

# EFECTO DE LA ADICIÓN DE SOLUTOS EN PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS RELACIONADAS CON LA CALIDAD Y ESTABILIDAD DE POMELO LIOFILIZADO EN POLVO.

Correia-Calpe, Esperanza; Igual, Marta<sup>1</sup>; García-Martínez, Eva<sup>1</sup>; Moraga, Gemma<sup>1</sup>; Martínez-Navarrete, Nuria<sup>1</sup>.

## RESUMEN

En este estudio se ha liofilizado puré de pomelo con adición de trehalosa y maltodextrina y goma arábica y las muestras se han acondicionado a distintos niveles de humedad relativa con el objetivo de estudiar cómo afecta la adición de estos solutos a sus características fisicoquímicas. Además se ha realizado un análisis sensorial de los productos en polvo reconstituídos. Se ha analizado el contenido en humedad ( $x_w$ ), actividad del agua ( $a_w$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), propiedades mecánicas y color, y se ha obtenido el diagrama  $T_g$ - $a_w$ - $x_w$ . Los resultados indican que la adición de los solutos sujetos a este estudio, especialmente la goma arábica, al puré de pomelo liofilizado consigue aumentar la  $T_g$ , incrementando su estabilidad y mejorando sus condiciones de conservación, retrasando el cambio de estado de vítreo a gomoso. En cuanto a la evaluación sensorial, la adición de maltodextrina o goma arábica al pomelo liofilizado no presentó diferencias significativas en los atributos analizados, ni en la preferencia de los catadores.

## RESUM

En aquest estudi s'ha liofilitzat puré d'aranja amb addició de trehalosa i maltodextrina i goma aràbiga i les mostres s'han condicionat a diferents nivells d'humitat relativa amb l'objectiu d'estudiar com afecta l'addició d'aquests soluts a les seves característiques fisicoquímiques. A més s'ha realitzat una anàlisi sensorial dels productes en pols reconstituïts. S'ha analitzat el contingut en humitat ( $x_w$ ), activitat de l'aigua ( $a_w$ ), temperatura de transició vítria ( $T_g$ ), propietats mecàniques i color, i s'ha obtingut el diagrama  $T_g$ - $a_w$ - $x_w$ . Els resultats indiquen que l'addició dels soluts subjectes a aquest estudi, especialment la goma aràbiga, al puré d'aranja liofilitzat aconseguen augmentar la  $T_g$ , incrementant la seva estabilitat i les seves condicions de conservació, retardant el canvi d'estat de vitri a gomós. Pel que fa a l'avaluació sensorial, l'addició de maltodextrina o goma aràbiga a l'aranja liofilitzat no va presentar diferències significatives en els atributs analitzats, ni en la preferència dels tastadors.

## ABSTRACT

---

<sup>1</sup> Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria (CUINA). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera s/n. 46022. Valencia.

In this study grapefruit puree was freeze-dried with the addition of trehalose and maltodextrin and arabic gum, afterwards the samples were conditioned at different relative humidity levels in order to study the effect of the solutes to their physicochemical characteristics. In addition a sensory analysis of reconstituted powdered products was realized. The moisture content ( $x_w$ ), water activity ( $a_w$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), mechanical properties and color were measured, and  $T_g$ - $a_w$ - $x_w$  diagram was obtained. The results indicated that the addition of solutes subject to this study, especially arabic gum, to freeze-dried grapefruit puree increased  $T_g$ , and consequently their stability and storage conditions, delaying the change of glassy to rubbery state. As for the sensory evaluation, the addition of maltodextrin or arabic gum to lyophilized grapefruit puree showed no significant differences in the attributes analyzed, nor in the preference of the tasters.

**Palabras Clave:** liofilización, pomelo, trehalosa, maltodextrina, goma arábica, color, propiedades mecánicas,  $T_g$ , actividad del agua, análisis sensorial.

## INTRODUCCIÓN

El pomelo es el fruto del árbol del mismo nombre, perteneciente al género Citrus, de la familia de las rutáceas. Se trata del tercer cítrico con mayor producción a nivel mundial detrás de las naranjas y las mandarinas (Kimball, 1999). Su sabor es menos dulce que la naranja y algo amargo. En España la variedad Star Ruby es la más consumida, con mejor sabor y un color más intenso debido a la presencia del pigmento licopeno, por lo que resulta la más atractiva para el mercado (Kimball, 1999). Desde un punto de vista nutricional y funcional, el pomelo es una fuente importante de vitamina C, fenoles y  $\beta$ -caroteno, compuestos responsables de proporcionar beneficios sobre la salud debido a su capacidad antioxidante (Xu et al., 2008; Igual et al., 2009); por este motivo su consumo resulta beneficioso para la prevención y el tratamiento de diversas patologías (cerebro-cardiovasculares, degenerativas, cáncer, etc.) (Del Caro et al., 2004; Pamplona, 2006). Sus frutos se consumen principalmente en fresco y transformados en mermeladas o en zumos (Infoagro, 2010).

El consumo de fruta "al natural" es la mejor forma de aprovechar todas sus virtudes y propiedades nutritivas. Sin embargo, su estacionalidad y/o su corta vida útil, asociada a su alto contenido en agua, limitan su disponibilidad. En este sentido, la industria de alimentos ha recurrido a tratamientos de deshidratación, más o menos intensos, que permiten extender la vida útil de los alimentos. Entre ellos destaca la liofilización, que ofrece una evidente ventaja en la obtención de productos con bajos contenidos de humedad y alta calidad sensorial, nutritiva y funcional (Guio et al., 2000; Barbosa-Cánovas et al., 2005; López et al., 2006). Consiste en la eliminación del agua por sublimación, con la consiguiente reducción de la

actividad del agua ( $a_w$ ), que permite ralentizar los procesos de deterioro a los que se ve sometido un alimento. Esta técnica requiere la congelación previa del producto para posteriormente sublimar el agua a baja presión. Así se evitan pérdidas organolépticas y nutricionales, ya que no se emplea calor para llevar a cabo el proceso, y el producto obtenido es de mayor calidad que los obtenidos con tratamientos térmicos (Iguar et al., 2009). La estructura porosa resultante de la sublimación del hielo proporciona unas propiedades excelentes de rehidratación de los productos obtenidos, manteniendo unas características prácticamente idénticas al producto original. Sin embargo, se trata de una técnica altamente costosa debido al gasto energético de la sublimación y la congelación (Barbosa-Cánovas et al., 2005; Mosquera, 2010).

En la industria de alimentos se aplica, fundamentalmente, para la obtención de productos en polvo de alto valor añadido como café o leche. La liofilización de fruta triturada permite la obtención de extractos de fruta en forma de producto en polvo, de fácil manejo y distribución, así como de menor coste asociado a su transporte y almacenamiento. Éstos podrían reconstituirse y consumirse en forma de zumo, o emplearse como ingredientes en la elaboración de yogures, helados o postres lácteos, así como en repostería. Otra aplicación sería su empleo en dietas modificadas para alimentación hospitalaria en pacientes con dificultades en masticación y deglución (De Luis et al., 2002).

Durante los procesos de liofilización, la eliminación de agua normalmente se da en un tiempo menor al que fija la cinética de cristalización de los solutos presentes en el alimento. Por ello en estos procesos es frecuente llevar a los biomateriales solubles y a los insolubles compatibles con el agua a un estado amorfo, molecularmente desordenado, de no equilibrio termodinámico que exhibe cambios dependientes del tiempo aproximándose al equilibrio (Roos et al., 1996). Los materiales amorfos se pueden encontrar en estado vítreo o gomoso, siendo la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) la que marca el correspondiente cambio de estado. La principal diferencia entre ambos estados está relacionada con la movilidad molecular, muy baja en el estado vítreo, debido a la alta viscosidad de la matriz (sobre  $10^{12}$  Pas), y más alta en el gomoso. Por lo tanto, la evolución de los productos con el tiempo es mucho más rápida en el estado gomoso que en el vítreo y, en muchos casos, está controlada por la diferencia entre la temperatura de almacenamiento del producto y la  $T_g$  (Slade y Levine, 1991; Roos, 1995). De hecho, el estado vítreo puede considerarse estable en el tiempo de vida útil característico de los alimentos.

Por otra parte, el cambio de movilidad asociado a la transición de vítreo a gomoso conlleva cambios muy importantes en las propiedades mecánicas. En el caso de productos en polvo, están relacionados con el desarrollo, en estado gomoso, de fenómenos como la pegajosidad, apelmazamiento y colapso estructural, así como con procesos de cristalización de solutos. Además, el aumento en la concentración de solutos que se da en los productos deshidratados puede favorecer determinadas reacciones de deterioro relacionadas con fenómenos de pardeamiento enzimático o no enzimático, oxidación de compuestos, etc., dando lugar a cambios de color

en el producto. Estas reacciones de deterioro, que suponen la participación de diferentes sustratos, serán también más probables en el estado gomoso (Roos, 1995). En base a lo anterior, la  $T_g$  junto con  $a_w$  permiten caracterizar propiedades relacionadas con la calidad, estabilidad y seguridad de los alimentos deshidratados (Mosquera et al., 2009).

La  $T_g$  está directamente relacionada con la composición del alimento, siendo mayor cuanto mayor es el peso molecular promedio de los solutos presentes en la matriz amorfa. Por otra parte, a mayor contenido en agua, menor  $T_g$ . En este sentido, la adición de solutos, como la maltodextrina o la goma arábica, se ha estudiado en relación con el aumento de  $T_g$ , ya que cuanto mayor sea dicha temperatura más fácil será mantener el producto en las condiciones óptimas de estabilidad.

El diagrama de estado de un alimento muestra la relación entre la composición y el estado físico (sólido, líquido, vítreo o gomoso) en función de la temperatura. Se trata de una herramienta muy adecuada para la formulación de alimentos, de cara a optimizar las etapas de procesado y envasado/almacenamiento. Es una herramienta especialmente útil para la optimización de procesos de almacenamiento de productos de baja humedad como los liofilizados. En este caso, pequeños cambios en la humedad o en la temperatura dan lugar al paso del estado vítreo al gomoso. Su uso combinado con la isoterma de sorción permite establecer contenidos de humedad y actividad del agua críticos (CWC y CWA, respectivamente) para el cambio de estado a una determinada temperatura de almacenamiento.

El proceso de liofilización 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 durante la producción de polvos de fruta (Bhandari et al., 1999). Estos solutos son capaces de retener agua y aumentar la  $T_g$  de los pulverizados, ejerciendo un efecto antiapelmazante. (Gabas et al., 2007).

La maltodextrina (M) es un oligosacárido de dulzor moderado, producido a partir de la hidrólisis de cualquier tipo de almidón, generalmente de maíz. Se clasifica de acuerdo con su equivalencia de dextrosa (DE) y se presenta como un polvo blanco altamente higroscópico. Es especialmente útil debido a su elevada solubilidad en soluciones acuosas, baja viscosidad y altos valores de  $T_g$  como consecuencia de su alto peso molecular (Bhandari et al., 1999). La maltodextrina es ampliamente utilizada en la obtención de productos en polvo para mejorar su manejo y conservación (Silva et al., 2006; Mosquera et al., 2009). También se emplea como humectante, espesante, estabilizante, para dispersar ingredientes secos y favorecer el secado en zumos (Sablani et al., 2008) y también como fuente de carbohidratos (Gastronomía & Cía., 2010).

La goma arábica (GA) es el exudado de plantas del género *Acacia* formado en el proceso de cicatrización de éstas conocido como gummosis. Es un producto muy viscoso de color ámbar. Químicamente es un complejo

heteropolisacárido de estructura ramificada con cantidades variables de D-galactopiranosil, L-arabinosa, L-ramnosa y algunos ácidos derivados como el ácido D-glucurónico o el 4-Ometil-D-ácido glucurónico ligados a la cadena principal  $\beta$ -(1,6) (BeMiller y Whistler, 1996). Se clasifica como una fibra, aunque se aplica en la industria alimentaria con numerosos fines, como estabilización de espumas y emulsiones, dar consistencia, fijar aromas, retrasar la cristalización del azúcar en productos de confitería, o como agente clarificante en vinos (Iniesta y Ramírez, 2005).

La trehalosa ( $\alpha$ -D-glucopiranosil- $\alpha$ -glucopiranosido), (T), es un disacárido no reductor, muy estable químicamente en condiciones de temperaturas extremas y pH bajo, por lo que no reaccionará con aminoácidos o proteínas produciendo pardeamiento por reacciones de Maillard (Komes et al., 2005). Se encuentra naturalmente presente en miel, levaduras, champiñones y bebidas fermentadas. Su  $T_g$  está entre 105-115° C, mucho mayor que la de la sacarosa (Patist y Zoerb, 2004), y su solubilidad en agua a 10, 20, 30 y 40° C es de 42,3; 46,6; 52,3 y 59,7 g trehalosa/100 g solución, respectivamente (Lammert et al., 1997). En comparación con otros azúcares como la sacarosa, tiene bajo poder cariogénico, moderado índice glucémico y baja respuesta insulínica, debido a su resistencia a la hidrólisis. Su poder edulcorante es un 45% el de la sacarosa (Van Can et al., 2009). Se digiere por acción de la enzima trehalasa, presente en el intestino delgado, y cuyo déficit genera intolerancia a la trehalosa. Por otra parte, la trehalosa proporciona mayor protección frente a la congelación y liofilización que otros azúcares (Richards et al., 2001).

El empleo de estos coadyuvantes puede afectar a algunas características organolépticas del producto, como el equilibrio entre dulzor y amargor, aroma, acidez, textura, color, colapso o cristalización, así como pueden aparecer problemas de aglomeración por higroscopicidad. Algunos estudios reflejan que en función del tipo de coadyuvante empleado, puede producirse pardeamiento por las reacciones de Maillard (Galmarini et al., 2007).

Además de distintas técnicas instrumentales para evaluar la calidad de un producto, el análisis sensorial resulta muy útil puesto que abarca un conjunto de técnicas que permiten obtener resultados fiables sobre las respuestas de los sentidos a los alimentos. Para ello, se recurre a los catadores, panelistas entrenados o consumidores quienes serán capaces de establecer diferencias objetivamente. La aceptabilidad de un alimento por el consumidor puede determinarse evaluando diferentes atributos, como el aroma, sabor, color, textura, etc.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la adición de maltodextrina, goma arábiga y trehalosa sobre la  $T_g$ , color y propiedades mecánicas de puré de pomelo liofilizado. Además, se realizó un análisis sensorial de los productos reconstituidos para seleccionar los solutos a incorporar en las formulaciones de los purés.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Materias Primas**

La fruta empleada fue pomelo (*Citrus paradisi*, var. Star Ruby), adquirida en un supermercado local de la ciudad de Valencia. Las piezas de fruta fueron seleccionadas en base a su tamaño, color, firmeza y ausencia de daños físicos en la superficie, según una apreciación visual.

En cuanto a los solutos que fueron utilizados como aditivos para la obtención de pomelo liofilizado en polvo, se empleó trehalosa suministrada por la empresa Cargill, S. L. U. Barcelona; maltodextrina procedente de almidón de maíz de alta dextrosa equivalente (16-19 DE, Sigma Aldrich) y goma arábica (Panreac).

### **Obtención de los productos liofilizados en polvo**

Se prepararon muestras con diferente composición, cuyos códigos aparecen entre paréntesis:

- (1) Pomelo + 30% trehalosa (PL+30T).
- (2) Pomelo + 40% trehalosa (PL+40T).
- (3) Pomelo + 30% Trehalosa + 10% Maltodextrina. (PL+30T+10M).
- (4) Pomelo + 30% Trehalosa + 10% Goma arábica. (PL+30T+10GA).

Para la obtención de los correspondientes purés se partió de la fruta previamente lavada, pelada y cortada. Ésta fue triturada empleando un equipo Thermomix y se analizaron los °Brix por refractometría (Abbe Atago 89553), con el fin de incorporar la cantidad apropiada de cada soluto. Para la obtención de las muestras PL+30T+10M y PL+30T+10GA la maltodextrina y la goma arábica se adicionaron, respectivamente, en proporción de 1kg por cada kg de sólidos solubles presentes en la pulpa fresca (aproximadamente el 10% p/p), mientras que la trehalosa se añadió en una proporción de 30 g por cada 100 g de pomelo triturado. En las muestras (PL+30T y PL+40T) únicamente se añadió trehalosa en una proporción del 30% y 40% p/p, respectivamente. Posteriormente las muestras se homogenizaron en el mismo equipo y se dispusieron en capa fina sobre bandejas congelándose a -40 °C durante 24 h antes de su liofilización (liofilizador Telstar Lioalfa-6) a 10-2 Pa y -40 °C durante 48 h. Las muestras liofilizadas se molieron para obtener los productos en polvo, a los que se midió la humedad (Vaciotem, J.P. Selecta vacuum oven) a 60 °C y presión < 100 mmHg.

### **Análisis sensorial**

Para llevar a cabo el análisis sensorial se realizó una prueba de comparación por parejas según la norma UNE-EN ISO 5495 (2005). El objetivo de dicha prueba era determinar la existencia de diferencias entre el pomelo liofilizado con M y con GA y comparar las dos muestras en términos de preferencia. Para ello, las muestras fueron rehidratadas con agua destilada con la ayuda de un agitador Heidolph, manteniendo la agitación durante 2 horas hasta alcanzar la concentración de solutos inicial del pomelo fresco (9 °Brix). Los catadores comparaban las muestras evaluando los siguientes atributos: saturación de color, luminosidad, brillo, olor, viscosidad,

sabor a pomelo, dulzor, amargor y acidez; además elegían la muestra preferida.

El panel de catadores constaba de 31 individuos de entre 22 y 45 años de edad, a los que se les servían a la misma temperatura las muestras codificadas con 3 dígitos elegidos al azar, presentando la misma cantidad de muestra cada una de ellas.

### Obtención de las isotermas de sorción

Para obtener las isotermas de sorción de las distintas muestras de pomelo liofilizado en polvo se empleó el método gravimétrico estático propuesto por Spiess y Wolf (1987); Wolf et al., (1985). Para ello se prepararon cámaras herméticamente cerradas las cuales contenían disoluciones sobresaturadas de sales con actividad del agua conocidas a la temperatura de trabajo (20°C) (LiCl, CH<sub>3</sub>COOK, MgCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub>, NaCl y KCl), las cuales permitieron obtener ambientes con humedades relativas (HR) entre 11 y 85% (Greenspan, 1977). Las diferentes muestras se introdujeron en las cámaras y se registraron los valores de peso semanalmente hasta llegar a peso constante ( $\Delta m < \pm 0.0005$  g), correspondiente al equilibrado de la muestra (Spiess y Wolf, 1983). En este 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) y la humedad en el equilibrio,  $w_e$  (g agua/ g sólidos secos), se calculó por diferencia de peso respecto al inicial para cada muestra, teniendo en cuenta la humedad de partida ( $x_{wi}$ ), mediante la ecuación (1). Esta determinación se realizó por quintuplicado.

$$w_e = \frac{m_i \cdot x_{wi} + \Delta m}{m_i \cdot (1 - x_i)} \quad (1)$$

Los datos de sorción se ajustaron a diferentes modelos, teóricos y empíricos, ampliamente empleados para caracterizar el fenómeno de sorción de agua en alimentos (Chirife e Iglesias, 1978; Van den Berg y Bruin, 1981), cuyas ecuaciones y expresiones linealizadas aparecen en la Tabla 1. En el caso del modelo de GAB la ecuación que permite realizar el ajuste de los datos experimentales no es lineal sino polinómica de segundo grado (Ec.5).

**TABLA 1.** Modelos teóricos y empíricos empleados en la caracterización de las isotermas de sorción de agua en alimentos.

Modelo	Expresión	Ec.	Nomenclatura
--------	-----------	-----	--------------

BET	$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + (C - 1) \cdot a_w)}$ $\frac{a_w}{(1 - a_w)} = \frac{1}{w_0 \cdot C} + \frac{C - 1}{w_0 \cdot C} a_w$	(2)  (3)	$w_e$ : humedad de equilibrio (g agua/g sólidos secos). $w_0$ : humedad monocapa (g agua/g sólidos secos). C: cte. relacionada con el calor sorción.
GAB	$w_e = \frac{w_0 \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)}$ $\frac{a_w}{w_e} = \frac{1}{w_0 \cdot C \cdot K} + \frac{C - 2}{w_0 \cdot C} a_w + \frac{K \cdot (1 - C)}{w_0 \cdot C} a_w^2$	(4)  (5)	$w_0$ : humedad monocapa (g agua/g sólidos secos). C: cte. relacionada con calor sorción monocapa. K: cte. relacionada con el calor sorción multicapas.
Henderson	$w_e = 0,01 \cdot \left( \frac{-\log(1 - a_w)}{10^f} \right)^{1/n}$ $\log\left(\log\left(\frac{1}{1 - a_w}\right)\right) = f + n \cdot \log(100 \cdot w_e)$	(6)  (7)	f, n: parámetros característicos del producto.
Caurie	$w_e = \exp\left(a_w \cdot \ln(r) - \frac{1}{4,5 \cdot w_s}\right)$ $\ln\left(\frac{1}{w_e}\right) = \frac{1}{4,5 \cdot w_s} - \ln(r) \cdot a_w$	(8)  (9)	r: cte característica del alimento. $w_s$ : contenido en humedad de seguridad (g agua/g sólidos secos).

### Análisis de la temperatura de transición vítrea

La  $T_g$  de las muestras, equilibradas en los diferentes ambientes de HR controlada, se obtuvo por duplicado mediante calorimetría diferencial de barrido empleando un calorímetro DSC 220CU-SSC5200 (Seiko Instruments, Inc., Japan). Para ello, se introdujeron las muestras (aproximadamente 10 mg) en crisoles metálicos de aluminio (P/N SSC000C008, Seiko Instruments, Inc., Japan), acondicionados a la misma humedad relativa, y sellados rápidamente, tomando como referencia el aire en un crisol vacío. Se aplicaron diferentes barridos de temperatura en función del contenido en humedad y tipo de muestra, con una velocidad de

calentamiento de 5° C/min y un barrido de temperaturas entre -90 y 100° C, empleando nitrógeno líquido como agente refrigerante. Se obtuvieron los termogramas correspondientes en el barrido de calentamiento, a partir de los cuales se determinó la  $T_g$  empleando el programa DSC Analysis del paquete Thermal Analysis System, Seiko Instruments, Inc, considerando el inicio, el punto medio y el final de la transición.

Para modelizar la variación de la  $T_g$  en función de la humedad y tipo de solutos añadidos se empleó el modelo de Gordon y Taylor (1952) y su correspondiente forma linealizada (ecuaciones 9 y 10).

$$T_g = \frac{x_s T_{gs} + kx_w T_{gw}}{x_s + kx_w} \quad (10)$$

$$T_g = T_{gs} + k \cdot \frac{x_w \cdot (T_{gw} - T_g)}{(1 - x_w)} \quad (11)$$

Donde  $x_s$  es la fracción másica de sólidos solubles,  $x_w$  es la fracción másica de agua (g agua/ g muestra), calculada a partir de  $w_e$  (Ec. 1),  $T_{gw}$  es la temperatura de transición vítrea del agua pura, tomada como -135 °C (Slade & Levine, 1991),  $T_{gs}$  es la temperatura de transición vítrea de los sólidos anhidros y  $k$  es una constante del modelo.

### Medida del color

El color de las muestras, equilibradas en los diferentes ambientes de HR controlada, se midió por triplicado empleando un colorímetro MINOLTA CM 3600-D, 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 el observador 10°. Los atributos ángulo de tono ( $h_{ab}^*$ ) y croma ( $C_{ab}^*$ ), así como las diferencias de color ( $\Delta E^*$ ) con respecto a la muestra con menor  $a_w$ , se calcularon mediante las ecuaciones (12), (13) y (14) recogidas en la Tabla 2.

**TABLA 2.** Ecuaciones empleadas para medir atributos de color.

Atributo	Expresión	Ec.
Ángulo de tono	$h_{ab}^* = \arctg \frac{b^*}{a^*}$	(12)
Croma	$C_{ab}^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$	(13)
Diferencia total de color	$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$	(14)

### Medida de las propiedades mecánicas

Para analizar las propiedades mecánicas de las muestras, equilibradas en los diferentes ambientes de HR controlada, se emplearon capsulas de aluminio de 11 mm de diámetro y 5 mm de altura. 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 (Telis y Martínez-Navarrete, 2010). Posteriormente se realizó un ensayo de punción empleándose un Analizador Universal de Textura (StableMicro Systems, TA.XT2) con un punzón cilíndrico de 2 mm de diámetro (SMS P/2), y una sonda cilíndrica de 10 mm. La velocidad del ensayo fue 0,1mm/s penetrando en la muestra desde la superficie hasta una distancia fijada de 2 mm. A partir de las curvas  $F(N)$ - $d(\text{mm})$  obtenidas se analizó la fuerza máxima. Esta determinación se realizó por triplicado.

### **Análisis Estadístico**

El análisis estadístico de los resultados se realizó mediante un análisis de la varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 95% ( $p < 0,05$ ), empleando el programa Statgraphics Plus versión 5.1.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Análisis Sensorial**

Con las respuestas proporcionadas por todos los catadores, se elaboraron las tablas de rangos en las que se detallan para cada uno de los atributos el número de veces que una determinada muestra fue elegida (filas), cuando se comparaba con el resto de muestras (columnas). En primer lugar se obtuvo la suma de rangos de cada muestra, a partir de las tablas elaboradas anteriormente. Este valor se obtuvo adicionando a la suma de las frecuencias de las filas, dos veces la suma de las frecuencias de las columnas para cada muestra (Meilgaard, 1999). A partir de estos valores se calculó la función estadística T de Friedman según la ecuación (15).

$$T = \left(\frac{4}{pt}\right) \sum_{i=1}^t R^2 - (9p[t-1]^2) \quad (15)$$

Donde p: número de veces que el diseño básico es repetido ( $p=31$ ); t: número de tratamientos ( $t=2$ ); R: suma de rangos de cada tratamiento.

Estos valores fueron comparados con los de la función  $\chi^2$  tabulados, de forma que con 1 grado de libertad y para un nivel de significación de 0,01, la función adopta un valor de 6,63 (Meilgaard, 1999). En la Tabla 3 se muestran los valores de la T de Friedman para cada atributo.

Cabe destacar que únicamente el atributo luminosidad es estadísticamente significativo (mayores que el valor seleccionado de la  $\chi^2$ ), de manera que los catadores apenas apreciaron diferencias entre las muestras con M o GA.

**TABLA 3.** Valores de la T de Friedman para las muestras analizadas.

Saturación de color	0,29
---------------------	------

Luminosidad	9,32*
Brillo	2,61
Olor	3,90
Viscosidad	2,61
Sabor a pomelo	1,58
Dulzor	3,90
Amargor	5,45
Acidez	5,45
Preferencia	1,58

\*Diferencias significativas para un nivel de significancia de 0.01.

Además, para comprobar que existían diferencias entre las dos muestras estudiadas para el atributo luminosidad se realizó una comparación múltiple entre ellas empleando el método HSD (Meilgaard, 1999). Para calcular el valor de HSD de Tukey se utiliza la ecuación (16):

$$HSD = q_{\alpha,t,\infty} \sqrt{\frac{pt}{4}} \quad (16)$$

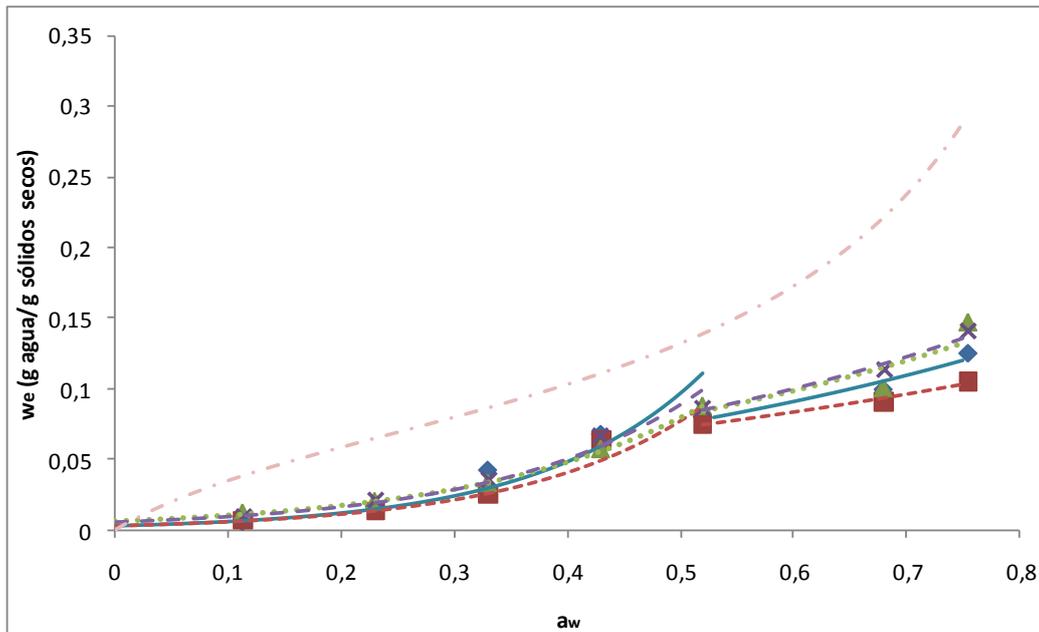
Donde q: es un valor tabulado, siendo 3,64 para 2 tratamientos y un nivel de confianza de 0,99; p: número de veces que el diseño básico es repetido (p=31); t: número de tratamientos (t=2).

La diferencia entre la suma de rangos de la pareja de muestras estudiada fue de 17. Dicha diferencia fue estadísticamente significativa ya que fue mayor que el valor obtenido para el parámetro estadístico HSD (14,33).

De acuerdo a la evaluación sensorial, la adición de M o GA al pomelo liofilizado no presenta grandes diferencias en los atributos analizados, ni en la preferencia de los catadores.

### Isotermas de sorción

Las muestras de pomelo recién liofilizadas presentaron un contenido en humedad entre el 1% y 2% (g agua/ 100g producto). Una vez realizados los experimentos de sorción se construyeron las isotermas de sorción de agua de las muestras, a 20 °C (Figura 1). Las muestras equilibradas en las cámaras con una HR del 85% presentaron crecimiento de mohos, por lo que no se consideraron dichos valores para la caracterización de las propiedades de sorción de agua de dichos productos. Para la modelización del resto de datos experimentales se consideraron las ecuaciones descritas en la Tabla 1.



**FIGURA 1.** Isotermas de sorción de agua de las muestras de pomelo liofilizado. Puntos experimentales y predicciones del modelo de Caurie, en dos tramos de  $a_w$ , de las muestras con solutos (1: PL+30T; 2: PL+40T; 3: PL+30T+10M; 4: PL+30T+10GA). Comparación con el pomelo liofilizado sin solutos ajustado al modelo de GAB (5: PL; Igual et al., 2011 ).

Las ecuaciones de BET (Ec. 2 y 3) y de GAB (Ec. 4 y 5) no permitieron realizar un buen ajuste de los datos de sorción de las muestras de pomelo liofilizado con la adición de los solutos estudiados, lo que contrasta con los resultados obtenidos en pomelo liofilizado en polvo, de la misma variedad, elaborado siguiendo la misma metodología empleada en este trabajo, que se ajustó satisfactoriamente al modelo de GAB obteniéndose los siguientes parámetros:  $w_0=0,077$ ;  $C=6,913$ ;  $K=0,995$ ;  $R^2=0,889$  (Igual et al., 2011).

Para modelizar el comportamiento del pomelo liofilizado con solutos fue necesario ajustar los datos experimentales de sorción a los modelos de Henderson y Caurie considerando dos tramos en función de la  $a_w$ , [0,113 - 0,520] y [0,520 - 0,755]. De este modo, los datos se ajustaron de manera satisfactoria al modelo empírico de Henderson, ecuaciones (6) y (7), obteniendo los parámetros recogidos en la Tabla 4.

**TABLA 4.** Parámetros del modelo de Henderson obtenidos en las diferentes muestras de pomelo liofilizado con solutos en función del intervalo de  $a_w$  considerado.

Muestra	$a_w$ [0,113 – 0,520]			$a_w$ [0,520 – 0,755]		
	f	n	$R^2$	f	n	$R^2$
<b>PL + 30T</b>	-1,0983	0,6151	0,9857	-1,873	1,5316	0,9776
<b>PL + 40T</b>	-1,0888	0,6725	0,9566	-2,1849	1,9421	0,9916
<b>PL + 30T + 10M</b>	-1,2611	0,8608	0,9566	-1,4792	1,1005	0,7948
<b>PL + 30T + 10GA</b>	-1,2083	0,765	0,991	-1,7232	1,3248	0,981

El modelo que permitió realizar un mejor ajuste de los datos experimentales de sorción fue el modelo de Caurie (ecuación 8 y 9), teniendo en cuenta los dos intervalos de  $a_w$  considerados. La Tabla 5

muestra los parámetros obtenidos en las muestras estudiadas. Donde  $r$  es una constante característica del producto y  $w_s$  es el contenido en humedad de seguridad (g agua/ g sólidos secos), considerados por varios autores como el contenido en humedad que proporciona la máxima estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento.

**TABLA 5.** Parámetros del modelo de Caurie obtenidos en las diferentes muestras de pomelo liofilizado con solutos en función del intervalo de  $a_w$  considerado.

Muestra	$a_w$ [0,113 – 0,520]			$a_w$ [0,520 – 0,755]		
	$w_s^*$	$r$	$R^2$	$w_s^*$	$r$	$R^2$
<b>PL + 30T</b>	0,038	1024,75	0,9393	0,064	6,21	0,9519
<b>PL + 40T</b>	0,039	587,51	0,9786	0,067	4,04	0,9807
<b>PL + 30T + 10M</b>	0,044	154,99	0,9999	0,063	7,33	0,7907
<b>PL + 30T + 10GA</b>	0,042	305,27	0,9843	0,063	7,74	0,9796

\* (g agua/ g sólidos secos)

La representación de la curva de predicción del modelo de Caurie, considerando los dos intervalos de  $a_w$ , junto con los datos experimentales de sorción permitió verificar el buen ajuste de dicho modelo en las muestras estudiadas (figura 1). El diferente comportamiento de las muestras en función de la  $a_w$  parece estar relacionado con la cristalización de los azúcares, fundamentalmente la cristalización de la trehalosa por encontrarse en mayor proporción. Como se ha comentado en la introducción, durante el proceso de liofilización, la eliminación rápida del disolvente impide la cristalización de los solutos presentes en el material, quedando en un estado amorfo de no equilibrio termodinámico, lo que significa que es posible su evolución con el tiempo (Roos, 1995). A partir de un determinado contenido en humedad, el aumento en la movilidad molecular del sistema hace posible la formación de una estructura cristalina. La cristalización supone una liberación de moléculas de agua, por lo que para un mismo contenido en humedad el valor de la  $a_w$  aumenta y el producto pierde estabilidad.

En las muestras estudiadas, el cambio en el comportamiento frente a la sorción de agua, relacionado con la cristalización de la sacarosa, tuvo lugar a partir de un valor de  $a_w$  de 0.520, a partir del cual la capacidad de retención de agua disminuyó como consecuencia de la cristalización. Este comportamiento fue idéntico en todas las muestras estudiadas, a diferencia del producto sin solutos (Igal et al., 2011).

No se observaron grandes diferencias entre las isotermas del pomelo liofilizado con solutos, sin embargo, el contenido en humedad de seguridad ( $w_s$ ) resultó ser ligeramente mayor en las muestras con maltodextrina o goma arábica. En todos los casos las isotermas de las muestras con solutos se encontraron por debajo de la isoterma del pomelo sin solutos, lo que implica un descenso en la capacidad higroscópica del pomelo liofilizado en polvo y un aumento de su estabilidad.

### Temperaturas de transición vítrea

A todas las muestras de pomelo liofilizado con solutos, equilibradas en los diferentes ambientes de HR controlada, se les analizó la  $T_g$ . La Tabla 6

presenta el valor de  $T_g$  promedio, al inicio y en el punto medio de la transición, con sus respectivas desviaciones estándar.

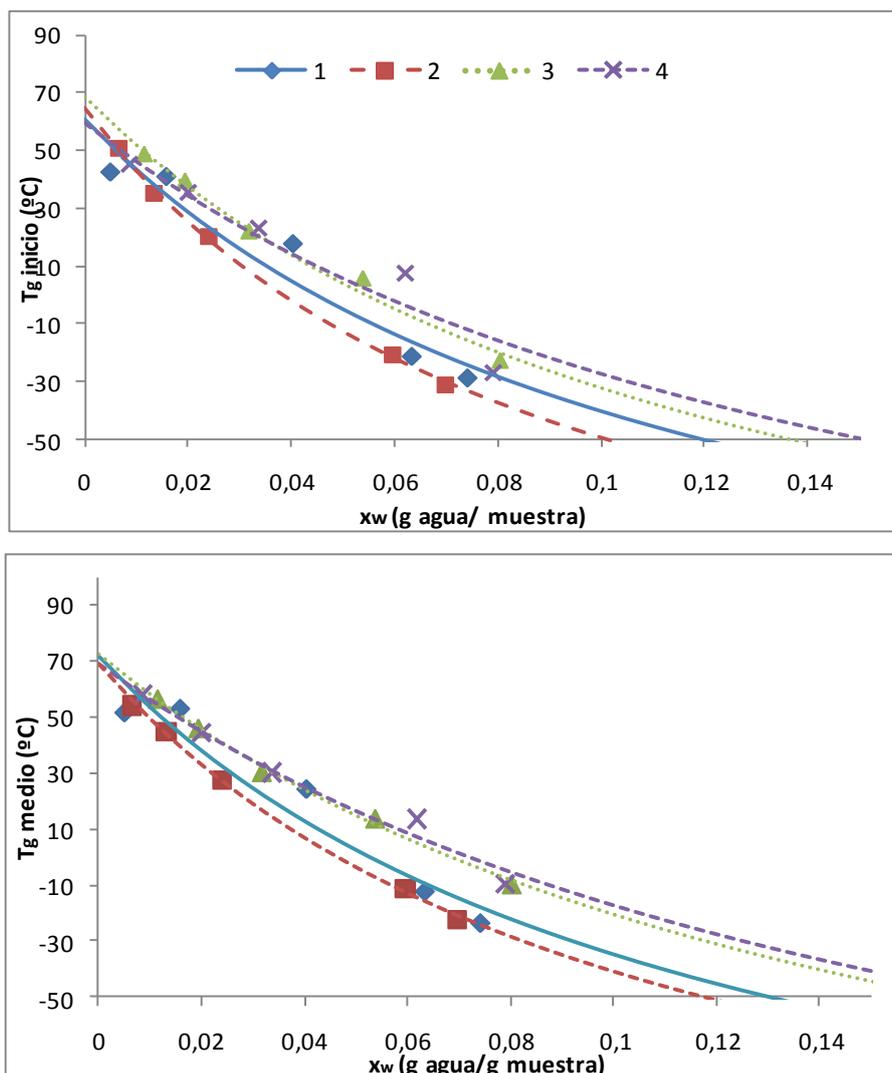
**TABLA 6.** Datos promedio de  $T_g$  (°C) al inicio y en el punto medio de la transición en función de la muestra y el nivel de humectación. La desviación estándar aparece entre paréntesis.

<b><math>T_g</math> inicio (°C)</b>					
<b><math>a_w</math></b>	<b>PL+30T</b>	<b>PL+40T</b>	<b>PL+30T+10M</b>	<b>PL+30T+10GA</b>	<b>PL</b>
0,113	42,35(0,07)	50,7(0)	49(2)	45(2)	14,6(1,6)
0,230	40,8(0)	35,2(0)	39(3)	36(2)	8,6(1,2)
0,330	18(2)	20(2)	21,8(0,6)	22,9(0)	-3,4(0,3)
0,430	-21,3(0,8)	-21(2)	5(2)	7,4(0,6)	-15,0(1,2)
0,520	-29(4)	-31(4)	-23(1)	-27(6)	-26,9(0,7)
0,680	-49(4)	-46(6)	-36,6(0,8)	-37(5)	-43,3(0,8)
0,755	-61,6(0,9)	-56(6)	-56(4)	-53(2)	-52,2(0,7)
<b><math>T_g</math> punto medio (°C)</b>					
<b><math>a_w</math></b>	<b>PL+30T</b>	<b>PL+40T</b>	<b>PL+30T+10M</b>	<b>PL+30T+10GA</b>	<b>PL</b>
0,113	51,4(0)	54(0)	57(3)	58(7)	24(1,3)
0,230	52,8(0)	44,8(0)	46(1)	45(1)	13,6(0,9)
0,330	24,2(0,3)	27,5(0,2)	30,4(0,3)	30,3(0)	2,6(0,3)
0,430	-12,2(0,8)	-12(2)	14(1)	13,6(0,3)	-8,8(0,8)
0,520	-23,5(0,8)	-22(2)	-10(3)	-9,7(0,8)	-21(0,9)
0,680	-40,4(0,3)	-36(2)	-25(1)	-24(3)	-35,9(0,7)
0,755	-52,15(0,07)	-43,8(0,6)	-45,1(0,6)	-43(4)	-47,7(0,8)

La disminución de la temperatura de transición vítrea con el aumento del contenido en humedad de las muestras se ajustó al modelo de Gordon y Taylor (Ec. 11). Debido a los problemas de cristalización comentados anteriormente, para el ajuste del modelo a los datos experimentales únicamente se consideraron las muestras con una  $a_w$  hasta 0,52. Para los valores más altos de  $a_w$ , todas las muestras cristalizaron, produciendo cambios en la composición de la matriz amorfa no controlados, por lo que los valores de  $T_g$  analizados no se corresponden con los datos de humedad considerados en el equilibrio. Los valores de los parámetros obtenidos considerando el inicio y el punto medio de la transición se muestran en la Tabla 7. En comparación con los resultados obtenidos en pomelo liofilizado sin solutos (Igal et al., 2011), la adición de los solutos estudiados implicó un aumento de la  $T_g$  de los sólidos anhidros, de 20 a 25 °C, lo que está relacionado con un aumento en el peso molecular promedio de los solutos presentes en la matriz amorfa (Mosquera et al., 2009). En la Figura 2 se representan los puntos experimentales de  $T_g$ , considerando el inicio y el punto medio de la transición, en función del contenido en humedad y tipo de muestra, así como las curvas de predicción del modelo de Gordon y Taylor a cada una de las series de datos.

**TABLA 7.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de las diferentes muestras de pomelo liofilizado con solutos al modelo de Gordon y Taylor considerando el inicio y el punto medio de la transición.

Muestra	$T_g$ inicio ( $^{\circ}\text{C}$ )			$T_g$ medio ( $^{\circ}\text{C}$ )		
	$T_{gs}$	k	$R^2$	$T_{gs}$	k	$R^2$
PL+30T	60,63	9,60	0,863	71,95	9,58	0,876
PL+40T	64,46	12,01	0,998	68,69	10,52	0,997
PL+30T+10M	68,80	8,84	0,973	72,30	7,32	0,993
PL+30T+10GA	59,41	7,28	0,796	69,18	6,61	0,946

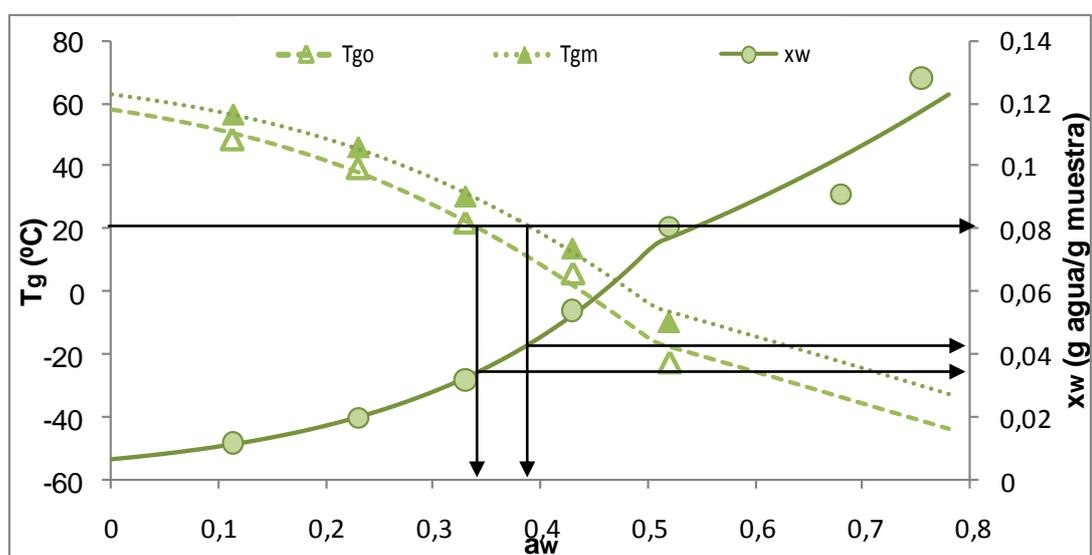


**FIGURA 2.** Evolución de la temperatura de transición vítrea en función del contenido en humedad y tipo de muestra (1: PL+30T; 2: PL+40T; 3: PL+30T+10M; 4: PL+30T+10GA). Puntos experimentales y predicción del modelo de Gordon y Taylor, considerando el inicio y el punto medio de la transición.

El aumento en la concentración de trehalosa no supuso un incremento en la temperatura de transición vítrea de las muestras. Sin embargo, la adición de maltodextrina o goma arábica implicó un aumento considerable de la  $T_g$  en todo el intervalo de humedad estudiado, por lo que las muestras

PL+30T+10M y PL+30T+10GA serán las más estables, ya que cuanto mayor sea dicha temperatura más fácil será mantener el producto en estado vítreo.

Con el fin de obtener los valores críticos de actividad del agua (CWA) y contenido en humedad (CWC) relacionados con la transición vítrea, se usaron los correspondientes ajustes de los modelos de Caurie y Gordon y Taylor para construir la relación  $T_g-x_w-a_w$ . En la figura 3 se representa, a modo de ejemplo, dicha relación para la muestra PL+30T+10M. A partir de esta figura se pueden determinar gráficamente a una temperatura dada, en este caso 20° C, los puntos críticos CWC y CWA en relación al inicio y punto medio de la transición. Procediendo del mismo modo se obtuvieron los puntos críticos para el resto de muestras, los cuales se presentan en la tabla 8.



**FIGURA 3.** Relación temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) – actividad del agua ( $a_w$ ) (líneas discontinuas) y contenido en humedad ( $x_w$ ) – actividad del agua (línea continua) para pomelo liofilizado con trehalosa y maltodextrina (PL+30T+10M). Puntos experimentales y predicciones de los modelos de Caurie y Gordon y Taylor. Las flechas indican los valores críticos de humedad y actividad del agua a 20° asociados al inicio y al punto medio de la transición.

Comparando los resultados obtenidos con los de pomelo liofilizado sin solutos (Iguar et al., 2011) (tabla 8), la adición de los solutos estudiados supuso un aumento considerable de la actividad del agua crítica, especialmente en las muestras con maltodextrina o goma arábica, mientras que el CWC no varió significativamente.

Suponiendo que el producto se almacena y comercializa a 20 °C, el nivel máximo de humedad relativa que permitiría asegurar el estado vítreo del pomelo liofilizado sin la adición de solutos sería extremadamente bajo (8.9 %). Un ligero aumento en la  $a_w$  de las muestras, provocado por una leve humectación o aumento en la temperatura de almacenamiento, provocaría fenómenos indeseables asociados al cambio de estado vítreo a estado gomoso, por lo que sería necesario emplear envases de muy baja permeabilidad al vapor de agua para mantener la calidad del producto. La adición de trehalosa, en combinación con maltodextrina o goma arábica, a

las concentraciones estudiadas, permitiría un aumento de HR hasta el 34 % sin presentar reacciones de deterioro asociadas al paso al estado gomoso de la matriz amorfa, por lo que la combinación de dichos solutos es adecuada para prolongar la vida útil del pomelo liofilizado en polvo.

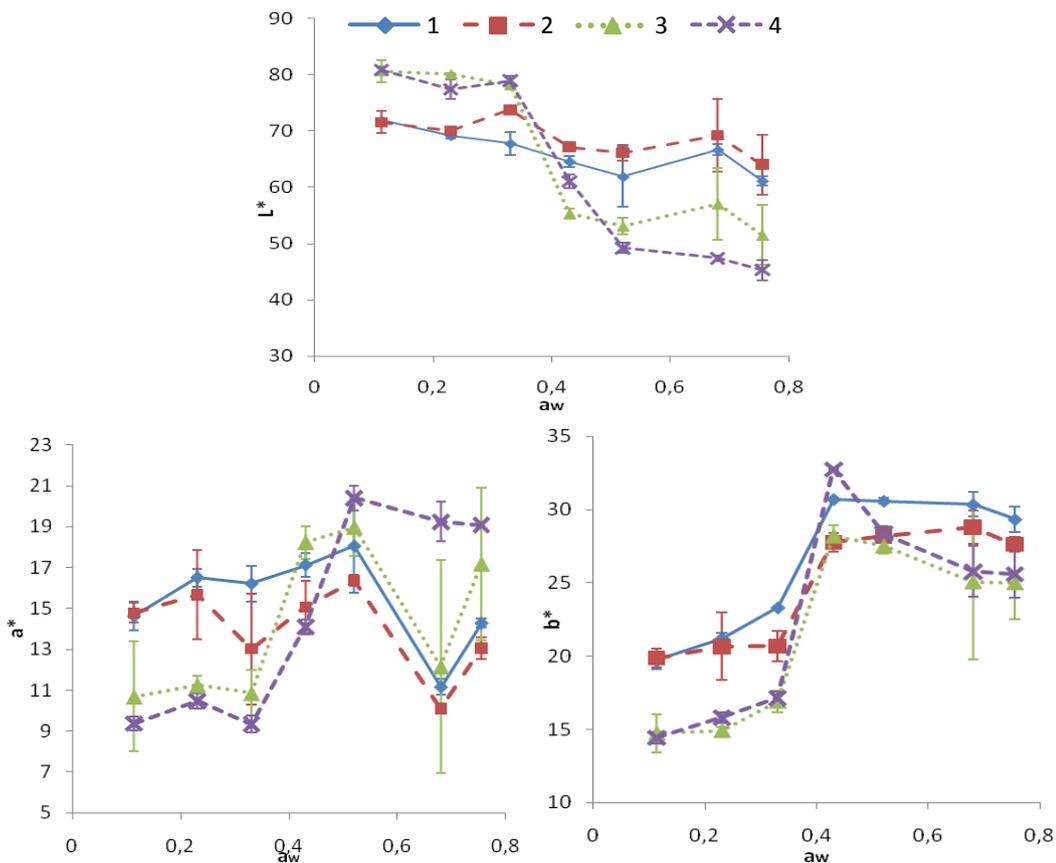
**TABLA 8.** Valores críticos de actividad del agua (CWA) y contenido en humedad (CWC) a 20 °C asociados al inicio y al punto medio de la transición de las diferentes muestras de pomelo liofilizado.

Composición	T <sub>g</sub> inicio		T <sub>g</sub> medio	
	CWA	CWC (g agua/g muestra)	CWA	CWC (g agua/g muestra)
<b>PL*</b>	0,089	0,031	0,140	0,043
<b>PL + 30T</b>	0,319	0,027	0,355	0,030
<b>PL + 40T</b>	0,317	0,023	0,352	0,029
<b>PL + 30T + 10M</b>	0,342	0,034	0,394	0,044
<b>PL + 30T + 10GA</b>	0,339	0,034	0,394	0,046

\* Pomelo liofilizado sin solutos (Igual et al., 2011).

### Medida del color de las muestras

En la Figura 4 se observan las variaciones en las coordenadas de color L\*, a\* y b\* de las distintas muestras en función del soluto añadido y la a<sub>w</sub>. Los cambios de color observados en frutas pueden atribuirse, fundamentalmente, a reacciones de pardeamiento enzimático, causado principalmente por acción de la enzima polifenoloxidasas, y pardeamiento no enzimático. Ambas reacciones ocurren a actividades del agua intermedias y dependen del tipo de alimento (Pua et al., 2008; Telis y Martínez-Navarrete, 2010). En general, las muestras con M y GA tienen valores de L\* más altos en a<sub>w</sub> inferiores a CWA. L\* parece disminuir conforme aumenta la humedad de todas muestras, sobre todo al superar los valores de CWA, en torno a a<sub>w</sub>=0,33. Este descenso es más brusco en el intervalo de a<sub>w</sub>=0,33-0,52 y resulta significativo (p<0,05) en las muestras con M, provocando un oscurecimiento de las muestras. Sin embargo, en el caso de las muestras que contienen únicamente trehalosa apenas se observaron diferencias a medida que aumenta a<sub>w</sub>. En general, las muestras con M y GA tienen valores de a\* y b\* significativamente (p<0,05) más bajos en a<sub>w</sub> inferiores a CWA. Estas coordenadas prácticamente no se vieron afectadas por debajo de a<sub>w</sub>=0,33, sin embargo, a valores de a<sub>w</sub> mayores se produce un aumento más acusado y significativo (p<0,05) en ambas hasta a<sub>w</sub>=0,52 y a<sub>w</sub>=0,43, en a\* y b\*, respectivamente. A mayores a<sub>w</sub>, a\* parece mantenerse mejor en las muestras con GA, mientras que b\* disminuye significativamente (p<0,05) en las muestras con M y GA a partir de a<sub>w</sub>=0,43 al aumentar el nivel de humectación.



**FIGURA 4.** Coordenadas de color L\*, a\*, b\* de las muestras en función de la a<sub>w</sub>. Código: 1 PL+30T; 2 PL+40T; 3PL+30T+10M; 4 PL+30T+10GA.

Como se muestra en las Tablas 9 y 10, los cambios de color observados en el intervalo de a<sub>w</sub>=0,33-0,43 produjeron un aumento significativo (p<0,05) del ángulo de tono y del croma, en relación con el desarrollo de un color más pardo en las muestras. Este aumento fue más acusado en el croma de las muestras con M y GA. Estos cambios pueden atribuirse a que las reacciones de Maillard, responsables del pardeamiento no enzimático, son más frecuentes en sistemas con humedad intermedia, debido a 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 ralentiza ambos fenómenos (Acevedo et al., 2006; Telis y Martínez-Navarrete, 2010).

**TABLA 9.** Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) del tono (h\*<sub>ab</sub>) de todas las muestras para cada a<sub>w</sub>.

a <sub>w</sub>	PL + 30T	PL + 40T	PL + 30T + 10M	PL + 30T + 10GA
0,113	53(1)	53(1)	66(20)	56,99(0,13)
0,23	52,1(0,3)	53(1)	53(1)	56,5(0,5)
0,33	55(1)	58(4)	57(2)	61(1)
0,43	60(1)	61,5(1,5)	57,1(0,5)	66,7(0,5)

0,52	59(2)	60(0)	55(2)	54,3(0,6)
0,68	69,8(0,2)	71(0)	63(14)	53(1)
0,755	64(1)	64,7(0,5)	1(0)	53(3)

**TABLA 10.** Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) del croma ( $C^*_{ab}$ ) de todas las muestras para cada  $a_w$ .

$a_w$	PL + 30T	PL + 40T	PL + 30T + 10M	PL + 30T + 10GA
0,113	24(1)	24(1)	17(3)	17,2(0,5)
0,23	26,8(0,5)	26(3)	18,7(0,5)	18,9(0,5)
0,33	28(1)	24(2)	20(1)	19,5(0,5)
0,43	35(1)	32(1)	34(1)	35,7(0,2)
0,52	35(2)	33(1)	33(1)	35(1)
0,68	32(1)	30(1)	28(2)	32(2)
0,755	32,6(0,2)	31(1)	30(4)	32(1)

En la Tabla 11 se muestran las diferencias de color,  $\Delta E^*$ , calculadas tomando como referencia las coordenadas para  $a_w=0,113$ . Como puede observarse  $\Delta E^*$  comienza a producirse cuando se alcanzan los valores de CWA ( $a_w=0,33$ ). Además, la magnitud del cambio de color es dependiente de la presencia de M y GA. Así, las muestras con estos solutos sufrieron el mayor cambio de color significativo ( $p<0,05$ ) en el intervalo de  $a_w=0,33-0,43$  en el caso de la M, y  $a_w=0,33$  y  $0,52$  en el caso de la GA.

Los cambios de color observados en las muestras a  $a_w$  inferiores de  $0,43$  podrían relacionarse con el desarrollo de reacciones de Maillard, mientras que los que ocurren a  $a_w$  superiores podrían tener mayor relación con reacciones de pardeamiento enzimático, las cuales parecen verse potenciadas por efecto de la adición de M y GA (Acevedo et al., 2006).

**TABLA 11.** Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de las diferencias de color ( $\Delta E^*$ ) respecto a la muestra con menor  $a_w$  de todas las muestras para cada  $a_w$ .

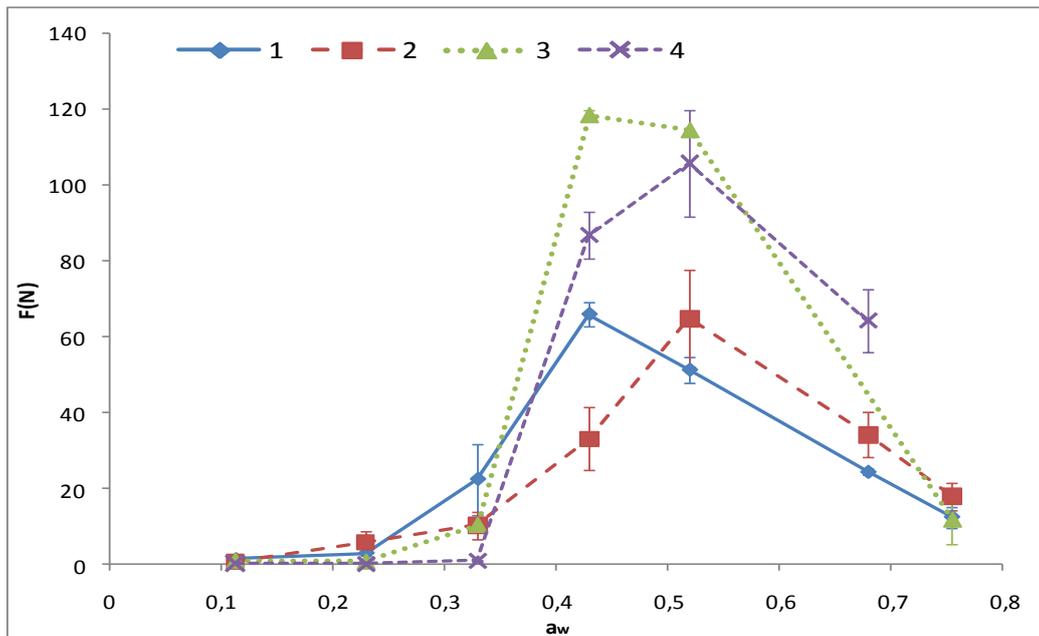
$a_w$	PL + 30T	PL + 40T	PL + 30T + 10M	PL + 30T + 10GA
0,113	-	-	-	-
0,23	3,6(1,5)	4(1)	6(5)	4(1)
0,33	5,8(2,7)	4(3)	6(4)	3(1)
0,43	13(1)	9,1(0,5)	31(5)	27,4(0,6)
0,52	15,5(5,6)	10(1)	33(5)	36(1)
0,68	12(1)	10(1)	26(1)	37(1)
0,755	14(1)	11(1)	33(5)	38,5(1,5)

## Estudio de las propiedades mecánicas

Inmediatamente después de liofilizar, el pomelo con solutos es un producto seco y altamente poroso, por tanto, muy higroscópico. Al introducirlo en las cámaras a diferentes  $a_w$  su contenido en humedad se modificará hasta su equilibrio con la del ambiente, lo que implica que a  $a_w$  elevadas el producto adsorberá agua, que interactuará con los solutos y modificará las características iniciales, pudiendo provocar fenómenos de compactación, apelmazamiento, incremento de adhesividad y gomosidad, cristalización de solutos, etc. mientras que en las cámaras de  $a_w$  bajos el producto logrará mantener sus características durante más tiempo. A nivel

experimental, Telis y Martínez-Navarrete (2010) propusieron que la evolución de la fuerza máxima obtenida 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 la figura 7 se muestra la fuerza máxima (N), obtenida en el ensayo de punción llevado a cabo en las distintas muestras de pomelo liofilizado con solutos equilibradas a distintos niveles de actividad del agua. Como puede observarse la  $F$  máxima depende del nivel de humectación de la muestra. En general, las muestras equilibradas a  $a_w=0,113$  presentaban aspecto pulverulento y frágil, lo que indica su mínimo valor de fuerza máxima alcanzado. El valor máximo de la fuerza se obtuvo para la muestra PL+30T+10M a  $a_w= 0,43$  seguida de la muestra PL+30T+10GA a  $a_w=0,52$ , es decir, la goma arábica conseguirá que, una vez alcanzado el estado gomoso, el endurecimiento del producto sea ligeramente menor que en las muestras con maltodextrina. En general, en todas las muestras los picos de fuerza se produjeron cuando se superó el valor crítico de actividad del agua, CWA, ( $a_w$  en torno a 0,4), momento en que se incrementan los parámetros mecánicos hasta alcanzar un máximo debido al apelmazamiento del sistema causado por las interacciones agua-solutos al pasar de estado vítreo a estado gomoso y posterior cristalización. Además, se observa que la adición de un mayor porcentaje de T permitió que el máximo endurecimiento del producto se produjera a  $a_w$  mayores (0,52). Las propiedades mecánicas del pomelo liofilizado con M o con GA se verán más afectadas que las muestras que únicamente contienen T cuando se sobrepasen sus respectivos valores de CWA y  $T_g$ , dando lugar a problemas de calidad en el producto.

La reducción posterior de la fuerza ejercida con el nivel de humectación a partir de  $a_w=0,53$  se debe a que el material se vuelve deformable; además, como se ha comentado anteriormente, se produce cristalización de solutos, dando lugar a cambios en la matriz amorfa, que también afectan a la textura.



**FIGURA 5.** Fuerza (N) obtenida en el ensayo de compresión para cada muestra y en función del nivel de  $a_w$ . Código: 1 PL+30T; 2 PL+40T; 3PL+30T+10M; 4 PL+30T+10GA.

## CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la adición de solutos, como la trehalosa, maltodextrina y goma arábica, al puré de pomelo liofilizado consigue aumentar la actividad del agua crítica (CWA) asociado a la transición vítrea, incrementando su estabilidad y mejorando sus condiciones de conservación, retrasando el cambio de estado de vítreo a gomoso. En este sentido se recomienda la combinación de trehalosa con goma arábica o maltodextrina, indistintamente, por provocar un mayor aumento en CWA en comparación con las muestras que únicamente tenían trehalosa. Por encima del CWA se producen fenómenos de apelmazamiento y cambios de color que reflejan reacciones de pardeamiento, por lo que la elección de un envase apropiado es importante para mantener la calidad del producto. En cuanto a la evaluación sensorial, la adición de maltodextrina o goma arábica al pomelo liofilizado no presentó diferencias significativas en los atributos analizados, ni en la preferencia de los catadores, por lo que ambos solutos podrían emplearse indistintamente.

## REFERENCIAS

- Acevedo, N.; Schebor, C.; Buera, M. P. 2006. Water–solids interactions, matrix structural properties and the rate of non-enzymatic browning. *Journal of Food Engineering*, **77**: 1108-1115.
- Adhikari, B.; Howes, T.; Bhandari, B. R.; 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.

- Barbosa-Canovas, G.; Ortega-Rivas, E.; Juliano, P., Yan, H. 2005. Food powders: physical properties, processing and functionality. Kluwer Academic/Plenum Publisher New York, N.Y. 372.
- BeMiller, J.N.; Whistler, R.L. 1996. Carbohydrates. In: Fennema, O.R. (ed.), *Food Chemistry*. Third ed. Marcel Dekker, New York.
- Bhandari, B. R., Howes, T. 1998. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. *Journal of Food Engineering*, **40**: 71-79.
- Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemistry Society*. **62**. 1723-1732. En Martínez-Navarrete, N.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito-Maupoe, P. 2000. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Universidad Politécnica de Valencia.
- Chirife, J.; Iglesias, H. A. 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. Part 1- a review. *Journal of Food Technology*. **13**: 159-174.
- De Luis, D. A.; Aller, R.; Cabezas, G.; Rojo, S.; Terroba, C.; Izaola, O.; Cuéllar, I.; González-Sagrado, M. 2002. Aplicación de productos liofilizados en dietas modificadas de texturas en un hospital. *Nutrición Hospitalaria XVII*: 240-243.
- Del Caro, A.; Piga A.; Vacca V.; Agabbio M. 2004. Changes of flavonoids, vitamin C and antioxidant capacity in minimally processed citrus segments and juices during storage. *Food Chemistry*, **84**: 99-105.
- Fabra, M. J.; Talens, P.; Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N. 2009. Sorption isotherm and state diagram of grapefruit as a tool to improve product processing and stability. *Journal of Food Engineering*, **93 (2009)**: 52-58.
- Gabas. A.L.; Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A.; Telis-Romero, J. 2007. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, **82**: 246–252.
- Galmarini, M.; Schebor, C.; Zamora, M.; Chirife, J. 2009. The effect of trehalose, sucrose and maltodextrin addition on physicochemical and sensory aspects of fried-dried strawberry. *International Journal of Food Science and Technology*, **44**: 1869-1876.
- Gastronomía & Cía. Maltodextrina. Dirección URL: <<http://www.gastronomiaycia.com/2010/05/14/maltodextrina/>> [Consulta: 12/07/2010].
- Gordon, M.; Taylor, J. S. 1952. Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, **2**: 493-500.
- Greenspan, L. 1977. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solution. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81-89.
- Guio, S.; Barresi, A.; Rovero, G. 2000. A Comparison of Evaporative and Conventional freezing prior to freeze-drying of fruits and vegetables. Trans IChemE, Vol 78, Part C. pp187-192. *Institution of Chemical Engineers* (Ed).
- Igual, M.; García-Martínez, E.; Camacho, M. M.; Martínez-Navarrete, N. 2009. Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chemistry*. **118 (2010)**: 291-299.
- Igual, M.; García-Martínez, E.; Mosquera, L.H.; Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N. 2011. Effect of water activity and storage on quality properties of grapefruit powder. *Drying Technology* (en revisión).
- Infoagro. El cultivo del pomelo. Dirección URL: <<http://www.infoagro.com/citricos/pomelo.htm>> [Consulta: 30/11/2010].
- Iniesta, J. A., Ramírez, E., La goma arábiga en vinos. 2005. *Viticultura/enología profesional*, 100. 54-58. [en línea]. Dirección URL: <[http://www.agrovin.com/agrv/pdf/documentacion/articulos/Goma\\_Arabiga-Viticultura\\_Enologia\\_2005.pdf](http://www.agrovin.com/agrv/pdf/documentacion/articulos/Goma_Arabiga-Viticultura_Enologia_2005.pdf)> [Consulta: 25/10/2010].
- Kimball, D. A., 1999. Procesado de cítricos. Ed. Acribia, S.A., Zaragoza, España.
- Komes, D.; Lovric, T.; Ganic, K.K.; Kljusuric, J.G.; Banovic, M. 2005. Trehalose improves flavour retention in dehydrated apricot puree, *International Journal of Food Science and Technology* **40**: 425–435.
- Lammert, A.; Schmidt, S.; Day, G. 1997. Water activity and solubility of trehalose. *Food Chemistry*. **61**. 139-144. 1998.
- López, H. O. D.; Cernada, M. A.; Fernández, C. R.; Torres, A. L., 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.
- Martínez-Navarrete, N.; Andrés, A.; Chiralt, A.; Fito-Maupoe, P. 2000. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Universidad Politécnica de Valencia.
- Meilgaard, M.; Civille, G.; Carr, B. T. *Sensory Evaluation Techniques*. 1999. CRC Press.
- Mosquera, L.; Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N. 2009. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borojo powder. *Journal of Food Engineering*, **97**: 72-78.
- Mosquera, L. H. 2010. Influencia de la humedad y la adición de solutos (maltodextrina o goma arábica) en las propiedades fisicoquímicas de borojó y fresa en polvo. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Norma UNE-EN-ISO 5495-2009. Análisis Sensorial. Metodología. Prueba de comparación por parejas.
- Pamplona, J. 2003. Salud por los alimentos. Safeliz, Madrid. 102-103.
- Patist, A.; Zoerb, H. 2004. Preservation mechanisms of trehalose in food and biosystems, *Coll. Surf. Biointerf.* **40**: 107-113.
- Pua, C.K.; Hamid, N. S.; Tan, C.P.; Mirhosseini, H.R.; 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.
- Richards, A. B.; Krakowka, S.; Dexter, L.; Schmid, H.; Wolterbeek, A.; Waalkens-Berendsen, D.; Shigoyuki, A.; Kurimoto, M. 2001. Trehalose: a review of properties, history of use and human tolerance, and results of multiple safeties studies. *Food and Chemical Toxicology*, **40**. 2002. 871-898.
- Roos, Y. 1995. Characterization of Food Polymers Using State Diagrams. *Journal of Food Engineering*, **24(3)**: 339-360(22)
- Roos, Y. H.; Karel, M.; Kokini, J. L. 1996. Glass transitions in low moisture and frozen foods: Effects on shelf life and quality. *Food Technology*, **50(11)**: 95-108.
- 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.
- Serra, L.; Aranceta, J. 2006. Nutrición y salud pública. Métodos, bases científicas y aplicaciones. Masson. Barcelona.
- Silva, M.A.; Sobral, P.J.A.; 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**: 426-432.
- Slade, L.; Levine, H. 1991. Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical reviews on Food Science and Nutrition*, **30**: 115-360.
- Spiess, W.; Wolf, W. 1983. The results of the COST90 Project on water activity. En Jowitt, R., Escher, F., Hallström, B., Meffert, H., Spiess, W., Vos, G., (eds). *Physical Properties of Foods*. London and New York. Applied Science Publishers, 65-91.
- Spiess, W., Wolf, W. 1987. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. En Louis, B., Bencho, L. (eds). *Water Activity: theory and applications to foods*. New York. Marcel Dekker Inc., 215-233.
- Stone, H.; Sidel, J. 1993. *Sensory evaluation practices*. Academic Press. San Diego.
- Telis, V. R. N.; Martínez – Navarrete, N. 2010. Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, **43**: 2010. 744-751.
- Van Can, J.; Herman IJzerman, T.; van Loon, L.; Brouns, F.; Blaak, E. 2009. Reduced glycaemic and insulinaemic responses following trehalose ingestion: implications for postprandial substrate use. *British Journal of Nutrition*, **102**: 1395-1399.
- Van den Berg, C.; Bruin, S. 1981. Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. En Rockland, L. B. Stewards, G. F. (eds). *Water activity. Influence on food quality*. Academic Press, New York, pp. 1-61.
- Wolf, W., Spiess, W., Jung, G. 1985. Sorption isotherms and water activity of food materials. *Elsevier Sciences Publishing Co.*, New York.

Xu, G.; Liu, D.; Chen, J.; Ye, X.; Ma, Y.; Shi, J. 2008. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food Chemistry*, **106**: 545-551.