máxima por unidad de masa registrada en el ensayo de compresión realizado a las muestras de *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* almacenado a diferentes humedades relativas y tiempos. La figura interior muestra algunos ejemplos de curvas fuerza-distancia.

Por su parte, las curvas fuerza-distancia de las muestras BM almacenadas en un ambiente con una HR del 43 % mostraron picos de fractura hasta el día 14 mientras que a un 52 % de HR sólo los mostraron

hasta el tercer día. Sin embargo, el borjón sin maltodextrina almacenado en estas condiciones no mostró picos de fractura durante todo el estudio. Las diferencias de comportamiento observadas en estas muestras podrían asociarse a un efecto protector de la maltodextrina que parece disminuir la cinética de apelmazamiento del producto. Los fenómenos de apelmazamiento empezaron en las muestras BA almacenadas a HR del 43 y 52 % antes de los tres primeros días y progresaron a menor velocidad que en las muestras almacenadas al 68 % de HR, mientras que en las muestras BM necesitaron más tiempo. El proceso de apelmazamiento empieza con la formación de puentes interpartícula a partir de una determinada cantidad de agua, lo que supone un aumento de la fuerza necesaria para compactar la muestra (Barbosa-Cánovas, et. al., 2005). Por esta razón se observó un aumento de F_{max}/m en las muestras BM almacenadas a 43 y 52 %, que no se observó en las muestras BA, al principio del almacenamiento, en comparación con las muestras almacenadas a 23 y 33 % de HR. Al final del periodo de almacenamiento, el apelmazamiento de las muestras se ha desarrollado por completo, el comportamiento de F_{max}/m evoluciona de forma coherente a como lo hace en el resto de muestras BM.

A partir del contenido en humedad calculado para cada muestra a cada tiempo de almacenamiento, se predijo la a_w y T_g de las muestras aplicando los modelos de GAB y Gordon y Taylor, respectivamente. En las figuras IV.2.19 y IV.2.20 se muestra el cambio en el parámetro mecánico evaluado en función de la a_w y en función de la diferencia entre la temperatura a la que se llevó a cabo el ensayo mecánico y la temperatura de transición vítrea

de la muestra ($\Delta T=20-T_g$), respectivamente. En ambos casos se observa un comportamiento similar, de tendencia sigmoïdal. A actividades del agua superiores a la actividad del agua crítica, que suponen el estado gomoso de la muestra ($\Delta T>0$), se observa una disminución brusca de F_{max}/m , relacionada con los cambios en la estructura de la muestra en este estado físico.

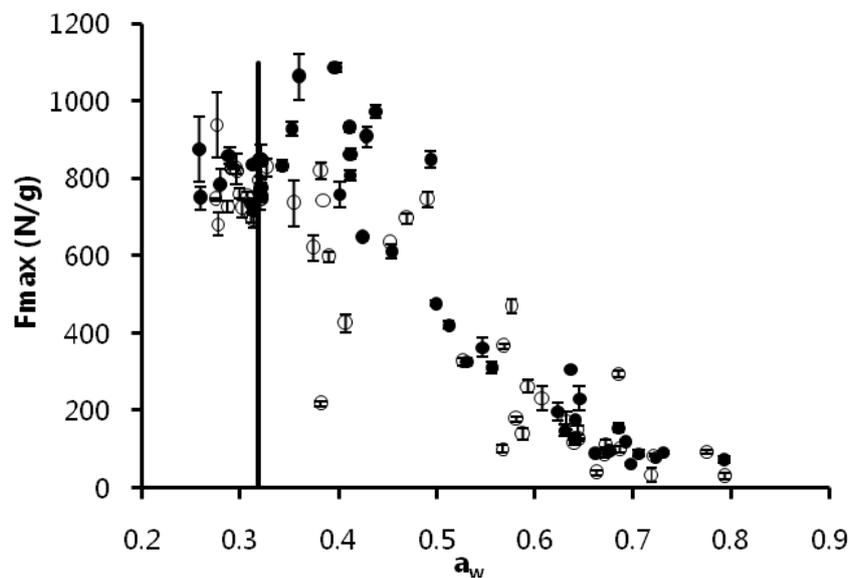


Figura IV.2.19. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m en función de la actividad del agua en los productos *Borojo Powder, Spray Dried* (símbolos huecos) y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (símbolos rellenos).

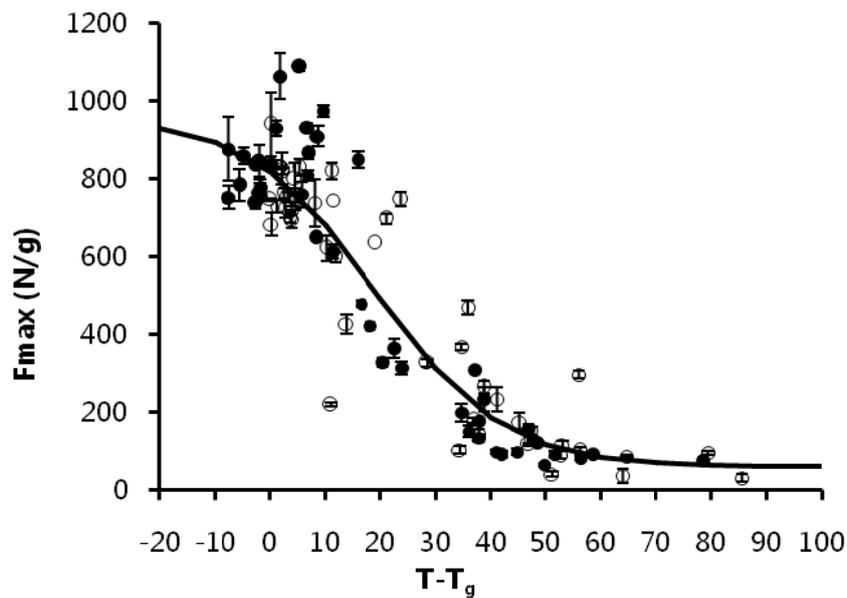


Figura IV.2.20. Evolución del parámetro mecánico en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras Borojón Powder, Spray Dried (símbolos huecos) y Borojón Powder, Spray Dried (Maltodextrin) (símbolos rellenos).

De la misma forma que se hizo con el borojón liofilizado, los datos F_{max}/m vs. ΔT se ajustaron a la función de Boltzmann. Este ajuste se hizo para las muestras BA y BM por separado y para todos los datos juntos (BA + BM). Debido a que no se observaron diferencias significativas entre los ajustes individuales y el conjunto ($E=2.90 < F_{(4,91; \alpha:0.01)}=3.95$), puede asumirse que la presencia de maltodextrina en el producto atomizado no causa un efecto en las propiedades mecánicas, como tampoco lo hizo en el liofilizado. La figura IV.2.20 muestra el comportamiento predicho a partir de

los parámetros del modelo obtenidos del ajuste al conjunto de los datos (tabla IV.2.9).

Tabla IV.2.9. Parámetros mecánicos obtenidos del ajuste de los puntos experimentales a la función de Boltzmann para los productos *Borojo Powder, Spray Dried* (BA) y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM) y de manera conjunta (BA+BM).

Parámetros	BA	BM	BA + BM
F_1	930±166	870±30	956±85
F_2	36±7	118±19	59±40
ΔT_F	23.±6	18±1	19±3
λ_F	13.±5	6±1	11±2
R^2	0.870	0.967	0.908

A partir de estos parámetros, de igual forma que se hizo con el producto liofilizado, se determinó el porcentaje de cambio del parámetro mecánico medido justo a una temperatura igual a la T_g de la muestra, que fue del 16%. De nuevo se observa que el cambio en las propiedades mecánicas se estaría dando estando la muestra en estado vítreo. Esto confirmaría la necesidad de cuantificar la T_g a partir del punto inicial de la misma para establecer correlaciones en este sentido.

Cambios en el color

En la tabla IV.2.10 aparecen los valores de las coordenadas de color medidas para los productos *Borojo Powder, Spray Dried* (BA) y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM) recién obtenidos. La adición de maltodextrina modificó significativamente ($\alpha < 0.05$) el valor de las coordenadas, de forma similar a como lo hizo en el borjón liofilizado. Se apreció un aumento de la luminosidad de la muestra y del ángulo de tono (más amarillo-marrón), mientras que en este caso, la pureza de la muestra aumentó. El cambio global de color causado por la maltodextrina (Ec. 15) fue de 7 unidades, similar al provocado en el producto liofilizado.

Tabla IV.2.10. Valores de las coordenadas L^* a b^* medidos en los productos *Borojo Powder, Spray Dried* (BA) y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (BM) recién obtenidos.

	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}^*
BA	59.79 ± 0.13^b	7.85 ± 0.14^a	18.85 ± 0.13^b	20.37 ± 0.13^b	67.27 ± 0.13^b
BM	64.37 ± 0.13^a	6.41 ± 0.15^b	24.19 ± 0.17^a	25.01 ± 0.17^a	74.914 ± 0.12^a

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas ($\alpha < 0.05$)

En el intervalo de tiempo y humedades relativas estudiadas durante el periodo de almacenamiento de las muestras con y sin maltodextrina, se observó un comportamiento más o menos estable para las muestras almacenadas a HR inferiores al 43-52 %. A partir de este valor, L^* y b^* disminuyeron y a^* aumentó con el tiempo. A mayor HR utilizada para el almacenamiento, mayor fue el cambio observado (figura IV.2.21).

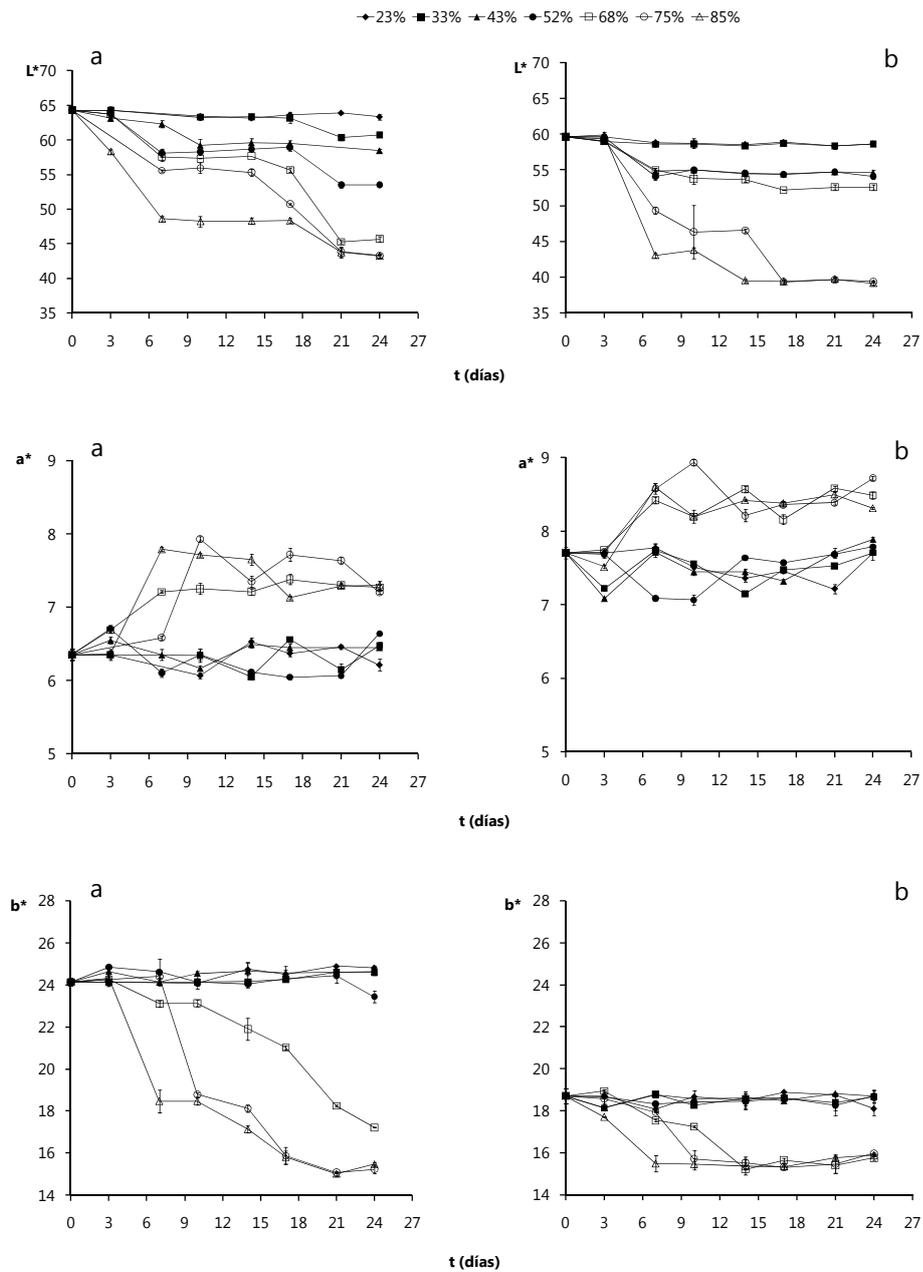


Figura IV.2.21. Coordenadas de color $L^*a^*b^*$ de los productos *Borjón Powder, Spray Dried* (izquierda) y *Borjón Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (derecha), en el intervalo de humedad relativa estudiada durante el período de almacenamiento.

Al relacionar los valores de estas coordenadas con la actividad del agua para los dos tipos de muestra estudiadas (figura IV.2.22), predicha a partir del control de peso de las muestras, su humedad inicial y su isoterma de sorción, se observó un claro efecto de la adición de maltodextrina, similar al observado para el borjón liofilizado. Ésta supuso un aumento de L^* y b^* y una disminución de a^* , relacionado con un aumento de la claridad del producto y un amarilleamiento del mismo (aumento del ángulo de tono). Por su parte, tanto en BA como en BM, al aumentar a_w se observó una disminución significativa de la luminosidad y de b^* y un aumento de a^* . El cambio abrupto en valor de las coordenadas se observó a valores de a_w en el intervalo 0.52-0.68 y supuso el oscurecimiento de las muestras y un cambio en el ángulo de tono y en el croma hacia tonos más anaranjados. El intervalo de actividad del agua mencionado es superior al CWA que define la transición vítrea. De nuevo, esto estaría indicando que, aunque la disminución de la viscosidad de las muestras que ocurre por encima de la T_g favorece los cambios de color, se requiere una cantidad de agua superior a CWC para que progresen las reacciones responsables del pardeamiento en las muestras. En este sentido, en el borjón en polvo tanto liofilizado como atomizado, la pérdida de calidad asociada a la humectación del producto va a ocurrir antes por el desarrollo de fenómenos relacionados con el colapso que por cambios indeseables de color.

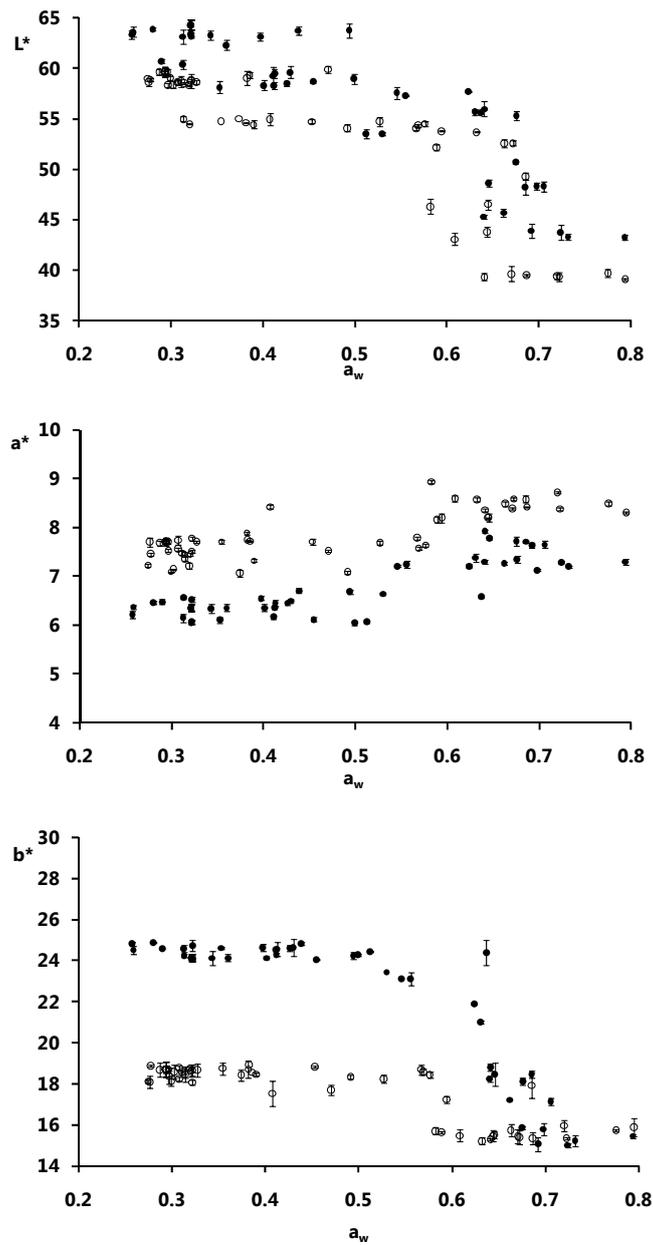


Figura IV.2.22. Coordenadas de color de los productos Borajo Powder, Spray Dried (símbolos huecos) y *Borajo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (símbolos rellenos) en función de la actividad del agua.

El cambio de color sufrido por las muestras en relación con color del borjón recién atomizado se evaluó, para cada tiempo de almacenamiento estudiado y a cada HR, aplicando la ecuación 15. Su representación frente a la diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la T_g de las muestras (figura IV.2.23) describe un aumento sigmoïdal de ΔE para ambos tipos de muestras. De forma similar a como se hizo para el parámetro mecánico, los datos ΔE vs. ΔT se ajustaron a una ecuación tipo Boltzmann (Ec. 18) de forma separada para las muestras sin y con maltodextrina y también para los datos en conjunto. La comparación estadística de los ajustes mediante el estadístico E y la F de Snedecor reflejó diferencias significativas entre ambas muestras ($E=5.39 > F_{(4,98;\alpha:0.01)}=3.48$).

$$\Delta E = \frac{E1 - E2}{1 + e^{(\Delta T - \Delta T_E)/\lambda_E}} + E2 \quad (\text{Ec. 18})$$

donde:

$E1$ y $E2$: valores de ΔE en la asíntota mayor y menor, respectivamente

$\Delta T=(T-T_g)$: diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de la muestra

ΔT_E : valor de $T-T_g$ al cual ΔE alcanza el valor medio entre $E1$ y $E2$

λ_E : parámetro que describe la forma de la curva entre la asíntota mayor y menor

En figura IV.2.23 aparece el comportamiento predicho para cada una de las muestras utilizando los parámetros obtenidos de los correspondientes

ajustes (tabla IV.2.11). Como puede observarse, los cambios de color fueron mayores en las muestras con maltodextrina. Por otra parte, los cambios de color perceptibles ($\Delta E > 3$) se observaron para las muestras ya en estado gomoso, de igual manera que ocurrió en el borojó liofilizado.

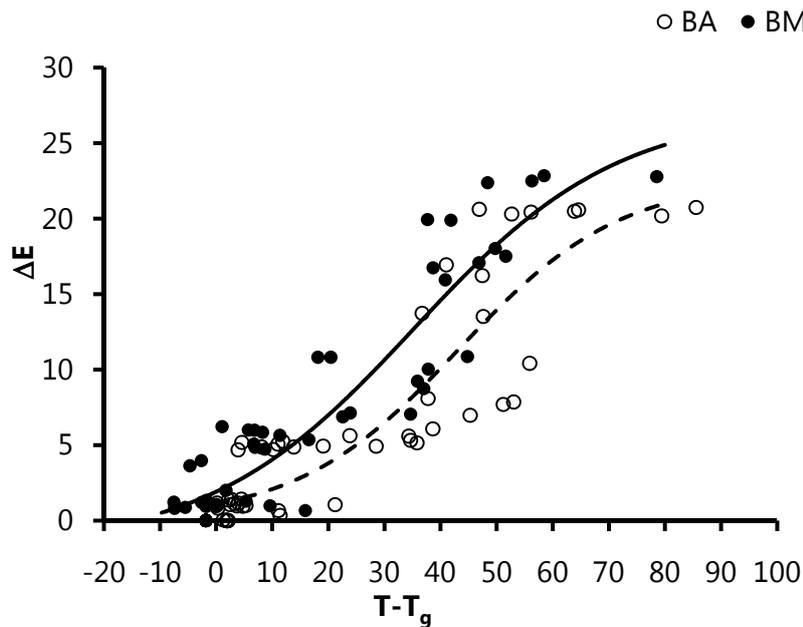


Figura IV.2.23. Evolución del cambio de color (ΔE) de los productos *Borojo Powder, Spray Dried* (símbolos huecos) y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* (símbolos rellenos) con respecto al producto recién atomizado en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras.

Tabla IV.2.11. Parámetros obtenidos del ajuste de la función tipo Boltzmann a la evolución del cambio de color (ΔE) de los productos *Borojo Powder, Spray Dried* y *Borojo Powder, Spray Dried (Maltodextrin)* con respecto del producto recién atomizado con la diferencia entre la temperatura a la que se realizaron las medidas de color (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras.

Parámetros	BA	BM	BA + BM
E_1	23±4	27±5	24±3
E_2	0.0±1.8	-1±3	-0.7±1.9
ΔT_E	43±5	35±6	38±4
λ_E	14±6	18±6	16±5
R^2	0.809	0.866	0.800

IV.2.4. Efecto de la temperatura y del contenido de humedad en el comportamiento del borjón liofilizado en polvo frente a la rehidratación

Los productos en polvo se usan como ingredientes naturales en la industria alimentaria para un gran número de aplicaciones en donde, generalmente, se requiere de la disolución del producto en un medio acuoso. Esta disolución puede ser rápida o lenta y completa o incompleta, dependiendo del contenido en agua inicial y final del producto y de otras propiedades del polvo como su densidad, la porosidad o la capacidad para ligar moléculas de agua (Minouni et al., 2009; Goula et al., 2005), así como de las condiciones de agitación y de la temperatura a la que se realiza la mezcla. En cualquier caso, la capacidad de rehidratación de los productos en polvo es una característica muy importante de los mismos, que puede limitar su utilización a nivel industrial.

Se considera que la capacidad de rehidratación de un producto deshidratado es un indicador del daño inducido durante el proceso de secado, debido a la pérdida de integridad y reducción de las propiedades hidrofílicas que disminuyen la capacidad de reconstitución al estado original (Marques et al., 2009; Giraldo et al., 2006; Meda y Ratti, 2005). La mayoría de los estudios relacionados con la reconstitución de productos en polvo están orientados a su capacidad y tasa de rehidratación en relación con el proceso de secado. En lo que se refiere a productos en polvo obtenidos a partir de zumos de frutas, muy pocos orientan sobre la capacidad de disolución de la fracción soluble del producto o su calidad nutricional una vez reconstituido (Marques et al., 2009). Así mismo, tampoco se ha encontrado información relacionada con un aspecto clave de estos productos rehidratados, como es su comportamiento reológico.

Diferentes estudios muestran la cinética de solubilización de productos en polvo, empleando métodos que involucran el análisis de la viscosidad o de la turbidez, espectrometría ultrasónica, microscopía óptica y tamaño de las partículas (Davenel et al., 1997; Ennis et al., 1998; Povey et al., 1999; Kravtchenko et al., 1999; Moughal et al., 2000; Schuck y Dolivet, 2002; Gaiani et al., 2005; Gaiani et al., 2006). En este apartado se presenta un método sencillo que permitió analizar adecuadamente la evolución de la solubilidad del borjón liofilizado en polvo en función de la humedad inicial del mismo y de la presencia de solutos, en concreto maltodextrina de alta y baja dextrosa equivalente y goma arábica. El estudio se hizo a 20 y a 35 °C. Además se realizó un estudio del comportamiento reológico de las

muestras rehidratadas . En este caso se obtuvo la curva de flujo (en barrido ascendente y descendente de gradiente de velocidad) de las muestras B, B+Ma y B+Ga rehidratadas. Para ello se utilizó producto en polvo recién liofilizado y también equilibrado a una humedad relativa del 68%. Los resultados se compararon con los obtenidos en una disolución equivalente preparada a partir de la pulpa de borjón. La fruta utilizada en estos ensayos presentó 0.705 g de agua/g de producto y 0.243 g de sólidos solubles/g de disolución, lo que supone 0.227 g de sólidos solubles/g de muestra (Ecuación 4). Los sólidos insolubles de la fruta fueron 0.068 g/g de muestra.

a) Ensayo de solubilidad

El ensayo realizado permitió cuantificar, por una parte, la evolución de la fracción másica de sólidos solubles presentes en la disolución preparada, expresada como x_{ss} (g sólidos solubles/g disolución), en función del tiempo y su variación con la temperatura. Por otra parte, se determinó la fracción másica de sólidos totales (x_{st}) en la disolución. Dado que tanto la cantidad de sólidos insolubles presentes en el borjón como en los solutos añadidos es despreciable con respecto a los solubles, la comparación de x_{ss} a cada tiempo con x_{st} se puede considerar como la capacidad de solubilización de la muestra a cada tiempo (CS_i). La figura IV.2.24 muestra, para cada una de las disoluciones preparadas a las dos temperaturas estudiadas, los valores de x_{st} y la evolución de x_{ss} con el tiempo. Como puede observarse, la fracción soluble del producto aumenta con el tiempo y, como era de

esperar, el aumento de la temperatura favorece el aumento considerable en la concentración del material disuelto.

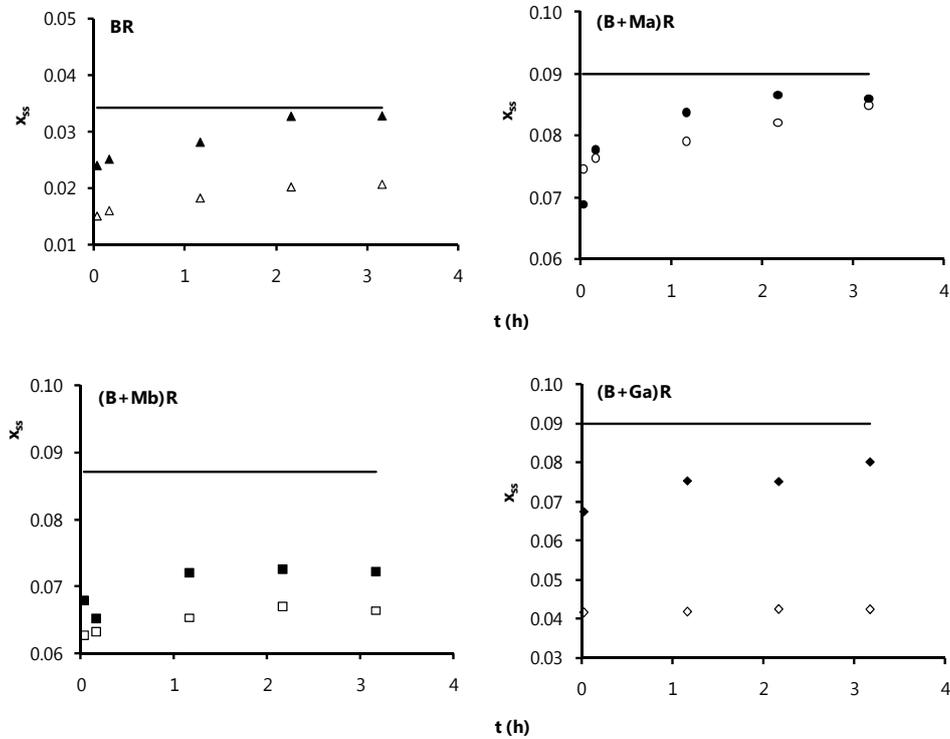


Figura IV.2.24. Valor de la fracción másica de sólidos totales de cada disolución (línea) y evolución de los sólidos solubles (x_{ss}) con el tiempo a las dos temperaturas estudiadas (símbolos huecos 20 °C y símbolos rellenos 35 °C). BR: borjón liofilizado rehidratado; (B+Mb)R: B con maltodextrina 4-7 DE rehidratado; (B+Ma)R: B con maltodextrina 16-19 DE rehidratado; (B+Ga)R: borjón liofilizado con goma arábica rehidratado.

En la figura IV.2.25 se ha representado la capacidad de solubilización de cada muestra en función del tiempo. A 20 °C la mayor capacidad de solubilización la mostró la muestra (B+Ma)R seguida de la (B+Mb)R, borjón

sin solutos y (B+Ga)R. En este sentido, la facilidad de disolución de los solutos parece estar relacionada con la complejidad de los hidratos de carbono que los conforman. Por otra parte, en el apartado de introducción de este trabajo se comentó la menor capacidad de disolución de la goma arábica a temperatura ambiente frente a las maltodextrinas. El aumento de la temperatura hasta 35 °C prácticamente no mejoró la solubilización de la maltodextrina de alta dextrosa equivalente y ligeramente la de la maltodextrina de baja dextrosa equivalente. Sin embargo la solubilización de la muestra sin solutos y con goma arábica añadida aumentaron notablemente.

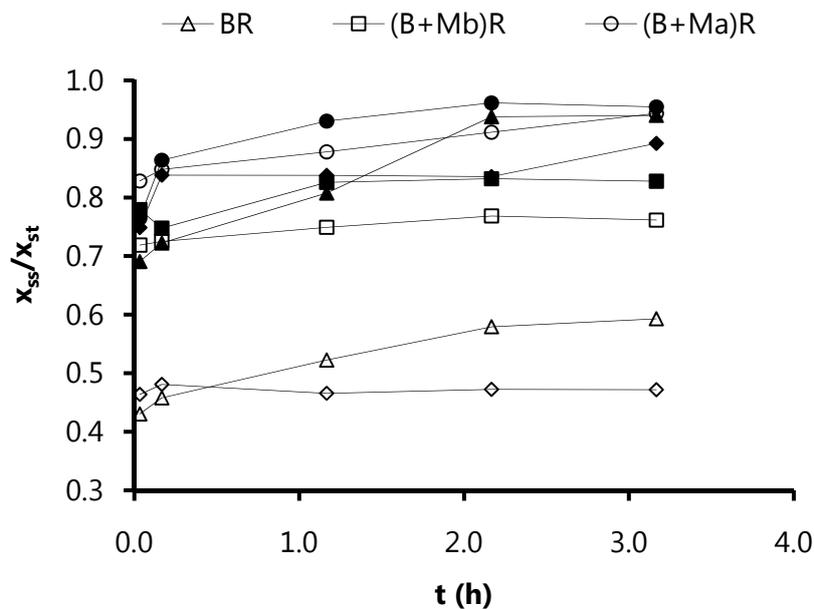


Figura IV.2.25. Capacidad de solubilización de cada muestra en función del tiempo y la temperatura (símbolos huecos 20 °C y símbolos rellenos 35 °C). BR: borjón liofilizado rehidratado; (B+Mb)R: B con maltodextrina 4-7 DE rehidratado; (B+Ma)R: B con maltodextrina 16-19 DE rehidratado; (B+Ga)R: borjón liofilizado con goma arábica rehidratado.

Una forma de aglutinar la información disponible con el tiempo en un único valor es calculando el módulo. En nuestro caso, se dispone de la capacidad de solubilización de las muestras medida en cinco instantes temporales (t_i), en un intervalo de 4 horas. Los valores de CS_i obtenidos a los diferentes tiempos t_i pueden almacenarse en un vector. El módulo del vector se puede calcular como $\sqrt{\sum_{i=1}^n (CS_i)^2}$, donde $0 \leq CS_i \leq 1$ e i varía entre 1 y 5. Con el fin de disponer de un valor de módulo comprendido entre 0 y 1, para poder comparar entre muestras, se define CS según la ecuación 26. De esta forma CS se puede considerar como un valor de la capacidad de solubilización de la muestra que caracteriza a todo el intervalo de tiempos considerado. Cuanto más próximo a 1 sea el valor de CS, mayor será la capacidad de solubilización de la muestra.

$$CS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CS_i)^2}{n}} \quad (\text{Ec. 26})$$

La figura IV.2.26. muestra el valor de CS para las diferentes muestras consideradas a las dos temperaturas de estudio. Los resultados obtenidos confirman lo comentado en el párrafo anterior. Es decir, el uso de cualquiera de las maltodextrinas mejora la solubilización del borjón liofilizado en polvo a temperatura ambiente (20 °C), especialmente la de alta DE, que llega a alcanzar cerca de un 90% de solubilidad, no siendo necesario su calentamiento para mejorar este aspecto. En cambio, la

disolución de los productos en polvo sin solutos o con goma arábica si que hace recomendable aumentar la temperatura hasta 35 °C para favorecer su solubilización. A esta temperatura, todas las muestras superan el 80% de solubilización. Según estos resultados, el valor de este módulo normalizado puede considerarse una herramienta útil para comparar la variación de la capacidad de solubilización de las muestras con el tiempo.

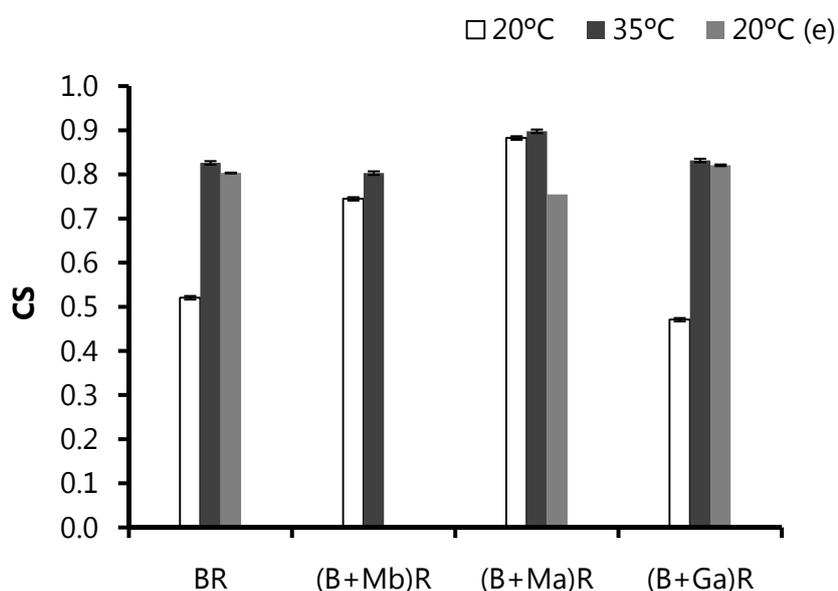


Figura IV.2.26. Capacidad de solubilización de las diferentes muestras a las dos temperaturas estudiadas. BR: borjón liofilizado rehidratado; (B+Mb)R: B con maltodextrina 4-7 DE rehidratado; (B+Ma)R: B con maltodextrina 16-19 DE rehidratado; (B+Ga)R: borjón liofilizado con goma arábica rehidratado; (e): muestra equilibrada a una HR del 68%.

El efecto del contenido de humedad del borjón liofilizado en polvo en su capacidad de disolución a 20 °C se evaluó comparando el comportamiento mostrado por el producto recién liofilizado con el que presentaron muestras equilibradas en ambientes con el 68% de humedad relativa (figura IV.2.26). La humectación del polvo mejora su capacidad de solubilización a 20 °C, aproximándola a la que se obtiene a 35 °C. Este efecto es especialmente notable en las muestras menos solubles, es decir, la que no lleva solutos y la que lleva goma arábica. Esto es lógico, porque el aumento del contenido en agua que se da en estas muestras durante su equilibrado es suficiente como para favorecer los fenómenos de disolución en la muestra, que se inician, por tanto, antes del proceso de reconstitución. En estas muestras resultó llamativo al realizar los ensayos de solubilidad que, en el momento en que cesaba la agitación de la muestra, ocurría una sedimentación de sólidos, distinguiéndose claramente dos fases en la muestra.

b) Comportamiento reológico

En cuanto al estudio del comportamiento reológico, los productos mostraron un carácter tixotrópico y plástico especialmente marcado en las que contienen solutos añadidos, excepto el borjón sin solutos equilibrado a una HR del 68% que se mostró independiente del tiempo. Además, se observó el carácter tixotrópico de las muestras, Las curvas de flujo obtenidas (figuras IV.2.27 a IV.2.29) se ajustaron, en el caso de las muestras

plásticas, al modelo de Herschel-Bulkley (Ec. 28) para determinar el esfuerzo umbral (σ_0), el índice de comportamiento al flujo (n) y el índice de consistencia (K), mostrados en la tabla IV.2.12. Con ellos se pudo calcular la viscosidad aparente en función del gradiente de velocidad (Ec. 29). La definición de valor medio aplicado a la variación de la viscosidad aparente con el gradiente de velocidad (Ec. 30), permite obtener un único valor de viscosidad aparente característico del intervalo de gradiente de velocidad considerado.

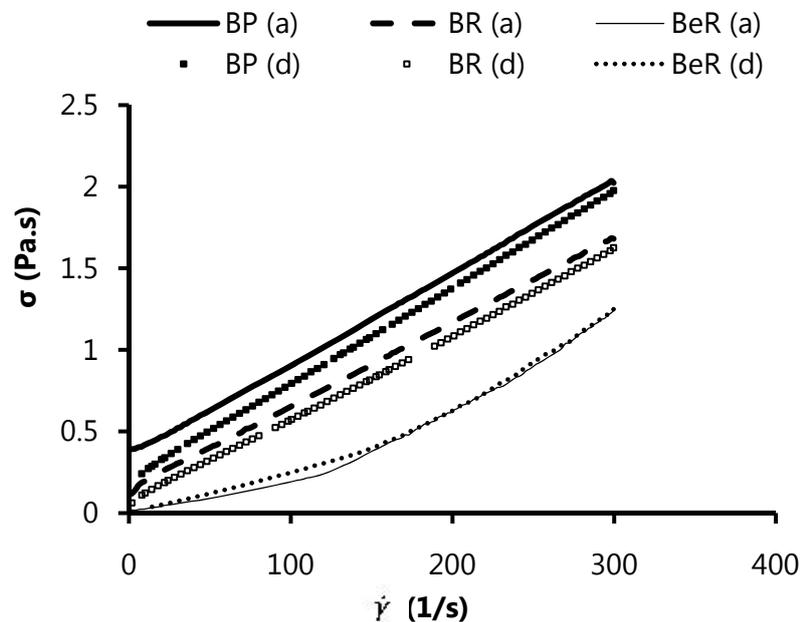


Figura IV.2.27. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de pulpa de borjón y borjón liofilizado sin adición de solutos (a: curva de flujo ascendente y d: curva de flujo descendente). BP: pulpa de borjón; BR: borjón liofilizado rehidratado; BeR: borjón liofilizado equilibrado a una humedad relativa del 68% y rehidratado.

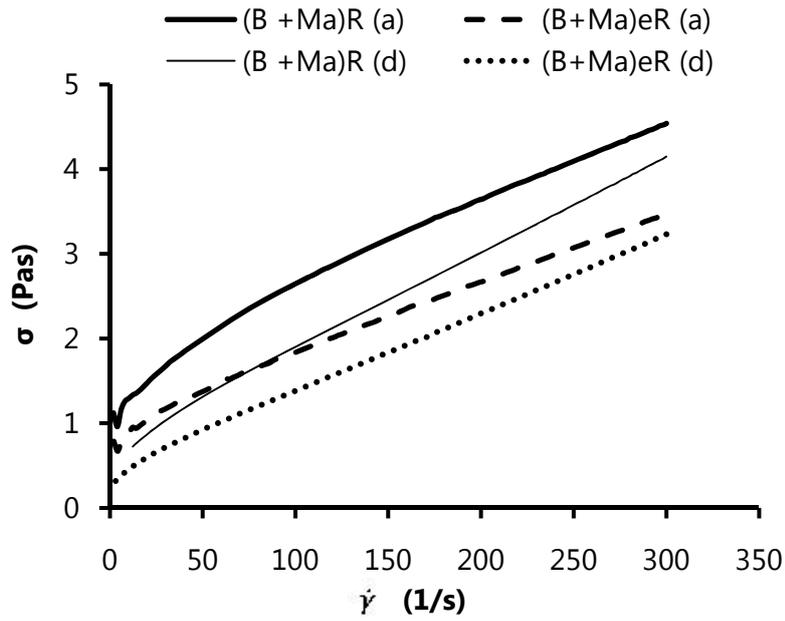


Figura IV.2.28. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón liofilizado con adición de maltodextrina (a: curva de flujo ascendente y d: curva de flujo descendente). (B+Ma)R: borjón liofilizado con maltodextrina liofilizado rehidratado; (B+Ma)eR: borjón liofilizado con maltodextrina equilibrado a una humedad relativa del 68% y rehidratado.

$$\sigma(\dot{\gamma}) = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 28})$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Ec. 29})$$

$$\eta_{ap} = \frac{1}{\dot{\gamma}_{max} - \dot{\gamma}_{min}} \int_{\dot{\gamma}_{min}}^{\dot{\gamma}_{max}} \eta(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad \dot{\gamma} \in [\dot{\gamma}_{min}, \dot{\gamma}_{max}] \quad (\text{Ec. 30})$$

Combinando las ecuaciones 28 a 30, se obtiene la 31, que es la que permite calcular el valor de viscosidad aparente característico para todo el intervalo de gradientes de velocidad estudiado a partir de los parámetros del modelo ajustado. Esta ecuación se aplicó en un intervalo de gradiente de velocidad comprendido entre $\dot{\gamma}_{\min} = 0.5 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_{\max} = 300 \text{ s}^{-1}$.

$$\eta_{ap} = \frac{1}{\dot{\gamma}_{\max} - \dot{\gamma}_{\min}} \left[\sigma_0 \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{\max}}{\dot{\gamma}_{\min}} \right) + \frac{K}{n} (\dot{\gamma}_{\max}^n - \dot{\gamma}_{\min}^n) \right] \quad (\text{Ec. 31})$$

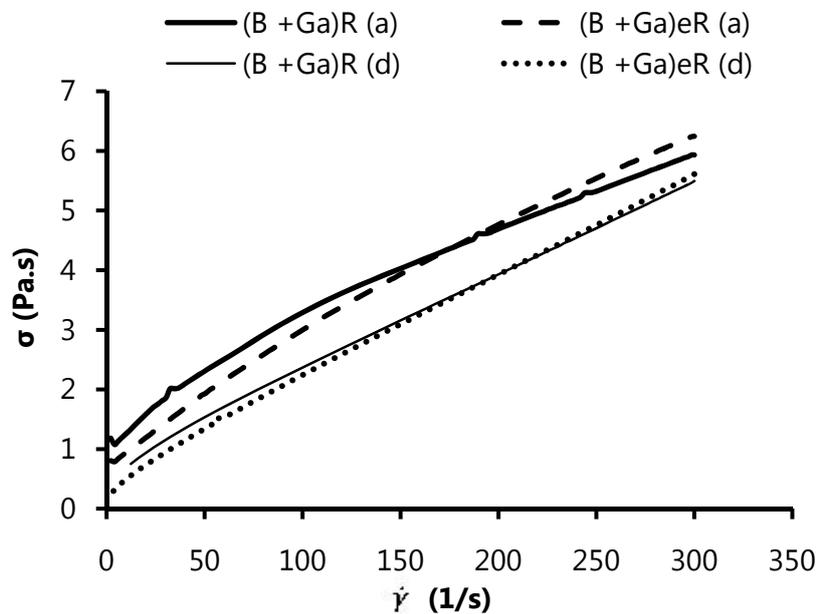


Figura IV.2.29. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón liofilizado con adición de goma arábica. Evolución del esfuerzo en función del gradiente de velocidad para las disoluciones de borjón liofilizado con adición de goma arábica (a: curva de flujo ascendente y d: curva de flujo descendente). (B+Ga)R: borjón liofilizado con goma arábica liofilizado rehidratado; (B+Ga)eR: borjón liofilizado con goma arábica equilibrado a una humedad relativa del 68% y rehidratado.

Tabla IV.2.12. Parámetros reológicos obtenidos para las disoluciones de borjón y borjón liofilizado sin adición de solutos (a: curva de flujo ascendente y d: curva de flujo descendente). BP: pulpa de borjón; BR: borjón liofilizado y rehidratado; BeR: BR equilibrado a una humedad relativa del 68%; (B+Ma)R: BR con maltodextrina; (B+Ma)eR: (B+Ma)R equilibrado a una humedad relativa del 68%; (B+Ga)R: BR con goma arábica y (B+Ga)eR: (B+Ga)R equilibrado a una humedad relativa del 68%

	σ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	η_{ap} (Pa.s)	R ²
BP (a)	0.366±0.00	0.0045±0.0000	1.039±0.00	0.015	0.999
BP (d)	0.205±0.00	0.0050±0.0001	1.005±0.00	0.011	0.995
BR (a)	0.145±0.00	0.005±0.001	1.010±0.00	0.009	0.993
BR (d)	0.080±0.00	0.004±0.001	1.051±0.00	0.007	0.997
BeR(a)		0.00136±0.000	1.14±0.003	0.003	0.994
BeR (d)		0.00140±0.000	1.15±0.003	0.003	0.994
(B+Ma)R (a)	0.894±0.00	0.0816±0.001	0.664±0.00	0.042	0.992
(B+Ma)R (d)	0.608±0.00	0.0187±0.0005	0.917±0.00	0.029	0.996
(B+Ma)eR (a)	0.734±0.00	0.02556±0.000	0.817±0.00	0.030	0.994
(B+Ma)eR	0.369±0.00	0.0134±0.0004	0.937±0.00	0.020	0.993
(B+Ga)R (a)	0.76±0.01	0.118±0.003	0.661±0.00	0.046	0.991
(B+Ga)R (d)	0.55±0.08	0.0274±0.0005	0.910±0.00	0.033	0.998
(B+Ga)eR (a)	0.48±0.01	0.074±0.001	0.764±0.00	0.038	0.997
(B+Ga)eR (d)	0.274±0.00	0.0304±0.005	0.904±0.00	0.027	0.995

En el caso de la muestra sin solutos equilibrada a humedad relativa del 68% se realizó un ajuste al modelo de Ostwald de-Waele (Ec. 32) para determinar el índice de comportamiento al flujo (n) y el índice de consistencia (K). Así mismo, se calculó un valor de viscosidad aparente aplicando la definición del valor medio, según las ecuaciones 30 y 32, para dar un valor representativo de esta variable en todo el intervalo de gradiente de velocidad considerado (Ec. 33).

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{Ec. 32})$$

$$\eta_{ap} = \frac{K}{n} \dot{\gamma}_{max}^{n-1} \quad (\text{Ec. 33})$$

En la tabla IV.2.12 se presentan los valores de los parámetros reológicos obtenidos para cada muestra. Comparando el comportamiento del producto fresco (BP) y los productos rehidratados procedentes de muestras sin solutos recién liofilizado (BR) y equilibrado a actividad del agua 0.680 (figura IV.2.27), puede verse que los productos reconstituidos presentan una notable pérdida de viscosidad, tanto más cuanto mayor es la humedad del polvo de partida. En algunos casos se ha observado que la preparación de la muestra (triturado) para el proceso de secado ocasiona fracturas en las moléculas del producto que dificultan su la adsorción de agua y por tanto una adecuada reconstitución (Moraga et al., 2004). Por otra parte, el nivel de humedad del polvo equilibrado a una HR del 68% debe ser suficiente como para permitir la actividad de determinadas enzimas pectinolíticas.

Por su parte, como era de esperar, la adición de solutos aumenta la viscosidad de los productos reconstituidos, incluso por encima de la de la pulpa fresca. Este efecto es más marcado por parte de la goma arábica que de la maltodextrina. En estos casos, también la mayor humedad del polvo antes de su reconstitución supone una menor viscosidad del producto

reconstituido, si bien este efecto es mucho menos acusado en presencia de goma arábica.

Anteriormente se comentó que, al preparar las disoluciones del producto liofilizado equilibrado a una HR del 68%, se observó la precipitación de una fase. Además, estas muestras resultaron ser menos viscosas que las preparadas con los productos en polvo recién obtenidos. Para tratar de entender este comportamiento, se prepararon disoluciones a partir de borjón en polvo recién liofilizado, equilibrado a una HR del 43% y del 68%, en la misma concentración que la utilizada en el ensayo de solubilidad y de reología y se sometieron a centrifugación. Posteriormente, se compararon con una disolución preparada de igual forma a partir de fruta fresca diluida a la misma concentración. Este procedimiento permitió visualizar la existencia de dos fases en todos los casos. Sin embargo, el precipitado mostró un aspecto muy diferente (figura IV.4.30). En la muestra de pulpa de borjón se observó un sedimento de color pardo y aspecto granuloso y sobre él otro blanquecino cremoso. Cuando la muestra se obtuvo a partir del polvo de borjón recién liofilizado, la fase blanquecina se tornó parda pero siguió manteniendo el aspecto cremoso y disminuyó en espesor.

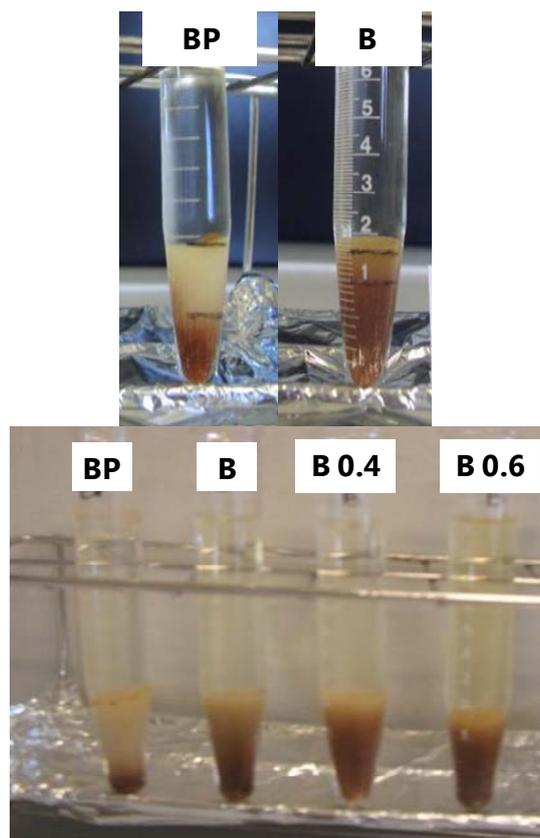


Figura IV.4.30. Aspecto de las disoluciones de borjón centrifugadas. Pulpa de borjón (BP), borjón recién liofilizado (B), borjón liofilizado equilibrado a una humedad relativa del 43% (B 0.4) y del 68% (B 0.6).

Las disoluciones obtenidas con el borjón liofilizado equilibrado a las HR estudiadas mostraron un comportamiento similar al anterior siendo menor la cantidad de la fase menos densa cuanto mayor fue la humedad del polvo. Esto coincide con los resultados de reología obtenidos y podría estar relacionado con el alto contenido en carbohidratos complejos presentes en el borjón (tabla IV.2.1). Durante las etapas previas a la liofilización, estos compuestos podrían haber sufrido algún tipo de transformación física de

- 168 -

manera que al rehidratar imprimen menor viscosidad a la disolución. Esta transformación parece verse favorecida al aumentar la cantidad de agua disponible en el producto en polvo, lo que, en este caso, podría ser consecuencia de algún tipo de actividad enzimática.

IV.3. CARACTERIZACIÓN DE LA FRESA

IV.3.1. Caracterización del producto fresco

A nivel mundial, la fresa es uno de los productos frutícolas más apetecidos, no sólo por su sabor sino también por sus diversos atributos nutricionales. Existen suficientes fuentes de información acerca de la composición de la fresa (Contreras et al., 2005, El-Beltagy et al., 2007; Moraga et al., 2006b; Roussos et al., 2009, entre otros). Teniendo en cuenta que componentes como las proteínas, grasas y cenizas son sustancias que aportan en menor medida a la composición de las frutas, en este apartado se tuvieron en cuenta, para su caracterización, de igual forma que para el borjón, sólo los componentes de importancia involucrados en los fenómenos de sorción y algunos compuestos bioactivos con capacidad antioxidante.

Desde el punto de vista terapéutico es importante el contenido en componentes bioactivos, destacándose entre éstos, una gran variedad de

compuestos fenólicos y elevada capacidad antioxidante. Variados estudios soportan el poder curativo de estos compuestos presentes en la fresa (Pajk, et al., 2006; Mudnic et al., 2009; Tulipani et al., 2009; O'Mahony, 2010) y su uso terapéutico ha sido aplicado en la disminución del riesgo de eventos cardiovasculares, en la mejora de la función endotelial vascular y en la disminución de la trombosis (Beattie et al., 2005; Restrepo et al., 2009). Por otra parte, algunos experimentos han demostrado la actividad anticancerígena de extractos de fresas, así como el bloqueo de la formación y la proliferación de tumores. Roussos et al. (2009), en estudios preliminares con animales, también sugieren que las dietas ricas en fresas pueden tener el potencial para proporcionar beneficios para el envejecimiento cerebral.

La tabla IV.3.1 presenta los datos composicionales y las propiedades fisicoquímicas analizadas en el lote de fresa empleado para este estudio. La alta actividad del agua de la fruta (0.982 ± 0.01) se relaciona con su alto contenido en humedad (90.7 ± 0.1 g agua/100 g de producto fresco), que fue similar a la encontrada por otros autores para la misma fruta (Hammami y René, 1997; Moraga et al., 2006b) y superior a la presente en otras frutas como el borjón (tabla IV.2.1). El bajo valor de *pH* (3.71 ± 0.01) fue cercano a lo señalado por otros autores para la misma variedad de fresa y similar al *pH* ácido de frutas como la naranja o el pomelo, aunque superior al encontrado en borjón (tabla IV.2.1). También se obtuvieron valores similares en la acidez de las muestras, expresada como el contenido de ácido cítrico, por ser el ácido orgánico mayoritario en la fresa (Ayala-Zavala et al., 2004; Moraga et al., 2006b; Topuz et al., 2005; Moraga et al., 2011).

Tabla IV.3.1. Composición y propiedades fisicoquímicas de la fresa.

Componentes mayoritarios (g/100 g)	
Agua	90.7 ± 0.1
Hidratos de carbono	
Azúcares	7.3 ± 0.3
Glucosa	3.2 ± 0.3
Fructosa	3.5 ± 0.2
Sacarosa	0.6 ± 0.1
Fibra dietética total	2.2 ± 0.5
Pectinas	0.8 ± 0.3
Compuestos bioactivos (mg/100g)	
Ácido ascórbico	38.5 ± 0.7
Fenoles totales	215.4 ± 0.6
Actividad antioxidante (%DPPH)	82 ± 2
Propiedades fisicoquímicas	
°Brix (g sólidos solubles / 100 g fase líquida)	9.3 ± 1.0
Actividad del agua	0.982 ± 0.001
Acidez valorable (g ác. cítrico/100g)	1.1 ± 0.4
pH	3.71 ± 0.01

El contenido en sólidos solubles (9.3 ± 1.0) presentes en esta fruta se asocia con una mayor proporción de azúcares sencillos (7.3 ± 0.3 entre glucosa, fructosa y sacarosa) que de otros hidratos de carbono con estructuras más complejas, como gomas o fibras, a diferencia de los resultados obtenidos en la pulpa de borjón (tabla IV.2.1). Otros componentes que contribuyen al contenido en sólidos solubles de la fruta,

relacionado con el valor de °Brix, son los presentes en la fracción soluble de la fibra dietética total (tabla IV.3.1).

En este estudio, los compuestos bioactivos con actividad antioxidante se encontraron en el intervalo de lo publicado por otros autores. Klopotek et al. (2005) obtuvieron contenidos de vitamina C entre 37 y 69 mg/100 g en diferentes zumos de fresa, siendo la concentración de ácido ascórbico del lote de fresas analizados en este estudio 38.5 mg/100 g. La cantidad de compuestos fenólicos presentes en la fruta (0.215 g/100 g) se encontró dentro del intervalo de los obtenidos en diferentes variedades de fresa, que fueron desde 0.173 hasta 0.318 mg/100 g (Da Silva Pinto et al., 2008), siendo superior al presente en naranja (0.154 ± 0.10 g/100 g) (Gorinstein et al., 2001).

IV.3.2. Relaciones temperatura de transición de fases – humedad – actividad del agua en fresa liofilizada en polvo

En este apartado se exponen los resultados de las isotermas de sorción de fresa liofilizada en polvo sin y con adición de solutos (maltodextrina 16-19 DE y goma arábica). Como se describe en el apartado III.4.1 de materiales y métodos, se construyeron las isotermas de sorción en un intervalo de actividades del agua entre 0.110 y 0.755 y se realizó un ajuste de los datos experimentales al modelo de GAB. Para estas mismas muestras se recogen las correspondientes temperaturas de transición vítrea y el

resultado del ajuste de su variación con la humedad al modelo de Gordon y Taylor. Con esta información se evaluó el efecto de la adición de solutos en las variables críticas relacionadas con la estabilidad de los productos liofilizados.

Las muestras recién liofilizadas presentaron una humedad de 9.5, 5.5 y 5.0 g agua/100 g producto para F, F+Ma y F+Ga, respectivamente. Estos valores reflejan la alta higroscopicidad de la fresa liofilizada. En este sentido, la adición de solutos permitió obtener una muestra liofilizada con menor cantidad de agua. Una vez equilibradas en las diferentes cámaras de HR controlada se representaron los datos de sorción obtenidos para cada una de las muestras figura IV.3.1. En comparación con el borjón liofilizado sin la adición de solutos (figura IV.2.4), los valores de humedad en el equilibrio fueron mayores en la fresa liofilizada obtenida también sin la adición de solutos, para todo el intervalo de a_w estudiado, confirmando el mayor carácter higroscópico del producto en polvo obtenido con esta fruta. En esta figura se puede observar el efecto de los solutos en la adsorción de agua, los cuales, como era de esperar, provocaron un descenso en la higroscopicidad de la muestras, siendo éste más acusado que en el caso del borjón, como consecuencia de las diferencias composicionales de ambas frutas.

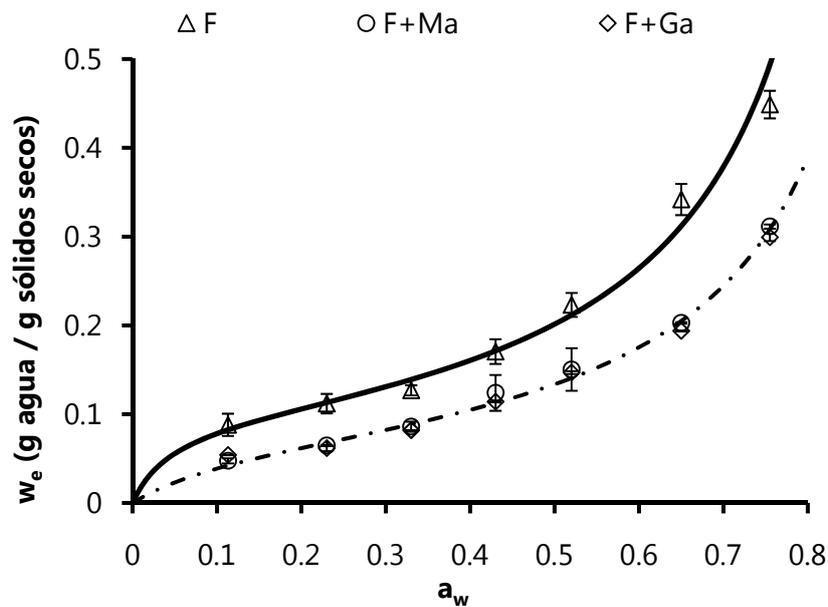


Figura IV.3.1. Isothermas de sorción a 20°C de la fresa liofilizada en polvo sin y con adición de solutos. Puntos experimentales y predicción del modelo de GAB (línea continua: muestra F; línea discontinua: ajuste conjunto de las tres muestras con solutos). F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina DE 16-19; F+Ga: F con goma arábica.

La tabla IV.3.2 presenta los parámetros del modelo de GAB obtenidos en las diferentes muestras analizadas. De acuerdo con los valores del contenido de humedad de la monocapa (w_0), es fácilmente apreciable el efecto de los solutos en el producto. De hecho, los valores más bajos correspondieron a las muestras con solutos, coincidiendo con los resultados obtenidos en el borjón.

Tabla IV.3.2. Parámetros obtenidos de los ajustes de los datos experimentales a los modelos de GAB y Gordon y Taylor. Valores críticos de contenido en humedad (CWC) y actividad del agua (CWA) de fresa liofilizada asociados a la transición vítrea de las muestras a 20 °C. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica; F+solutos: valores conjuntos para las tres muestras con solutos.

Muestra	GAB				Gordon y Taylor			CWC**	CWA
	K	C	w _o *	R ²	T _{gs}	k	R ²		
F	1.06	20.51	0.098	0.902	67.79	4.07	0.961	0.070	0.093
F+Ma	1.02	8.39	0.075	0.866	76.06	5.04	0.977	0.067	0.241
F+Ga	1.05	13.69	0.065	0.851	100.65	5.84	0.981	0.082	0.331
F+solutos	1.04	10.55	0.069	0.836					

(*) g agua/g sólidos secos; (**) g agua/g muestra

De acuerdo con la clasificación de Brunauer, las isothermas obtenidas para la fresa liofilizada, independientemente del tipo de muestra, presentaron una evolución de tipo II. En todos los experimentos realizados, se obtuvieron valores del parámetro C superiores a 2, lo que indica la presencia de un punto de inflexión situado a valores de a_w de 0.233 ($w_e=0.111$ g agua/g s.s.) y 0.244 ($w_e=0.070$ g agua/g s.s.) para las muestras sin y con solutos, respectivamente. El valor del punto de inflexión se obtuvo igualando a cero la derivada segunda del modelo de GAB ajustado. Como era de esperar, los valores de w_e en el punto de inflexión son similares a w_o . Otros autores también han encontrado valores de C mayores que 2 para frutos ricos en azúcares (Moraga et al., 2004, 2006b; Silva et al., 2006; Goula et al., 2008; Syamaladev et al., 2009; Tonon et al., 2009; Yan et al., 2008).

La prueba estadística realizada (Ec. 16) para comparar los ajustes individuales de los puntos experimentales de sorción de cada muestra al modelo de GAB con el ajuste conjunto de los datos de las tres muestras reveló diferencias significativas entre estos ajustes (tabla IV.3.3). Al comparar los ajustes individuales con los obtenidos para las muestras agrupadas por pares, se observó que la presencia de solutos, sin diferencias significativas entre ellos, disminuyó la higroscopicidad de las muestras (tabla IV.3.3). Estos resultados coinciden con los obtenidos para el borojó liofilizado así como con lo descrito por Tonon et al. (2009) al observar diferencias mínimas entre los fenómenos de sorción en pulpa de açai atomizada con adición de goma arábica y maltodextrina. En este sentido, cualquiera de los dos solutos podría emplearse para reducir la capacidad de adsorción de agua en la muestra liofilizada.

Tabla IV.3.3. Cálculos realizados para la comparación estadística de los ajustes de los datos experimentales de sorción y T_g-x_w al modelo de GAB y Gordon y Taylor, respectivamente. Las cruces indican las muestras comparadas en cada caso. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica.

	GAB				Gordon y Taylor			
	F	F+Ma	F+Ga	F+Ma+Ga	F	F+Ma	F+Ga	F+Ma+Ga
F	x				x			
F+Ma	x	x			x	x		
F+Ga	x		x		x		x	
SCRG	7.81	4.95	6.48	0.59	1617.93	849.36	865.68	1059.33
SCRi	0.60	0.39	0.34	0.47	927.93	660.06	660.25	535.54
GLRG	18	11	11	11	40	26	26	26
DGLR	6	3	3	3	4	2	2	2
SGLR	12	8	8	8	36	24	24	24
<i>E</i>	24.11	31.18	48.16	0.69	6.79	3.44	3.73	11.74
F (99%)	4.82*	7.59*	7.59*	7.59 ^(ns)	4.02*	5.61 ^(ns)	5.61 ^(ns)	5.61*

(*): diferencias significativas; (^{ns}) no diferencias significativas

Como se ha comentado anteriormente, el análisis conjunto del efecto del agua con relación a la adsorción y al estado físico del producto permite controlar de una mejor manera los parámetros de estabilidad de sus componentes en un ambiente determinado. Principalmente, el contenido en sólidos solubles de la fresa está representado por hidratos de carbono de bajo peso molecular, los cuales contribuyen a la obtención de una matriz amorfa en el producto deshidratado, haciendo de éste un sistema altamente higroscópico y de baja T_g . De acuerdo con los termogramas obtenidos por DSC y considerando el punto medio de la transición, la T_g de las muestras abarcó un intervalo de temperaturas entre -63 a 50 °C, dependiendo del tipo de muestra y el contenido en humedad de las mismas en equilibrio con los diferentes ambientes de HR entre 11% y 75%. A ninguno de los niveles de humedad alcanzados, se observaron endotermos relacionados con la fusión de cristales de hielo, indicando la ausencia de agua congelada en las muestras equilibradas a las actividades del agua más altas.

Como era de esperar, en todas las muestras se evidenció el esperado descenso de la T_g con el aumento de la humedad (figura IV.3.2). Los parámetros del modelo de Gordon y Taylor ajustado a los datos T_g-x_w de cada muestra se recogen en la tabla IV.3.2. Los valores de T_g de los sólidos anhidros obtenidos sugieren una mayor estabilidad de las muestras con solutos, con valores más altos en este parámetro, especialmente en el producto con adición de goma arábiga. Esto estaría relacionado con el mayor peso molecular promedio de los solutos de la muestra en estos

casos, lo que ha sido descrito por otros autores (Telis y Sobral, 2001; Silva et al., 2006; Sablani et al., 2008; Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

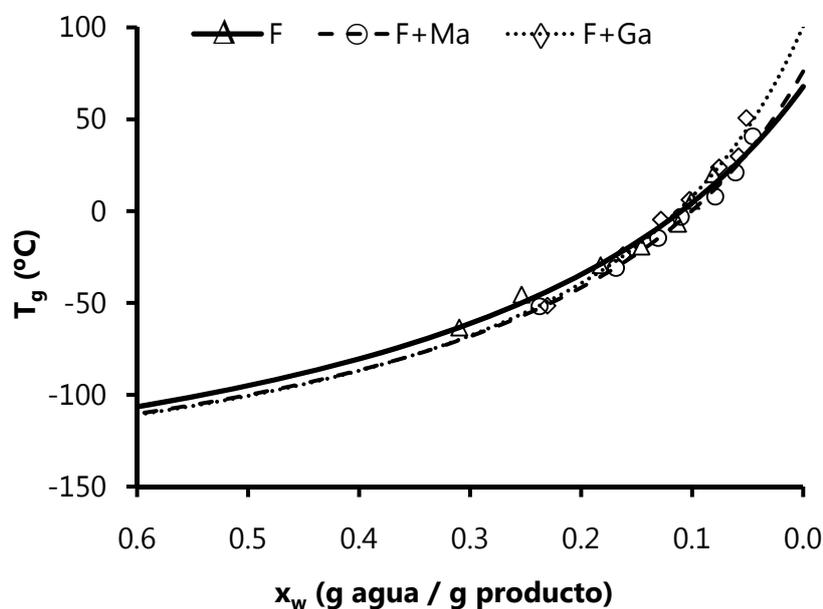


Figura IV.3.2. Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad de las muestras de fresa liofilizadas. Puntos experimentales y predicciones del modelo de Gordon y Taylor. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica.

El análisis estadístico realizado (tabla IV.3.3) reveló diferencias significativas ($\alpha < 0.01$) en la relación T_g - x_w obtenida para las tres muestras. Sin embargo, no se vio un efecto claro en función del soluto añadido, lo que sí queda patente al representar los datos de T_g en función del nivel de a_w , como ha sido descrito por otros autores (Telis y Martínez-Navarrete, 2009). La representación combinadas de los datos T_g - a_w - x_w y las curvas

predichas por los modelos de GAB y Gordon y Taylor (figura IV.3.3), permitieron determinar los valores críticos en contenido de humedad y actividad del agua que determinan la transición vítrea en cada una de las muestras a 20°C (tabla IV.3.2).

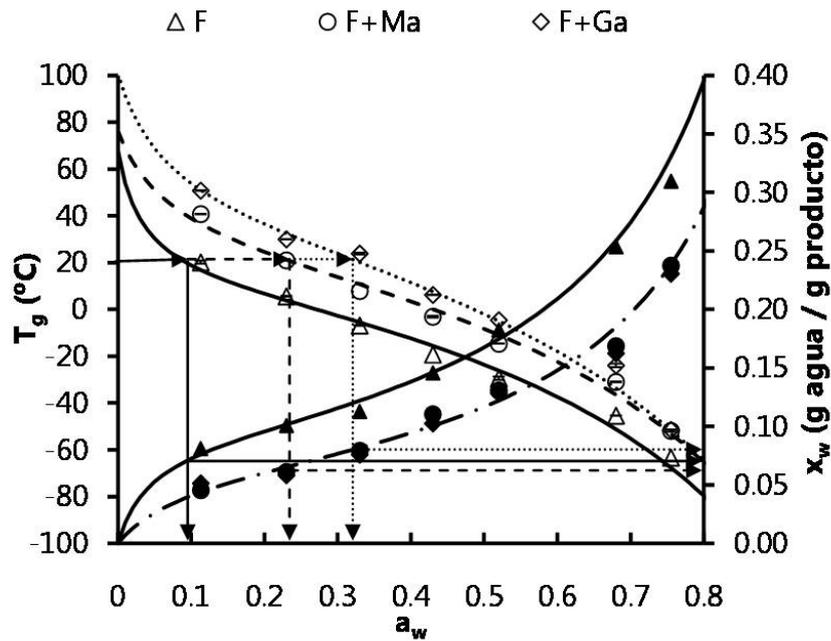


Figura IV.3.3. Relación temperatura de transición vítrea (T_g) – actividad del agua (a_w) (símbolos huecos) y contenido en humedad (x_w) – actividad del agua (a_w) (símbolos rellenos). Puntos experimentales y predicciones de los modelos de GAB y Gordon y Taylor. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad del agua a 20 °C.

Al comparar los resultados obtenidos puede verse claramente un mayor efecto en estas variables con la adición de goma arábica, la cual permite aumentar el CWC desde 7 a 8.2 g agua/100 g producto y la CWA de 0.093 a 0.331. Con la adición de maltodextrina no se consiguió aumentar el CWC, aunque sí permitió desplazar la CWA hasta un valor de 0.241. Como puede observarse, estos valores son bastante inferiores a los encontrados para el borjón tanto atomizado como liofilizado, de manera que, en este caso, incluso la muestra con goma arábica requeriría de un envasado con materiales de baja permeabilidad al vapor de agua para asegurar la estabilidad del polvo durante su almacenamiento a temperatura ambiente, sin problemas asociados al estado gomoso de la matriz amorfa del producto.

IV.3.3. Cambios en las propiedades físicas de la fresa liofilizada en función de la humedad

a) Análisis de las propiedades mecánicas y del color con relación al tipo de aditivo y el nivel de humectación

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del borjón liofilizado, la fresa en polvo liofilizada sin solutos, con maltodextrina de alta dextrosa equivalente y con goma arábica se almacenó, a 20 °C, en ambientes con diferente humedad relativa. Una vez alcanzado el equilibrio termodinámico

en estas muestras, se llevaron a cabo los análisis de propiedades mecánicas y color.

Propiedades mecánicas de la fresa liofilizada

En el caso de la fresa, el ensayo de compresión propuesto no pudo realizarse en todas las muestras. Este producto mostró una mayor susceptibilidad al colapso, de manera que a actividades del agua por encima de 0.52 la muestra se presentó totalmente licuada. En esta forma, el resultado del ensayo ya no era una compactación de la muestra sino una retro-extrusión, obteniéndose una información no comparable al resto de muestras.

Las figuras IV.3.4 y IV.3.5 presentan la evolución de la fuerza máxima por gramo de muestra analizada en las muestras con $a_w \leq 0.52$ con relación a a_w y ΔT (diferencia entre la temperatura a la que se hizo el ensayo mecánico, 20 °C, y T_g), respectivamente. En este caso, en la muestra sin solutos, no se llegó a observar tan claramente el comportamiento sigmoideal descrito para el borjón. Esto se debe a que, por una parte, todas estas muestras estaban gomosas en el momento del análisis y, por otra, como se ha comentado, las muestras más humectadas no se pudieron analizar. Para las muestras con solutos se ajustó la función de Boltzmann de forma individual y conjunta. La comparación estadística de ambos ajustes, utilizando de nuevo el estadístico E y la F de Snedecor, no mostró

diferencias significativas ($E=5 < F_{(4,2;\alpha:0.01)} = 99.2$). Dado que la muestra sin solutos presenta un comportamiento intermedio entre las otras dos, se asumió que tampoco había diferencias significativas con esta muestra y se procedió al ajuste conjunto de las tres series de datos. La figura IV.3.5 muestra el modelo predicho. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el borjón, se observa como la caída brusca del parámetro mecánico, coherente con el desarrollo de los fenómenos de apelmazamiento, ocurre a actividades del agua menores en la fresa, confirmándose la mayor inestabilidad de esta fruta en polvo que del borjón. Por otra parte, también puede observarse como la caída del parámetro mecánico se produce estando las muestras aún en estado vítreo, si se considera la temperatura del punto medio de la transición vítreo como T_g .

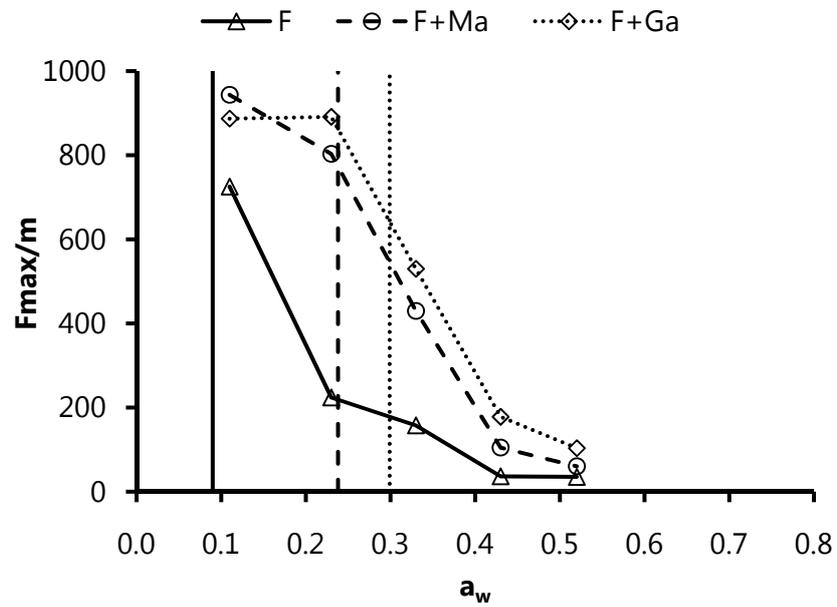


Figura IV.3.4. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras en función de la actividad del agua. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica. Las líneas muestran la actividad del agua crítica en cada muestra calculada a partir de la T_g evaluada en el punto medio de la transición.

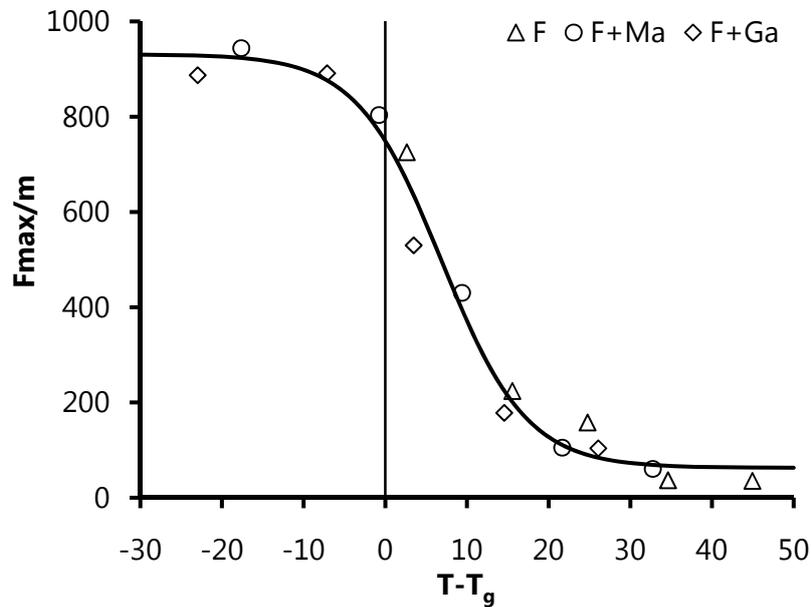
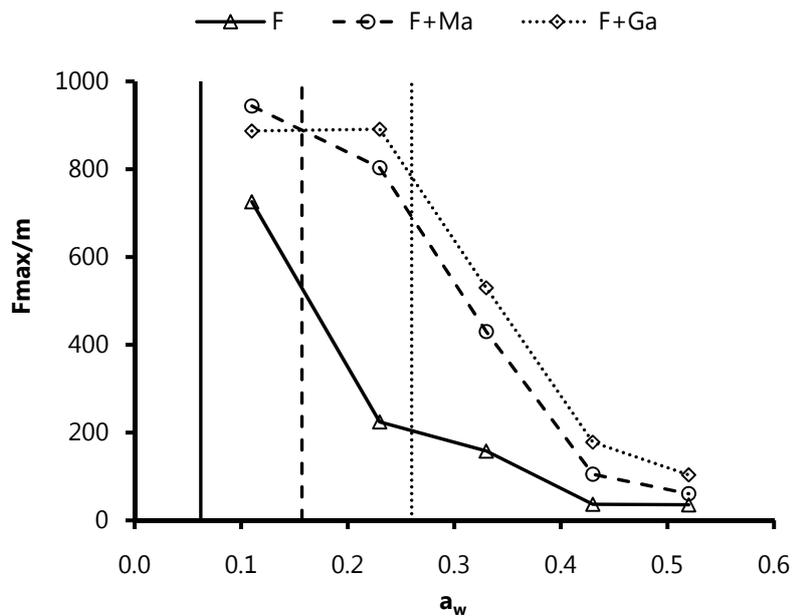


Figura IV.3.5. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica. La línea indica la separación entre el estado vítreo y gomoso determinada a partir de la T_g evaluada en el punto medio de la transición.

Para la fresa, se analizó la temperatura de inicio de la transición y se relacionó con el parámetro mecánico (figuras IV.3.6 y IV.3.7). Igual que para la T_g evaluada en el punto medio, no hubo diferencias estadísticamente significativas en la función de Boltzmann obtenida a partir de las muestras con solutos por separado y de forma conjunta ($E=3.85 < F_{(4,12;\alpha:0.01)} = 5.41$). La figura IV.3.7 muestra el modelo predicho asumiendo el comportamiento descrito por las tres muestras juntas, dada la tendencia intermedia que de

nuevo presentó la fresa sin solutos. Como puede observarse, en este caso, la caída de F_{max}/m se aproxima más al punto de cambio vítreo-gomoso de las muestras, lo que confirmaría el hecho de que nada más iniciada la transición se empiezan a detectar los cambios mecánicos en la muestra.



FiguraIV.3.6. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras en función de la actividad del agua. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica. Las líneas muestran la actividad del agua crítica en cada muestra calculada a partir de la T_g evaluada en el punto de inicio de la transición.

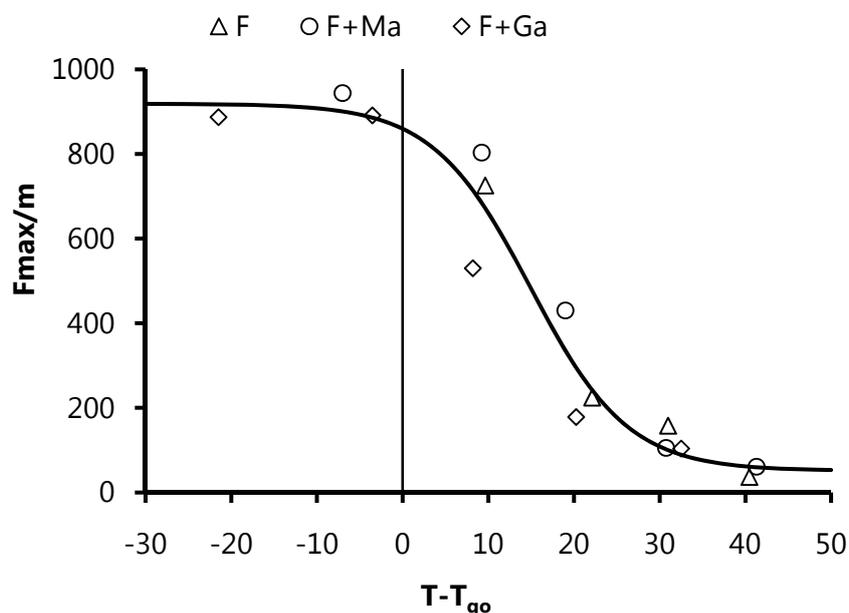


Figura IV.3.7. Evolución del parámetro mecánico F_{max}/m evaluado en las muestras en función de la diferencia entre la temperatura a la que se realizó el ensayo mecánico (20 °C) y la temperatura de transición vítrea de las muestras evaluada en el punto de inicio de la transición (T_{go}). F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina de alta DE; F+Ga: F con goma arábica. La línea indica la separación entre el estado vítreo y gomoso determinada a partir de la T_{go} .

Cambios en el color

En la tabla IV.3.4 se muestra los valores de L^* , a^* y b^* de las muestras recién liofilizadas. La adición de solutos modificó significativamente el valor de las tres coordenadas, siendo más acusado el efecto de la maltodextrina, de igual forma que se observó en el borjón. Ambos solutos provocaron una

disminución significativa de las coordenadas cromáticas a^* y b^* , de manera que tanto el ángulo de tono como el croma se vieron significativamente disminuidos, en relación con el desarrollo de un tono más rojizo en las muestras. Además, tanto la maltodextrina como la goma arábiga aumentaron significativamente la claridad de la muestra (aumento de L^*). El cambio global de color (Ec. 15) causado por la maltodextrina en la fresa liofilizada fue de 13 unidades, mientras que por la goma fue de 11 unidades. Estos cambios en la fresa fueron de mayor magnitud que en el borjón.

Tabla IV.3.4. Valores de las coordenadas $L^*a^*b^*$ medidos en las muestras recién liofilizadas (F: fresa sin solutos; F+Ma: fresa con maltodextrina DE 16-19; F+Ga: fresa con goma arábiga).

	F	F+Ma	F+Ga
L^*	39.3 ± 0.2^c	49.4 ± 0.3^a	47.8 ± 0.3^b
a^*	45.2 ± 0.2^a	39.4 ± 0.2^c	41.0 ± 0.3^b
b^*	21.6 ± 0.2^a	15.1 ± 0.2^c	16.8 ± 0.3^b
C_{ab}^*	50.1 ± 0.3^a	42.2 ± 0.3^c	44.3 ± 0.4^b
h_{ab}^*	25.6 ± 0.2^a	20.9 ± 0.2^c	22.2 ± 0.2^b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($\alpha < 0.05$)

En cuanto a la evolución del color de las muestras de fresa liofilizada por efecto de la humedad (figura IV.3.8), el ANOVA multifactor realizado ($\alpha=0.05$) mostró un efecto significativo del tipo de aditivo, de la actividad del agua y de su interacción. En promedio, la luminosidad fue mayor en las muestras con goma arábiga, seguidas de las de maltodextrina y, con valores más bajos, la fresa sin solutos.

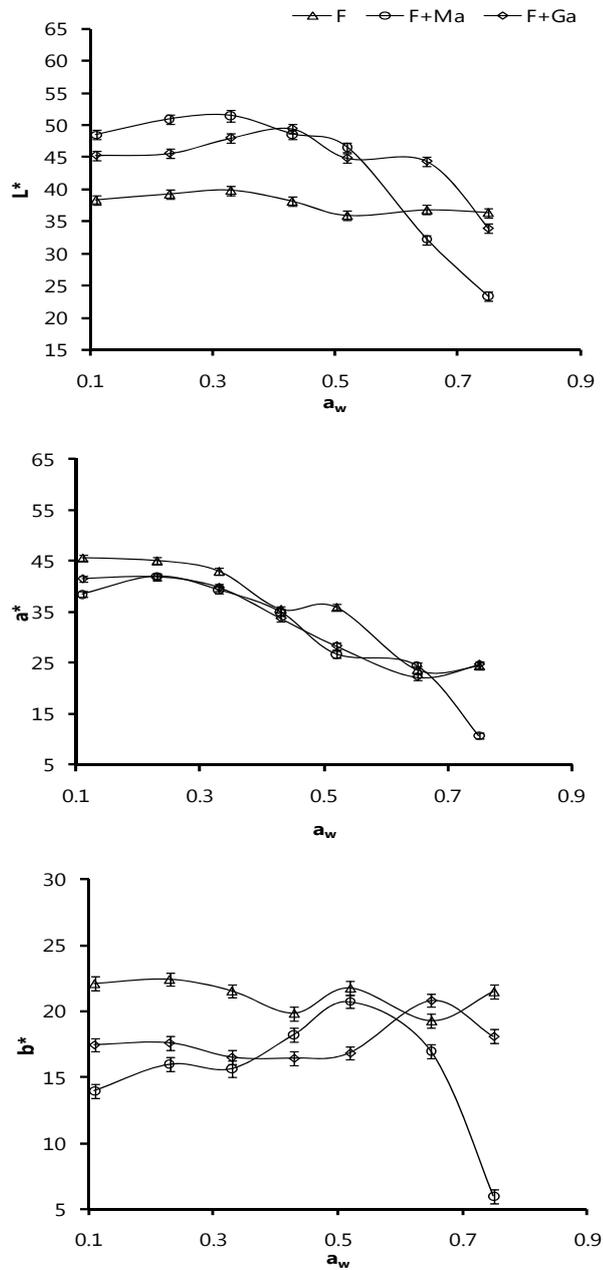


Figura IV.3.8. Evolución de las coordenadas L^* , a^* y b^* de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica.

Como en el borjón, la coordenada L^* se mantuvo estable hasta una actividad del agua de 0.43, disminuyendo a a_w mayores, especialmente en las muestras con solutos y, sobre todo, las que llevan maltodextrina. De hecho, a a_w inferiores a 0.43, las muestras con maltodextrina fueron las más luminosas, mientras que por encima de 0.52 fueron sensiblemente más oscuras. La coordenada a^* disminuyó por efecto de los solutos, especialmente de la maltodextrina, y con la actividad del agua. Este descenso fue significativo a partir de $a_w=0.33$ y de manera mucho más acusada para la muestra con maltodextrina a la actividad del agua más alta. También como en el caso del borjón, b^* fue la menos afectada por el nivel de humectación. En general se observa un ligero aumento significativo de esta coordenada a actividades del agua entre 0.52 y 0.68 para después disminuir otra vez de forma especial en la muestra con maltodextrina. Los valores más bajos de esta coordenada fueron los de las muestras con solutos, sobre todo la de maltodextrina. En promedio, las coordenadas de color de la muestra sin solutos fueron las que menos cambiaron al aumentar la a_w , presentando valores significativamente menores de L^* y mayores de a^* y b^* .

Los cambios de las coordenadas CIEL*a*b* comentados para la fresa supusieron una evolución del tono y del croma (figura IV.3.9). A partir de una actividad del agua de 0.33, las muestras pierden tonalidad roja, volviéndose más anaranjadas. Este cambio es mayor cuanto mayor es la humedad de las muestras, excepto para las muestras con solutos y de mayor humedad en las que el ángulo de tono vuelve a disminuir. En

promedio, los menores valores de ángulo de tono y de croma los presentó la fresa con maltodextrina y los mayores la fresa sin solutos.

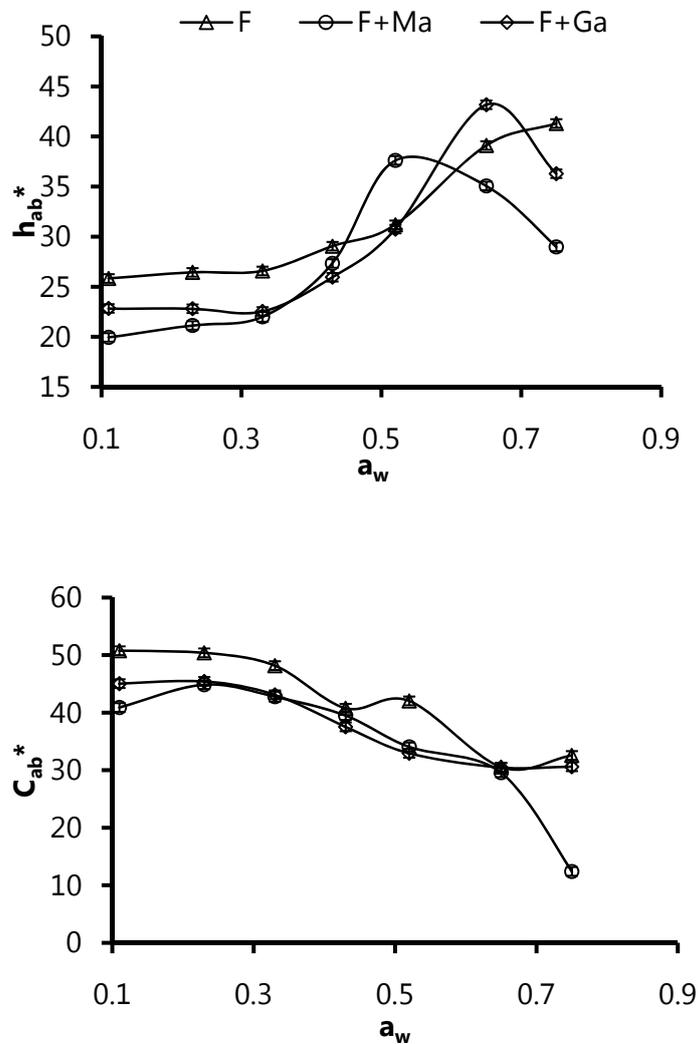


Figura IV.3.9. Evolución del tono y del croma de las muestras liofilizadas en función de la actividad del agua. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica.

En cuanto al cambio de color global entre las muestras recién liofilizadas y una vez equilibradas en cada uno de los diferentes ambientes (figura IV.3.10), cabe comentar que incluso a la actividad del agua más baja ya se observó un cambio de color de la fresa perceptible ($\Delta E > 3$). En este sentido, la fresa también mostró un color más inestable que el borjón. A partir de ahí, el color sigue cambiando de forma significativa cuando la HR de almacenamiento fue superior al 33%, valor, al igual que en el borjón, del orden de cien veces la CWA de la muestra con solutos pero muy superior al de la fresa sin solutos. De nuevo queda patente el hecho de que las reacciones de pardeamiento propias de estos productos, requieren la presencia de una cantidad de agua superior a CWC y, por tanto, el cambio en las propiedades mecánicas puede considerarse como el factor limitante de la pérdida de calidad de estos productos. En promedio, la magnitud del cambio de color fue significativamente mayor en las muestras con maltodextrina, sin que se encontrara un efecto significativo de la presencia de goma arábica en el cambio de color. No obstante, el efecto de la maltodextrina se debe al comportamiento mostrado a $a_w = 0.75$. Por tanto, puede asumirse que a las actividades del agua que permitirían la comercialización del producto en polvo, las muestras con solutos no muestran mayor cambio de color que las que no lo llevan. Incluso la de goma arábica sería la que presentaría menor cambio.

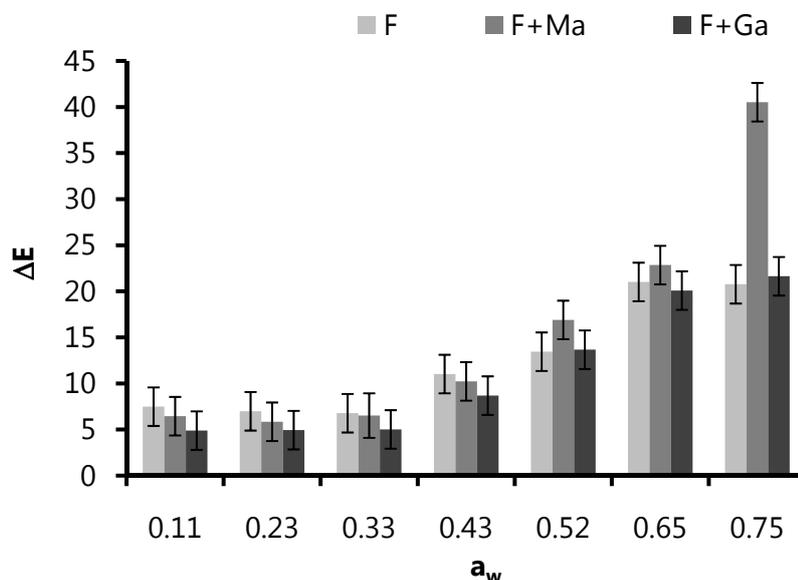


Figura IV.3.10. Diferencia global de color calculada para las muestras equilibradas a las diferentes humedades relativas con relación a las muestras recién liofilizadas. F: fresa liofilizada; F+Ma: F con maltodextrina 16-19 DE; F+Ga: F con goma arábica.

IV.3.4. Efecto de la temperatura en la solubilidad de la fresa liofilizada en polvo

Las fresas utilizadas para este estudio presentaron 0.938 g de agua/g de producto y 0.063 g de sólidos solubles/g de disolución, lo que supone 0.0631 g de sólidos solubles/g de muestra (Ec. 4), siendo despreciable la cantidad de sólidos insolubles de esta fruta. En este apartado se muestra el resultado del estudio de la evolución de la fracción de sólidos solubles y los

sólidos totales del producto liofilizado sin y con solutos al ser reconstituido a dos temperaturas, 20 y 35 °C. El análisis de los datos experimentales se llevó a cabo de la misma manera que en el borojó liofilizado.

La figura IV.3.11 muestra, para cada una de las disoluciones preparadas y a las dos temperaturas estudiadas, los valores de x_{st} y la evolución de x_{ss} con el tiempo. Como puede observarse, la fracción soluble del producto aumenta con el tiempo y, como era de esperar, el aumento de la temperatura favorece el aumento en la concentración del material disuelto.

En la figura IV.3.12 se ha representado la capacidad de solubilización de cada muestra (x_{ss}/x_{st}) en función del tiempo y en la figura IV.3.13 el valor de CS (Ec. 26) de cada muestra. La capacidad de solubilización de estas muestras fue mayor que la del borojó, siendo en todos los casos superior al 90%. A 20 °C la mayor capacidad de solubilización la mostró la muestra F+Ma seguida de la F y F+Ga, confirmándose de nuevo la menor solubilidad de la goma arábica frente a la maltodextrina a temperatura ambiente. El aumento de la temperatura hasta 35 °C prácticamente no mejoró la solubilización de la muestra con goma arábica y ligeramente la de la maltodextrina, mejorándose más la de la muestra sin solutos que alcanza el 100%.

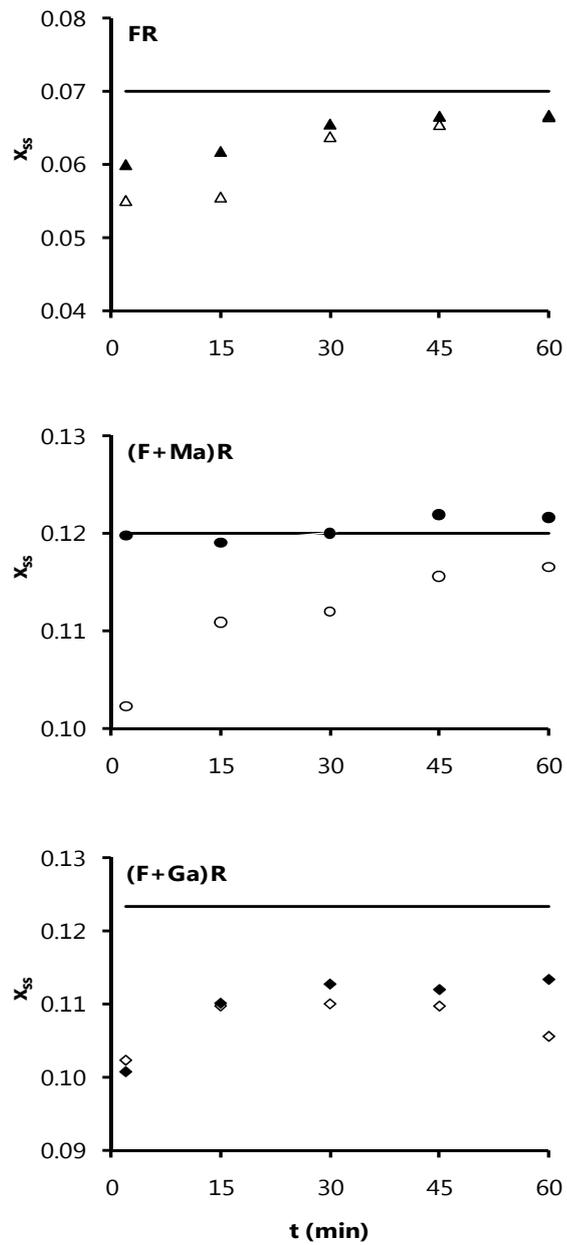


Figura IV.3.11. Valor de la fracción másica de sólidos totales de cada disolución (línea) y evolución de los sólidos solubles (x_{ss}) con el tiempo a 20 °C (símbolos huecos) y 35 °C (símbolos rellenos). FR: fresa liofilizada y rehidratada; (F+Ma)R: FR con maltodextrina 16-19 DE; (F+Ga)R: FR con goma arábica.

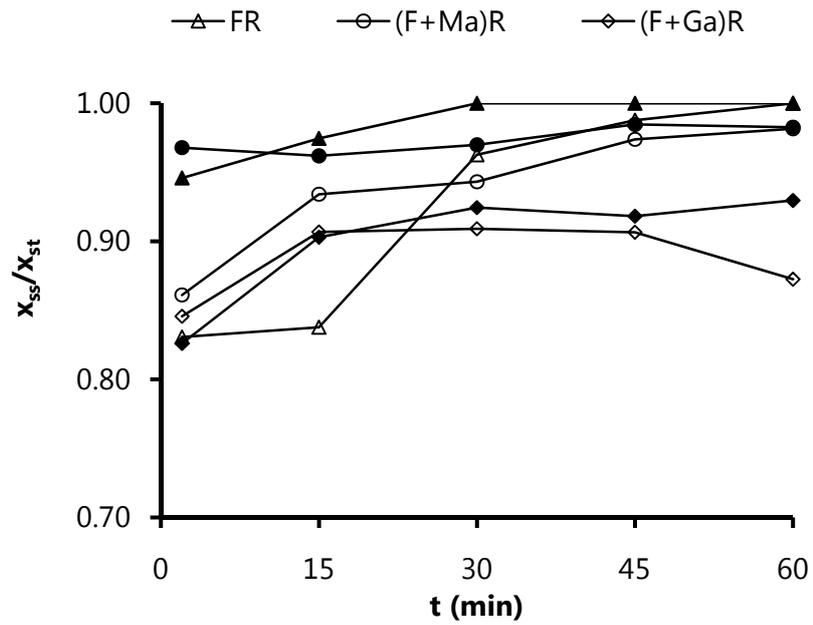


Figura IV.3.12. Capacidad de solubilización de cada muestra en función del tiempo y la temperatura (símbolos huecos 20 °C y símbolos rellenos 35 °C). FR: fresa liofilizada y rehidratada; (F+Ma)R: FR con maltodextrina 16-19 DE; (F+Ga)R: FR con goma arábica

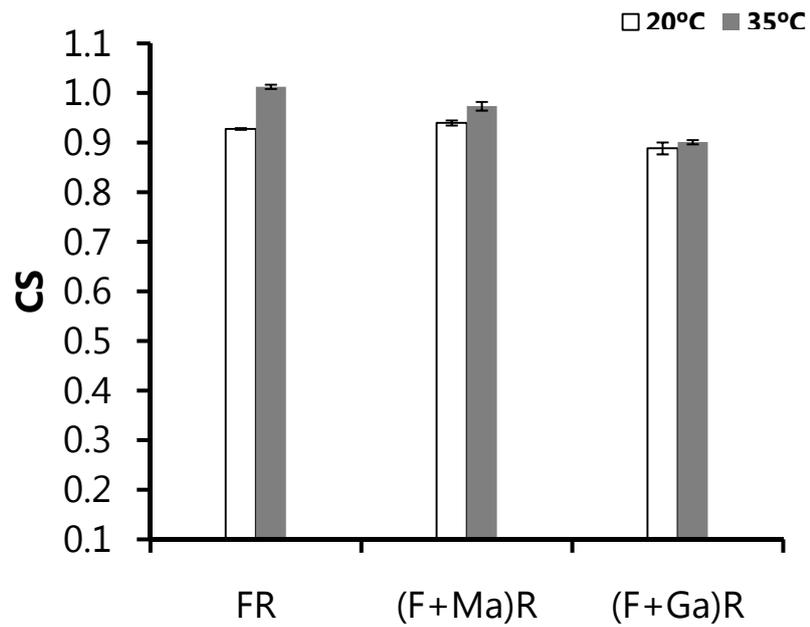


Figura IV.3.13. Capacidad de solubilización de las diferentes muestras a las dos temperaturas estudiadas. FR: fresa liofilizada y rehidratada; (F+Ma)R: FR con maltodextrina 16-19 DE; (F+Ga)R: FR con goma arábica

CONCLUSIONES

1. La goma arábica y la maltodextrina de baja dextrosa equivalente muestran menor carácter higroscópico que la maltodextrina de alta dextrosa equivalente. Además tienen una temperatura de transición vítrea más alta, especialmente la goma arábica.
2. En los productos comerciales de borjón atomizado, la presencia de maltodextrina de alta DE no afectó ni a las características de sorción ni a la temperatura de transición vítrea. Esto podría estar relacionado con el alto contenido en hidratos de carbono complejos de esta fruta, que disminuiría el carácter higroscópico y aumentaría la T_g de este producto comparado con el de otras frutas. Esto supondría la necesidad de añadir mayor cantidad de maltodextrina para notar su efecto. En este sentido, se pone de manifiesto la necesidad de conocer la composición de cada producto para optimizar su formulación con aditivos de cara a su atomización.
3. La adición de maltodextrina de alta y baja DE y de goma arábica a la pulpa de borjón (1.56 kg de aditivo/kg de sólidos solubles de la

pulpa) supuso una disminución del carácter higroscópico de las muestras liofilizadas y un aumento de su T_g , sin diferencias significativas entre los solutos. Así, mientras que el borjón liofilizado sin solutos requiere necesariamente de su envasado con materiales de baja permeabilidad al vapor de agua para asegurar su estado vítreo a 20 °C, la adición de cualquiera de los solutos estudiados, a la cantidad añadida, permite que se mantenga vítreo a humedades relativas inferiores al 52.7 %.

4. La atomización, en comparación con la liofilización, permite obtener productos con una estructura superficial menos porosa y más homogénea, que puede relacionarse con una menor capacidad para adsorber agua en un determinado ambiente, aumentando así su estabilidad con el almacenamiento a una determinada humedad relativa. No obstante, para el mismo contenido en agua, ésta se encuentra más retenida en el producto liofilizado, que sería, en ese caso, el más estable.
5. En el caso de la fresa, la adición tanto de maltodextrina de alta DE y como de goma arábiga a la pulpa de fresa (1 kg de aditivo/kg de sólidos solubles de la pulpa) provocó también un descenso en la higroscopicidad de la muestras, siendo éste más acusado que en el caso del borjón, como consecuencia de las diferencias composicionales de ambas frutas. Sin embargo, desde el punto de

vista del aumento en la actividad del agua crítica, la goma arábica se mostró más eficaz.

6. La fresa liofilizada es mucho más higroscópica que el borjón liofilizado, lo que está asociado a su menor contenido en sólidos. Además sus valores críticos de humedad y actividad del agua son menores. Esto la convierte en un producto mucho más inestable para su almacenamiento, de manera que, incluso cuando se le añaden los solutos estudiados a razón de 1 kg de aditivo/kg de sólidos solubles de la pulpa, es necesario su envasado con materiales de baja permeabilidad al vapor de agua para asegurar su estado vítreo a temperatura ambiente y evitar cambios en sus propiedades mecánicas relacionadas con el apelmazamiento del polvo.

7. El ensayo de compresión realizado permite detectar cambios en las muestras relacionados con el colapso de la misma. El estado vítreo se refleja, al comprimir la muestra, en la obtención de curvas fuerza-distancia marcadas por la presencia de múltiples picos de fractura, asociados a la presencia de un polvo "suelto". Cuando se inician los fenómenos de apelmazamiento, los picos desaparecen y el valor de fuerza máxima alcanzada en el ensayo disminuye, tanto más cuanto mayor es la humedad de la muestra. La maltodextrina parece disminuir la cinética de apelmazamiento.

8. Los cambios mecánicos que ocurren en las muestras por efecto de su humectación se hacen patentes desde el mismo momento en que se inicia la transición vítrea en la muestra. El comportamiento mecánico de las muestras no parece verse afectado por la presencia de los solutos considerados. Sin embargo, por el mayor efecto mostrado por la goma arábica en el aumento de CWA, éste sería el soluto recomendado.

9. Los solutos potencian la claridad y el desarrollo de una tonalidad más amarillenta en el borjón y más rojiza en la fresa, especialmente la maltodextrina. La humectación de estos productos en polvo conlleva su oscurecimiento y el desarrollo de tonos más naranjas y más puros. Sin embargo, estos cambios de color son poco perceptibles por debajo del punto crítico. A estos niveles de humedad, la goma arábica parece prevenir las reacciones de pardeamiento. El color de la fresa se afecta más que el del borjón tanto por la adición de solutos como por la humectación.

10. Desde un punto de vista práctico, como los cambios mecánicos relacionados con el colapso de los productos de fruta en polvo estudiados ocurren a contenidos de humedad menores que los necesarios para el desarrollo del pardeamiento perceptible en el producto, lo primero podría proponerse como parámetro físico de control del producto desde el punto de vista de su estabilidad. A su vez, como dichos cambios mecánicos ocurren cuando se inicia la

transición vítrea en el producto, asegurando el estado vítreo del mismo aseguramos su estabilidad.

11. Las maltodextrinas, especialmente la de alta DE, mejoran la solubilización del borjón liofilizado en polvo a temperatura ambiente (20 °C), sin que su calentamiento a 35 °C mejore este aspecto. En cambio, la disolución de los productos en polvo sin solutos o con goma arábiga sí que hace recomendable aumentar la temperatura hasta 35 °C para favorecer su solubilización. En el caso de la fresa, el efecto de la temperatura es menos marcado, pero la goma arábiga siendo el soluto que confiere menor solubilidad a la muestra.

12. Los productos de borjón liofilizado en polvo reconstituidos presentan una notable pérdida de viscosidad, tanto más cuanto mayor es la humedad del polvo de partida. La adición de solutos aumenta dicha viscosidad, especialmente la goma arábiga, por lo que su presencia sería recomendable desde este punto de vista.

Recomendaciones

En base a todo lo anterior, puede concluirse que el parámetro que define la pérdida de calidad de los productos de fruta estudiados por efecto de su humectación es el cambio en sus propiedades mecánicas, relacionado con el inicio de los fenómenos de apelmazamiento. Estos cambios ocurren en las muestras desde el momento que se inicia la transición vítrea y ocurren antes de los cambios de color que pueden asociarse al pardemiento de las muestras. Desde este punto de vista, los bajos valores de CWC y CWA de las muestras sin solutos, hace recomendable la incorporación de solutos de alto peso molecular. De los diferentes solutos considerado en este estudio, la goma arábica sería el recomendado para este fin. Por una parte se muestra más eficaz en el aumento de la T_g y parecen prevenir del pardeamiento. Además es el soluto que imprime mayor viscosidad al producto reconstituido, lo que permite acercar más su comportamiento reológico al de la pulpa de fruta fresca. Por otra parte, aunque las muestras con goma arábica se muestran menos solubles que las que llevan maltodextrina, este aspecto se puede mejorar aumentando la temperatura de reconstitución a 35 °C.

Bibliografía

A

- Acevedo, N. C.**, Schebor, C. and Buera, P. 2008a. Non-enzymatic browning kinetics analysed through water–solids interactions and water mobility in dehydrated potato. *Food Chemistry*, 108 (3), 900-906
- Acevedo, N.C.**, Briones, V., Buera, P. and Aguilera, J.M. 2008b. Microstructure affects the rate of chemical, physical and color changes during storage of dried apple discs. *Journal of Food Engineering*, 85 (2), 222-231
- Adhikari, B.**, Howes, T., Bhandari, B.R. and Truong, V. (2001). Stickiness in foods: mechanisms and test methods- a review. *International Journal of Food Properties*. 4: 1-33.
- Adhikari, B.**, Howes, T., Bhandari, B. R. and Troung, V. 2004. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying: experiments and modeling. *Journal of Food Engineering*, 62 (1),53-68
- Aguilera, J.M.**, del Valle, J.M. and Karel, M. 1995. Caking phenomena in amorphous food powders. *Trends in Food Science and Technology*, 6, 149 – 155
- Ahmed, J.**, Shivhare, U. S. and Raghavan, G. S. V. 2000. Rheological characteristics and kinetics of colour degradation of green chilli puree. *Journal of Food Engineering*, 44 (4), 239-244
- Ahmed, J.**, and Ramaswany, H.S. 2006. Physico-chemical properties of commercial date pastes (*Phoenix dactylifera*), *Journal of Food Engineering*, 76(3), 348-352
- Allen, T.** 1997. Particle size measurement. *Chapman and Hall, London*.
- AOAC.** 1990. Official Methods of Analysis. (15th ed.). Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemists

- Arango, A.G. J.** y Quijano, T.J. 1986. Estudio de los frutos de Boroja Patinoi (CUAT).IN: *Revista Latinoamericana de Química*. 17(3-4), 167 – 169
- Aranzales, J.A.** 1995. El Borojó. Laboratorio de Bioquímica, Universidad del Valle. 1-9
- Avaltroni, F.**, Bouquernd, P.E. and Normand, V. 2004. Maltodextrin molecular weigth distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 58(3), 323-334
- Ayala, A.**, Walter, D., Martínez-Monzó, J., Fito, P. y Chiralt, A. 2002. Transiciones de fas en función del contenido de humedad en mango var. Kent (Manguífera indica, I.) En Fito, P., Mulet, A., Chiralt, A. y Andrés, A. (eds.), *III Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos y I Congreso Español de Ingeniería de Alimentos. Libro de Resúmenes*. (ISBN 84-9705-005-3)
- Ayala-Zavala, J. F.**, Shiow, Y., Wang, C., Wang, Y. and Gonzalez-Aguilar, G. A. 2004. Effect of storage temperatures on antioxidant capacity and aroma compounds in strawberry fruit. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 37 (7), 687-695
- Ayranci, E.**, Ayranci, G. and Dogantan, Z. 1990. Moistura sorption isotherms of dried apricot, fig and raising at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55(6) 1591-1593; 1625
- B**
- Bai, Y.**, Rahman, M.S., Perera, C.O., Smith, B. and Melton, L.D. 2001. State diagram of Apple slices: glass transition and freezing curves. *Food Research International*, 34, 89-95
- Barbosa-Canovas, G.**, Ortega-Rivas, E., Juliano, P., and Yan, H. 2005. Food powders: physical properties, processing and functionality. *Kluwer Academic/Plenum Publisher New York, N.Y.* 372.
- Bellows, R.J.**, and King, C.J. 1972. Freeze-drying of aqueous solutions : maximun allowable operating temperature. *Cryobiology*, 9 (6) 559-561
- BeMiller, J.N.** and Whistler, R.L. 1996. Carbohydrates. In : *Fennema, O.R.* (ed.), *Food Chemistry. Third ed. Marcel Dekker, New York*.
- Beattie, J.**; Crozier, A. and Duthie, G. 2005. Potential health benefi of berries. *Current Nutrition and Food Science*. 1, 71–86
- Beristain., C.I.**, Azura, E. and Vernon-Carter, E.J. 2002. Effect of water activity on the stability to oxidation of pray dried ancapsulated orange

peel oil using mesquite gum as wall material. *Journal of Food Science*, 67(1), 206-211

- Bhandari, B.R.**, Senoussi, A., Dumoulin, E.D. and Lebert, A. 1993. Spray drying of concentrated fruit juices. *Drying Technology*, 11(5), 1081-1092.
- Bhandari, B.R.** Datta, N., Crooks, R., Howes T., and Rigby, S. 1997. A semi-empirical approach to optimise the quantity of drying aids required to spray dry the sugar-rich foods. *Drying Technology*, 15 (10), 2509-2525
- Bhandari, B.R.** and Howes, T. 1999. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, 40, 71-79
- Bhandari B. R.** 2001. Glass transition in relation to stickiness during spray drying. *Food Technology International*, 7, 64-68
- Bodarta, M.**, de Peñaranda, R., Deneyerc, A. and Flamant, G. 2008. Photometry and colorimetry characterisation of materials in daylighting evaluation tools. *Building and Environment*, 43, 2046–2058.
- Boonyai, P.**, Bhandari, B. and Howes, Tony. 2004. Stickiness measurement techniques for food powders: a review. *Powder Technology*, 145, 34– 46
- Brennan, J.G.**, Herrera, J., and Jowitt, R. 1971. A study of some of the factors affecting the spray-drying of concentrated orange juice on a laboratory scale. *Journal of Food Technology*, 6, 295-307
- Brunauer, S.**, Deming, L.S., Deming, W.E. and Teller, E. 1940. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732
- Busin, L.**, Buisson, P., and Bimbenet, J.J. 1996. Notion de transition vitreuse appliqué au sechage par pulverisation de solutions glucidiques. *Sciences des Aliments*, 16 (5), 443-459

C

- Canelo, J.A.** 2004. Borojó, Energía natural In: Boletín Alimentación Sana. [URL:www.alimentacion-sana.com.ar](http://www.alimentacion-sana.com.ar)
- Chantaro, P.**, Sakamon, D., and Naphaporn, C. 2008. Production of antioxidant high dietary fiber powder from carrot peels. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 1987-1994
- Chirife, J.**, and Iglesias, H. A. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part I. A review. *Journal of Food Technology*, 13(3), 159-174
- Chronakis, IA.** 1999. On the molecular characteristics, compositional properties, and structural-functional mechanisms of maltodextrins: a review. *Food Science*, (38): 599–637

- Colin-Henrion, M.**, Mehinagic, E., Renard, C.M.G.C., Richomme, P., and Jourjon, F. 2009. From apple to applesauce: Processing effects on dietary fibres and cell wall polysaccharides. *Food Chemistry* 117(2), 254-260.
- Collares, F.P.**, Finzer, J. R. D., and Kieckbusch, T. G. 2004. Glass transition control of the detachment of food pastes dried over glass plates. *Journal of Food Engineering* 61, 262 – 267. citado por Silva, M.A., Saboral, P.J.A. and Kieckbusch, T.G. 2006. Satate diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition, *Journal of Food Engineering* 77, 426 – 432
- Contreras, C.**, Martín, M.E., Martínez-Navarrete, N. and Chiralt, A. 2005. Effect of vacuum impregnation and microwave application on structural changes which occurred during air-drying of apple. *LWT. Food Science and Technology*, 38, 471–477
- Contreras, C.**, Martin-Esparza, M.E., Martinez-Navarrete, N. and 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 Technolog*, 224(4), 499-504
- Crisosto C. H.**, and Crisosto, G. M. 2008. Relationship between ripe soluble solids concentration (RSSC) and consumer acceptance of high and low acid melting flesh peach and nectarine (*Prunus persica* (L.) Batsch) cultivars . *Postharvest Biology and Technology*, 38, 239-246

D

- Darias, M. J.**, Martin, G.F., Pomar, G.M., Hontoria, F.M. y Díaz, D.E. 2002. Potencial enológico de clones de variedades de uva tradicionalmente cultivadas en Tenerife (España) Influencia de la Virosis de la Vid. *Revista Alimentaria*, 339, 85 - 88
- Da Silva-Pinto, M.**, Lajola, F. M. and Genovese, M. I. 2008. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria ananassa* Duch.). *Food Chemistry*, 107, 1629–1635
- Davenel, A.**, Schuck, P. and Marchal, P. 1997. A NMR relaxometry method for determining the reconstitutability and the water-holding capacity of proteinrich milk powders. *Milchwissenschaft-Milk Science International*, 52(1), 35–39.
- Davenel., A P.** Schuck, F. Mariette, G. and Brulé, NMR. 2002. Relaxometry as a non-invasive tool to characterize milk powders. *Lait*, 82 465–473

Davies, J.A., Dollimore, D., Sass, K., Sims, B. 1984. The flocculation of quartz powder in guar gum solutions and the effects of surface-treatment. *Surface Technology*, 21 (3), 273-281

Descamps, N., Palzer, S. and Zuercher, U. 2008. The amorphous state of spray-dried maltodextrin: sub-sub- T_g enthalpy relaxation and impact of temperature and water annealing *Carbohydrate Research*, 113(2), 665–671

Djioua, T., Charlesa, F., Lopez-Lauria, F., Filgueirasb, H., Coudreta, A., Murillo, F. Jrc, Ducamp-Collind, M-N. and Sallanona, H. 2009. Improving the storage of minimally processed mangoes (*Mangifera indica* L.) by hot water treatments *Postharvest Biology and Technology*, 52, 221-226

E

Eichner, K., and Karel, M. 1972. The influence of water content and water activity on the sugar-amino browning reaction in systems under various conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20, 218-223

El-Beltagy, G.R., Gamea, A.H. and Amer E. 2007. Solar drying characteristics of strawberry. *Journal of Food Engineering*, 78, 456–464

Elmonsef, A.M.O. and Ross, Y.H. 2007. Water sorption and time dependent crystallization behavior of freeze-dried lactose-salt mixtures. *LWT - Food Science and Technology*, 40(3), 520-528

Encyclopedia Britanica. 2010. Strawberry. In *Encyclopædia Britannica*. Retrieved October 14, 2010, from *Encyclopædia Britannica Online*: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/568585/strawberry>

Ennis, M.P., O'Sullivan, M.M. and D.M. Mulvihill. 1998. The hydration behaviour of rennet caseins in calcium chelating salt solution as determined using a rheological approach, *Food Hydrocolloids* (12) 451–457

Ersus, S., and Yurdagel, U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus carota* L.) by spray drier. *Journal of Food Engineering*, 80 (3), 805-812

F

Fabra, M.J., Talens, P., Moraga, G., and Martinez-Navarrete, N. 2009. Sorption isotherms and state diagrams of grapefruit as tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, 93, 52-58

Farahnaky, A., Ansari, S. and Majzoobi, M. 2009. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. *Journal of Food Engineering*, 93 (4), 468-473,

- Fritzpatrick, J.J.**, Hodnett, M., Twomey, M., Cerqueira, P.S.M., O'Flynn, J. and Ross Y.H., 2007. Glass transition and the flowability and caking of powders containing amorphous lactose. *Powder Technology*, 178, 119-128
- Foster, K.D.**, Bronlund, J.E. and Paterson, A.H.J. 2006. Glass transition related cohesion of amorphous sugar powders. *Journal of Food Engineering*, 77, 997-1006
- Freudig, B.**, Hoge Kamp, S. and Schubert, H. 1999. Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. *Chemical Engineering Processing*, 38, 525-532.
- Fuentes-Alventosa J.M.**, Rodríguez-Gutiérrez, G. S., Jaramillo-Carmona, J.A., Espejo-Calvo, R., Rodríguez-Arcos, J., Fernández-Bolaños, R., Guillén-Bejarano, A. and Jiménez-Araujo. 2009. Effect of extraction method on chemical composition and functional characteristics of high dietary fibre powders obtained from asparagus by-products. *Food Chemistry*. 113(2), 665-671

G

- Gabas, A.L.**, Telis-Romero, J. and Menegalli, F.C. 1999. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology* 17 (4-5), 961-974
- Gabas A.L.**, Telis V.R.N., Sobral P.J.A. and Telis-Romero J. 2007. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering* 82, 246-252
- Gaiani, C.**, Banon, S., Scher, J., Scuck, P. and Hardy, J. 2005. Use of a turbidity sensor to characterize micellar casein powder rehydration: influence of some technological effects. *Journal of Dairy Science*, 88, 2700-2706
- Gaiani, C.** 2006. Etude des mécanismes de réhydratation des poudres laitières: influence de la structure et de la composition des poudres, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Garrote, R.L.**, Silva, E.R., Roa, R. D. and Bertone, R. A. 2008. Kinetic parameters of surface color degradation of canned fresh green peas sterilized in a rotary retort. *LWT. Food Science and Technology*, (41)408-413
- Giraldo, G.**, Vasques, R., Martin-Esparza, ME., and Chiralt, A. 2006. Rehydration kinetics and solid lixiviation of candied mango fruit as

affected by sucrose concentration. *Journal of Food Engineering*, 77, 825-834

Gordon, M., and Taylor, J.S. 1952. Ideal copolymers and the 2nd-order transitions of synthetic rubbers .1. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*. 2(9), 493-500

Gorinstein, S., Martín-Belloso, O. Park, Y-S., Haruenkit, R., Lojek, A., Milan C, Caspi, A., Libman, I. and Trakhtenberg, S. 2001. Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits. *Food Chemistry*, 74, 309–315.

Goula, A. M., Karapantsios, T. D. and Adamopoulos, K. G. 2005. Stability of Lycopene during spray-drying of tomato pulp. *LWT, Food Science and Technology*, 38 (5), 479-487

Goula, A. M., Karapantsios, T. D., Achilias, D. S. and Adamopoulos, K. G. 2008. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85, (1), 73-83

Greenspan, L., 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 81, 89. Spiess, W.E.L., Wolf, W.R., 1983. The results of the COST 90 Project on water activity.

H

Haque, Md.K. and Ross, Y. H. 2006. Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose/protein ixtures. *Innovative Food Science and Emergin Technologies*. 7 (1-2), 62-73

Hammami, C., and Rene, F. 1997. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. *Journal of Food Engineering*, 32 (2) 133-154

I

Igual, M., García-Martínez, E., Camacho, M.M., Martínez-Navarrete, N.2010. Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chemistry*, 118, 291–299

J

Jaya, S. and Das, H. 2004. Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties. *Journal of Food Engineering*. 63(2), 125–134

Jaya, S., Das, H. and Mani, S., 2006. Optimization of maltodextrin and tricalcium phosphate for producing vacuum dried mango powder. *International Journal of Food Properties*, 9 (1), 13 - 24

Jayasundera, M., B. Adhikari, R. Adhikari and P. Aldred. 2011. The effect of protein types and low molecular weight surfactants on spray drying of sugar-rich foods. *Food Hydrocolloids*, 5 (3), 459-469

Jittra, S., Ningsanond, S. and Steve W.C. 2009. Extraction and physicochemical characterisation of polysaccharide gum from Yanang (*Tiliacora triandra*) leaves. *Food Chemistry*, 114, 1301-1307

K

Karatas, S. and Esin, A. 1990. A laboratory scraped surface drying chamber for spray-drying of tomato paste. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, 23(4), 354-357

Kenyon, MM. 1995. Modified. starch, maltodextrin, and corn syrup solids as wall materials for food encapsulation. *Encapsulation Control Release of Food Ingredients*, 7, 43-50

Klimczak, I., I., Malecka, M., Szlachta, M. and Gliszczynska-Swiglo, A. 2007. Effect of storage on the content of polyphenols, vitamin C and the antioxidant activity of orange juices. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 313-322

Kouassi, K. and Roos YH. 2000. Glass transition and water effects on sucrose inversion by invertase in a lactose-sucrose system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (6), 2461-2466

Kravtchenko, T.P., Renoir, J., Parker, A. and Brigand, G. 1999. A novel method for determining the dissolution kinetics of hydrocolloid powders. *Food Hydrocolloids*, 13 (3), 219-225

Kumar, P. and Mishra, H. N. 2004. Mango soy fortified set yoghurt: effect of stabilizer addition on physicochemical, sensory and textural properties, *Food Chemistry*, 87 (4), 501-507

L

Labuza, T.P. 1968. Sorption phenomena in foods. *Journal of Food Technology*, 22(3), 15-24.

Labuza, T.P., and Saltmarch, M. 1981. Kinetics of browning and protein quality loss in whey powders during steady state and nonsteady state storage conditions. *Journal of Food science*, 41(1), 92-96

Larrea, MA., Chang, Y.K. and Bustos, F.M. 2005. Effect of some operational extrusion parameters on the constituents of orange pulp. *Food Chemistry* 89 (2), 301-308

Lecumberri, E., Mateos, R., Izquierdo-Pulido, M., Perez, P., Goya, L. and Bravo, L. 2007. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and

- physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (Theobroma cacao L.). *Food Chemistry*, 104(3), 948–954
- Levine, H.** and Slade, L. 1988. Principles of "cryostabilization" technology from structure/ property relationships of carbohydrate/water systems: a review. *Cryo-Letters*, 9,21-63
- Levine, H.**, and Slade, L. 1986. A polymer physicochemical approach to the study of comercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymers*. 6(3), 213-244
- Lim, Y. Y.**, Lim, T.T. and Tee, J.J. 2007. Antioxidant properties of several tropical fruits: A comparative study. *Food Chemistry*, 103, 1003-1008
- Lim, L.T.**, Tang, J. and He, J. 1995. Moisture sorption characteristics of freeze dried blueberries. *Journal of Food science*, 60(4), 810-814
- Liu, Y.**, Bhandari, B. and Zhou, W. 2006. Glass transition and enthalpy relaxation of amorphous food saccharides: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5701–5717
- Loncin, M.**, Jacqmain, D. and Tutundji, A. 1965. Influence de leau sur les reactions de maillard. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l' Academie des Sciences*, 260 (11), 3208-3214
- López, H. O. D.**, Cernada, M. A., Fernández, C. R., Torres, A. L. y Sanabria, G. M. L. 2006. Influencia del uso de aditivos sobre el rendimiento del proceso de secado por aspersion de extracto acuoso de Calendula officinalis L. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 11(1), 1-8.

M

- Marchal, L. M.**, Beeftink, H. H. and Tramper, J. 1999. Towards a rational design of commercial maltodextrins. *Trends in Food Science and Technology*, 10(11), 345–355
- Marques, L.G.**, Prado, M.M. and Freire, J.T. 2009. Rehydration characteristics of freeze-dried tropical fruits. *LWT Food Science and Technology*, 42, 1232,1237
- Martínez-Monzó, J.**, 1998. Cambios físico-químicos en manzana "Granny Smith" asociados a la impregnación a vacío. Aplicaciones en Congelación. *Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia*.
- Martínez-Navarrete, N.** Andrés, A.M., Chiralt, A. y Fito, P. 1998. Termodinámica y cinética de sistemas alimento-entorno. *Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV_98.4034*.
- Meda, L.** and Ratti, C. 2005. Rehydration of freeze-dried strawberries at varyin temperatures. *Journal of Food Process and Engineering*, 28,233-246

- Mejía, M.** 1984. Borojío. Fruta Ecuatorial Colombiana. *Colombia Amazónica*, 1 (2), 89-106
- Miao, S.** and Roos, Y.H. 2006. Isothermal study of nonenzimatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried systems at different relative vapor pressure environments. *Innovative Food Science and Engineering Technologies*, 7, 182-194
- Minouni, A.,** Hilton C. Deeth, A., Whittaker, K., Gidley, M. J. and Bhandari. B. R. 2009. Rehydration process of milk protein concentrate powder monitored by static light scattering. *Food Hydrocolloids*, 23, 1958-1965
- Moßhammer, M.R.,** Stintzing, F. and Reinhold, C. 2006. Evaluation of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7, 275–287
- Moraga, G.,** Martínez-Navarrete, N. and Chiralt, A. 2004. Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering* 62 (4), 315–321
- Moraga, G.,** Martinez-Navarret, N., and Chiralt, A. 2006a Water sorption isotherms and phase transitions in Kiwifruit. *Journal of Food Engineering*. 72(2), 147-156
- Moraga, G.,** Martinez-Navarret, N., and Chiralt, A. 2006b. Compositional changes of strawberry due to dehydration, cold storage and freezing–thawing processes. *Journal of Food Processing and Preservation*, 30(4), 458–474
- Moraga, M.J.,** Moraga, G., Martinez-Navarrete, N. 2011. Effect of the re-use of the osmotic solution on the stability of osmodehydro-refrigerated grapefruit. *LWT - Food Science and Technology*, 44(1), 35-41
- Mosquera, M. L.H.,** Ríos, H. A. and Zapata, P. S. 2006. Obtención de una materia prima con valor agregado mediante secado por aspersión a partir del fruto fresco de borojío (Borojoa patinoi Cuatr.). *En: Revista Institucional Universidad Tecnológica Del Chocó*, 11, (23), 5-10
- Mosquera. L.H.,** Moraga., G. and Martínez-Navarrete. N. 2009a. Effect of arabic gum on the stability of freeze-dried fruit powders. *Proceedings of The 2009 EFFoST Annual Conference New Challenges in Food Preservation Processing - Safety – Sustainability, Budapest, Hungary.*
- Mosquera. L.H.,** Moraga., G. and Martínez-Navarrete. N. 2009b. Efecto del proceso de secado (liofilización y atomización) en las isothermas de sorción y transición vítrea de la pulpa de borojío (Borojoa patinoi Cuatr.).

Libro de memorias del V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Murcia (España).2009.

Mosquera, L.H., Moraga, G. and Martínez-Navarrete. N. 2010a. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojón (Borojoa patinoi Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering*, 97, 72 – 78

Mosquera, L.H., G. Moraga, N. Martínez-Navarrete. 2010b. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin addition. *Proceedings of the 15th World Congress in Food Science and Technology. IUFOST. Food science solutions in an evolving world. Cape Town (South África).*

Moughal, K. I., Munro, P. A. and Singh, H. 2000. Suspension stability and size distribution of particles in reconstituted, commercial calcium caseinates. *International Dairy Journal*, 10(10), 683–690.

Mudnic, D., Modun, I., Brizic, J., Vukovica, I., Generalic, V., Katalinic, T., Bilusicb, I. and Ljubenkovic, M. B. 2009. Cardiovascular effects in vitro of aqueous extract of wild strawberry (*Fragaria vesca*, L.) leaves. *Phytomedicine*, 16, 462–469

Myhara, R. M., Sablani, S. S., Al-Alawi, S. M. and Taylor, M. S. 1998. Water sorption isotherms of dates: modeling using gab equation and artificial neural network approaches. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 31 (7-8), 699-706

N

Nourian, F., Ramaswamy, H.S. and A.C. Kushalappa. 2003. Kinetic changes in cooking quality of potatoes stored at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 60, 257–266

O

O'Mahony, R. 2010. The antibacterial properties of dietary fruit. *Bioactive Foods in Promoting Health. Chapter 10, p. 141-160. Elsevier Inc.*

P

Pajk T., Rezar, Vi., Levart, A. and Salobir, J. 2006. Efficiency of apples, strawberries, and tomatoes for reduction of oxidative stress in pigs as a model for humans. *Nutrition*, 22, 376–384

Palipane, K.B. and Driscoll, R.H. 1992. Moisture sorption characteristic of in-shell macadamia nuts. *Journal of Food Science*, 56, 1388-1392

Parfitt, G. D., Sing, K.S.W. and Urwin, D. 1975. The analysis of the nitrogen adsorption isotherms of microporous materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53 (2),187-193

- Papadakis, N.**, Reynolds, N., Pharaoh, M.W., Wood, P.K.C. and Smith, G. F. 2004. Strain rate dependency of the shear properties of a highly oriented thermoplastic composite material using a contacting displacement measurement methodology. Part B: shear damage evolution. *Composites Science and Technology*, 64 (5), 739-748
- Prachayawarakorn, S.**, Soponronnarit, S., Wetchacama, S. and Kongsak C., 2004. Methodology for enhancing drying rate and improving maize quality in a fluidised-bed dryer, *Journal of Stored Products Research*, 40 (4), 379-393
- Pérez-Alonso, C.**, Beristain, C. I., Lobato-Calleros, C., Rodríguez-Huezo, M. E. and Vernon-Carter, E. J. 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*. 77(4), 753-760.
- Pua, C.K.**, Hamid, N. S., Tan, C.P., Mirhosseini, H.R., and Rahman, G. R. 2008. Storage stability of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder packaged in aluminium laminated polyethylene and metallized co-extruded biaxially oriented polypropylene during storage. *Journal of Food Engineering*, 89, 419-428.

R

- Restrepo, F. J. I.** 2009. Conservación de fresa (*fragaria ananassa* Duch cv. camarosa) mediante la aplicación de revestimientos comestibles de gel mucilaginoso de penca de sábila (*Aloe barbadensis* Miller). *Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín*
- Reineccius G.A.** 1990. Flavor chemistry: Trends and developments: R. Teranishi, R.G. Buttery and F. Shahidi (Eds.). *ACS Symposium Series No. 338, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, 246 pp. Journal of Controlled Release*, 14 (3), 285-286
- Ribeiro, C. J.**, Zimeri, E., Yildiz, E., and Kokini J.L. 2003. Estimation of effective diffusivities and glass transition temperature of polydextrose as a function of moisture content. *Carbohydrate Polymers*, 51, 273-280
- Righetto, A.M.**, and Netto, F.M., 2005. Effect of encapsulating material on water sorption, glass transition and stability of juice from immature acerola. *International Journal of Food Properties*, 8 (2), 337-347
- Ríos, H. A.**, Cook, D. N., Mosquera, M. L. H. Zapata, P. S. 2005. Challenge and Potential of Developing a New Natural Ingredient: The Example of *Borojoa patinoi* from the Chocó rainforest. *In: Proceedings of the Personal Care Ingredients Europe, París. PCIE Conference 97*

- Ronkart, S.N.**, Deroanne, C., Paquot, M., Fougnyes, C., Lambrechts J.C. and Blecker, C.S. 2007. Characterization of the physical state of spray-dried inulin. *Food Biophysics*, 2 (2-3), 83-92
- Ronkart, S. N.**, Paquot, M., Fougnyes, C., Deroanne, C. and Blecker, C. S. 2009. Effect of water uptake on amorphous inulin properties. *Food Hydrocolloids*, 23, 922–927
- Roos, Y.H.** 1995a. Phase transitions in foods. New York: Academic Press.
- Ross, Y.H.** 1995b. Glass transition- related physical changes in food. *Food Technology*. 10,97-102
- Roos, Y.H.** Karel, M. and Kokini, J.L., 1996. Glass transition in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. Scientific status summary. *Food Technology*, 50 (11), 95-108
- Roussos, P.A.**, Denaxa, N-K. and Damvakaris, T. 2009. Strawberry fruit quality attributes after application of plant growth stimulating compounds. *Scientia Horticulturae*, 119, 138–146

S

- Sablani, S.S.**, Kasapis, S. and Rahman, M.S. 2007. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 266-271
- Sablani, S.S.**, Shrestha, A.K., and Bhandari, B.R. 2008. A new method of producing date powder granules: Physicochemical characteristics of powder. *Journal of Food Engineering*, 87(3), 416-421
- Saragoni, P.**, Aguilera, J.M. and Bouchon, P. 2007. Changes in particles of coffee powder and extensions to caking. *Food Chemistry*, 104, 122-126.
- Saravacos, G. D.**, Tsiourvas, D. A. and Tsami, E. 1986. Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of Food Science*, 51, 381–383
- Schuck, P.** 1999. Appréhension des mécanismes de transfert d'eau lors du séchage paratomisation de bases protéiques laitières et lors de leur réhydratation: effet de l'environnement glucidique et minéral. *Travaux Universitaires-Thèse nouveau doctorat. 204 p. de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes. No. 99 NSAR B105*
- Schuck, P.**, and Dolivet, A. 2002. Lactose crystallization: determination of α -lactose monohydrate in spray-dried dairy products. *Lait*, 82(4), 413–421
- Seisum, D.** 2002. Gums and stabilizers for the food industry . *Market overview. In P. A. Williams and G. O. Phillips (Eds.). UK: The Royal Society of Chemistry*, 11, 4–9.

- Shrestha, A.K.,** Ua-Arak, T., Adhikari, B.P., Howes, T, and Bhandari, B.R. 2007. Glass transition behaviour of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and Thermal mechanical compression test (TMCT). *International Journal of Food Properties*, 10 (3), 661-673
- Shiga H,** Yoshii H, Nishiyama T. 2001. Flavor encapsulation and release characteristics of spray-dried powder by the blended encapsulant of cyclodextrin and gum arabic. *Drying Technol.* 19, 1385–95.
- Simal, S.,** Femenia, A., Castell-Palou, A. and Rossello, C. 2007. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 80 (4), 1293-1301
- Sillick, M.** and Gregson, C.M. 2010. Critical water activity of disaccharide/maltodextrin blends. *Carbohydrate Polymers*, 79 (4), 1028-1033
- Silva M.A.,** Sobral P.J.A. and Kieckbusch T. G. 2006. State diagrams of freeze-dried camu-camu (*Myrciaria dubia* (HBK) Mc Vaugh) pulp with and without maltodextrin addition. *Journal of Food Engineering*, 77 (3), 426-432
- Simirgiotis, M.J.,** Caligari, P.D.S., and Schmeda-Hirschmann, G. 2009. Identification of phenolic compounds from the fruits of the mountain papaya *Vasconcellea pubescens* A.DC. grown in Chile by liquid chromatography-UV detection-mass spectrometry. *Food chemistry*, 115, 775-784
- Singh, S.P.,** and Pala, R.K. 2008. Response of climacteric-type guava (*Psidium guajava* L.) to postharvest treatment with 1-MCP. *Postharvest Biology and Technology*, 47, 307-314
- Sobral, P.J.A.** and Telis, V.R.N., Habitante, A.M.Q.B., and Sereno, A. 2001. Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermodynamica Acta*, 376, 83-89
- Spiess, W. E. L.,** and Wolf, W. R. (1983). The results of the COST 90 Project on water activity. In R. Jowitt, F. Escher, B. Hallstrom, H. F. Th. Meffert, W. E. L. Spiess, and G. Vos (Eds.). *Physical properties of foods* (pp. 65–91). London and New York
- Striegel, A. M.,** Plattner, R. D. and Willett, J. L. 1998. Effect of branching on the chromatographic behavior of dendrimers vs. linear polysaccharides. *Polymer Preprints*, 39(2), 727–728.

T

- Telis, V.R.N** and Sobral, P.J.A. (2001) Glass transition and state diagram for freeze-dried pineapple. *Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie*, 34(4), 199-205
- Telis., V.R.N.** and Sobral, P.J.A. 2002. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato *Food Research International*, 35, 435–443.
- Telis V.R.N.,** Sobral P.J.A and Telis-Romero, J. 2006. Sorption isotherm, glass transitions and state diagram for freeze-dried plum skin and pulp. *Food Science and Technology International*, 12(3), 181-187
- Telis, V.R.N** and Martínez-Navarrete, N. 2009. Collapse and color changes in grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophysics*, 43, 44–751
- Telis, V.R.N.** and 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, 744-751
- To E.C.** and Flink, J.M. 1978. Collapse, a structural transition in freeze-dried carbohydrates .1. Evaluation of analytical methods. *Journal of Food Technology*, 13 (6) 551-565
- Tonon, R.,** Baroni, A. F., Brabet, C., Gibert, O., Pallet, D., and Hubinger, M. 2009. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering*, 94, 215–221
- Topuz A.,** Topakci, M., Canakci, M., Akinci, I., Ozdemir, F. 2005. Physical and nutritional properties of four orange varieties. In: *Journal of Food Engineering* 66 519–523
- Tsourouflis, S.,** Flink, J.M. and Karel, M. 1976. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions - effect of temperature, moisture-content and composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27(6) 509-519
- Tsami, E.,** Krokida, M. K., and Drouzas, A. E. 1999. Effect of drying method on the sorption characteristics model fruit powders. *Journal of Food Engineering*, 38, 381–392.
- Tulipani S.,** Romandini , S., Busco, F., Bompadre, S., Mezzetti, B., and Battino, M. 2009. Ascorbate, not urate, modulates the plasma antioxidant capacity after strawberry intake. *Food Chemistry*, 117, 181–188

U

- Urrutia, M. M.,** Arteta, M. M. E., Vargas, H.H. and Puyana, O. J. 2001. Informe de Coyuntura Economica Regional del Chocó, Indicadores

Económicos de Chocó, Iv Trimestre De 2001,
[Http://Www.Dane.Gov.Co/Files/Icer/2001/Choco/T4.Pdf](http://www.dane.gov.co/files/icer/2001/choco/t4.pdf)

V

- Van den Berg, C.** and Bruin, S., 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. *In: Rockland, L.B., Stewart, G.T. (Eds.), Water Activity: 547 Influences on Food Quality. Academic Press, London/New York, pp. 1–43*
- Vanegas, M.B.A.** y Paredes, P. 1999. Secado por Atomización del Jugo de Borojó. *Memoria Final de Proyecto de Investigación, Vicerrectorado de Investigaciones.. Universidad Central del Ecuador.109p.*
- Vasco, C.,** Ruales, J. and Kamal-Eldin, A. 2008. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. *Food Chemistry*, 111 (4), 816-823
- Vazquez, G.,** Chenlo, F., Moreira, L. and Carballo, L. 1999. Desorption isotherms of muscatel and aledo grapes, and influence of pretreatments of muscatel isotherms. *Journal of Food Engineering*, 39, 409-414.
- Venir, E.,** Munari, M., Tonizzo, A. and Maltini E. 2007. Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 81, 27–32
- Vernon-Carter, E.J.,** Pedroza-Islas, R. and Beristain, C.I. 1998. Stability of Capsicum annum oleoresin-in-water emulsions containing prosopis and acacia gums. *Journal of Texture Studies*, 29, 553-567

W

- Wang, Y.J.** and Wang, L. 2000. Structures and properties of comercial maltodextrins from corn, potato and rice starches. *Starch/Stärke*, 52, 296–304.
- Wang, S.** and Langrish, T. A. 2009. Review of process simulations and the use of additives in spray drying, *Food Research International*, 42 (1) 13-25
- White, K.L** and Bell, L.N. 1999. Glucose loss and maillard browning in solids as affected by porosity and collapse. *Journal of Food Science*, 64 (6), 1010-1014
- White, D. R.,** Jr., Hudson, P., and Adamson, J. T. 2003. Dextrin characterization by high-performance anion-exchange chromatography-pulsed amperometric detection and size-exclusion chromatography-multi-angle light scattering-refractive index detection. *Journal of Chromatography*, 997, 79–85

Wolf, W., Spiess, W.E.L. and Jung, G. 1985. Sorption isotherms and water activity of food materials. *New York, Elsevier Sciences Publishing Co.*

Welti-Chanes, J., Guerrero, J.A., Barcenas, M.E., Aguilera, J.M., Vergara, F. and Barbosa-Cánovas, G.V. 1999. Glass transition temperature (T_g) and water activity (a_w) of dehydrated Apple products. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 91-101

Y

Yan, Z., Sousa-Gallagher, M. J. and Oliveira, F.A.R. 2008. Mathematical modelling of the kinetic of quality deterioration of intermediate moisture content banana during storage. *Journal of Food Engineering*, 84, 359–367

Yang, C.S.T. and Atallah, W.A. 1985. Effect of 4 drying methods on the quality of intermediate moisture lowbush blueberries. *Journal of Food Science*, 50(5), 1233-1237

Yongsawatdigul, J. and Gunasekaran, S. 1996. Microwave-vacuum drying of cranberries. 2. Quality evaluation. *Journal of Food Processing and Preservation*, 20(2), 145-156

Yu, L., Reitmeier, C.A. and Love, M. H. 1996. Strawberry texture and pectin content as affected by electron beam irradiation. *Journal of Food Science*, 61(4), 844-846