



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ETSIAMN

GRADO EN INGENIERIA AGROALIMENTARIA Y DEL MEDIO  
RURAL

TRABAJO FIN DE GRADO

**ESTUDIO DE VIABILIDAD PARA LA COMERCIALIZACION DE  
FRUTA EN POLVO**

PRESENTA

**MIGUEL ANGEL CASANOVA GONZALEZ**

DIRECTORA ACADÉMICA  
NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE

DIRECTORA EXPERIMENTAL  
CLAUDIA AGUDELO STERLING

VALENCIA, JUNIO 2014



**TITULO:** Estudio de viabilidad para la comercialización de fruta en polvo

## **RESUMEN**

La fruta en polvo puede ser una alternativa para promover su consumo entre la población. Algunas ventajas de este formato son la mucha mayor estabilidad de producto y la mayor comodidad de su manejo, en relación con su mayor facilidad de transporte y almacenamiento. La obtención de fruta en polvo puede ser por técnicas de liofilización o atomización. La elección de una u otra técnica debe contemplar aspectos de calidad del producto y también su coste. Desde este punto de vista, en este trabajo, se han comparado diferentes productos de pomelo en polvo obtenidos por atomización y por liofilización. Para cada uno de ellos se ha analizado su humedad, higroscopicidad, porosidad, solubilidad, actividad enzimática, color, contenido en carotenoides, fenoles y flavonoides totales, así como en vitamina C y capacidad antioxidante. Además se ha calculado su precio, a escala de laboratorio, considerando el coste de las materias primas utilizadas en cada caso, el rendimiento de producto en polvo obtenido y el coste asociado al consumo eléctrico de cada equipo empleado en cada proceso. Los resultados obtenidos permiten recomendar la liofilización frente a la atomización para la obtención de pomelo en polvo. Las altas temperaturas a las que se somete al producto durante la atomización hacen que se pierda una cantidad importante de compuestos funcionales y se afecte el color del producto. Además, especialmente el bajo rendimiento de este proceso, hace que el precio del producto atomizado sea del orden de tres veces mayor que el del liofilizado.

**Palabras clave:** liofilización, atomización, calidad sensorial, calidad funcional, coste

**Autor:** Miguel Ángel Casanova González

**Localidad y fecha:** 30/06/2014

**Tutor:** Nuria Martínez Navarrete

**Director experimental:** Claudia Agudelo Sterling

**TITULO:** Viability study for powdered fruit commercialization

## **SUMMARY**

Powdered fruit can be an alternative to promote its consumption among the population. Some advantages of this product format are the much greater product stability and the convenience of its handling, relative to its easier transport and storage. Obtaining fruit powder can be by spray or freeze-drying techniques. Choosing one or the other technique should include aspects of product quality and its cost. From this point of view, in this work, we have compared different grapefruit powder products obtained by freeze and spray-drying. For each powdered product we have analyzed its moisture, hygroscopicity, porosity, solubility, enzymatic activity, color, total carotenoid, phenols and flavonoids content, also as vitamin C, and the antioxidant capacity. Also their price was calculated, at a laboratory scale, considering the cost of the raw materials used in each case, the performance of the obtained powder and the cost associated with power consumption of each equipment used in each process. The results allow us to recommend freeze-drying to obtain powdered grapefruit. The high temperatures to which the product is subjected during spray-drying cause a significant loss of functional compounds and an impact in the color of the product. Furthermore, especially the low performance of this process, leads to a price of the spray-dried product in the order of three times greater than that of the lyophilized one.

**Key words:** freezedrying, spraydrying, sensory quality, functional quality, cost

**Author:** Miguel Ángel Casanova González

**Place and date:** 30/06/2014

**Tutor:** Nuria Martínez Navarrete

**Director experimental:** Claudia Agudelo Sterling

En primer lugar quisiera mencionar a mis directoras: Nuria Martínez Navarrete y Claudia Agudelo Sterling, porque sin ellas este trabajo no hubiera sido posible. Por todo, por la oportunidad que me han dado, por todo este tiempo y por todo lo que me han enseñado. Además agradecer a todas las demás personas que han estado trabajando en el laboratorio. Por su apoyo, por esas charlas sobre la escuela, por esos momentos de descanso en la máquina de café. También gracias a esas personas del departamento que a las 21:00 de la noche aun siguen allí y que lo dejan todo por echarte una mano.

Me llevo de aquí además del trabajo fin de grado, amigos, experiencias y muy buenos recuerdos.

Mencionar también a la dirección de la escuela, por su “previsión, celeridad y cabeza” para resolver los problemas. De todas formas somos la punta de lanza ¿no?

Y mas allá del trabajo fin de grado, a mis amigos. A todos, por la paciencia, por los ánimos, por las risas y por aguantarme en esos momentos de estrés total. A mi familia y mi pareja por estar siempre ahí. Por escucharme aunque suene a chino, por apoyarme, por aguantarme, por ser como sois.

Por último, queremos agradecer la ayuda recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad, a través del proyecto AGL 2012-39103, que ha permitido la realización de la parte experimental de este trabajo.

## INDICE

PAGINA

1. INTRODUCCION.....	1
2. MATERIAL Y METODOS.....	3
2.1. MATERIA PRIMA .....	3
2.2. PREPARACION DE LA MUESTRA Y CONDICIONES DE LIOFILIZACIÓN Y ATOMIZACIÓN .....	3
2.3. CINETICA DE LIOFILIZACIÓN.....	5
2.4. DETERMINACIONES ANALÍTICAS.....	6
2.4.1. Humedad.....	6
2.4.2. Solubilidad.....	6
2.4.3. Higroscopicidad.....	6
2.4.4. Porosidad.....	6
2.4.5. Densidad aparente.....	7
2.4.6. Color.....	7
2.4.7. Fitoquímicos: carotenoides, fenoles y flavonoides totales.....	8
2.4.8. Vitamina C.....	8
2.4.9. Actividad antioxidante.....	8
2.4.10. Pectilmetilesterasa (PME).....	9
2.4.11. Peroxidasa (POD).....	9
2.5. ESTUDIO ECONÓMICO .....	10
2.6. ANALISIS ESTADÍSTICO.....	10
3. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	10
3.1. CINETICA DE LIOFILIZACIÓN.....	10
3.2. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS.....	12
3.2.1. Color y actividad enzimática.....	12
3.2.2. Fitoquímicos .....	15
3.3. CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS EN POLVO.....	16
3.3.1. Propiedades físicas.....	16
3.3.2. Color y actividad enzimática.....	18
3.3.3. Fitoquímicos y actividad funcional.....	19
3.4. ESTUDIO ECONÓMICO .....	20
4. CONCLUSIONES.....	21
5. BIBLIOGRAFIA .....	22

## INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

PAGINA

TABLA 1. Composición de las muestras antes de atomizar y liofilizar.....	4
TABLA 2. Valores promedio de la actividad POD y PME de las muestras antes de su liofilización o atomización .....	13
TABLA 3. Valores medios de los fitoquímicos en el pomelo fresco, licuado y las diferentes muestras formuladas.....	15
TABLA 4. Propiedades físicas medidas a los productos en polvo.....	17
TABLA 5. Atributos de color y actividades PME (PME, U/g) y POD (POD, Abs+min-1*g-1)de los productos en polvo.....	19
TABLA 6. Fitoquímicos analizados en los productos en polvo y su actividad antioxidante.....	20
TABLA 7. Estudio económico.....	21
FIGURA 1a. Cambios de contenido de agua durante la liofilización de los productos óptimo 1 (negro) y óptimo 2 (gris).....	11
FIGURA 1b. Curva de secado durante la liofilización de los productos óptimo 1 (negro) y óptimo 2 (gris).....	11
FIGURA 1c. Curva de velocidad de secado durante la liofilización de los productos óptimo 1 (negro) y óptimo 2 (gris).....	12
FIGURA 2a. Luminosidad de cada producto con respecto al fresco. Sigue la nomenclatura de la Tabla 1 .....	14
FIGURA 2b. Plano cromático a*-b* de cada producto con respecto al fresco. Sigue la nomenclatura de la Tabla 1 .....	14
FIGURA 2c. Diferencias de color ΔE de cada producto con respecto al fresco. Sigue la nomenclatura de la Tabla 1 .....	15

## 1. INTRODUCCION

Las frutas son alimentos básicos y de gran interés en la nutrición humana. El beneficio del consumo de frutas en la salud parece estar relacionado con la presencia de diversos compuestos que pertenecen al grupo de los fitoquímicos o sustancias bioactivas. Estas sustancias, aunque no tienen una función nutricional claramente definida para la salud humana, pueden tener un impacto significativo en el curso de algunas enfermedades y ser indispensables a largo plazo para nuestra salud (Hannum, 2004; Kaur y Kapoor, 2001; Rui-Hai-Liu, 2003). Este efecto parece estar relacionado con la prevención de distintos tipos de cáncer y de enfermedades cerebrovasculares y cardiovasculares, e incluso de la enfermedad de Alzheimer (Martínez-Navarrete et al., 2008). Sin embargo, las frutas tienen dos grandes problemas que limitan su disponibilidad: su estacionalidad y su corta vida útil. De hecho, el consumo de fruta ha disminuido paulatinamente en los últimos años, dado que han cambiado los hábitos alimenticios de la sociedad. Por otra parte, el consumidor, que es cada vez más exigente, demanda alimentos de muy alta calidad sensorial, seguros, saludables y de fácil manejo. Con todo lo anterior, resulta de gran interés ofrecer al mercado nuevas formas de consumir fruta que cumplan con las expectativas de calidad y sean asequibles para la población. En este sentido, lo que se plantea en este trabajo es el estudio de la viabilidad de la comercialización de fruta en polvo.

Los productos en polvo tienen una humedad mínima, por lo que su estabilidad es máxima. Además, en esta forma, su transporte y almacenamiento es mucho más fácil y económico. El consumo de este tipo de productos podría ser tanto en polvo, como ingrediente para la elaboración de otros alimentos del tipo productos lácteos, ensaladas o postres, por ejemplo, como reconstituido para su ingesta como puré, refresco o zumo. La obtención de fruta en polvo de muy alta calidad puede ser por técnicas de liofilización o atomización. La liofilización se basa en la deshidratación por sublimación de un producto congelado. Debido a la ausencia de agua líquida y a las bajas temperaturas necesarias para el proceso, la mayoría de las reacciones de deterioro se detienen, lo que da un producto final con buen sabor, aroma y un alto valor nutritivo (Iguar et al., 2011; Dixon y Jen, 1977; Lenart y Flink, 1984; Ponting, 1973). La atomización es una técnica de secado que se basa en pulverizar un líquido contra una corriente de aire caliente. De esta manera se elimina el agua del líquido pulverizado, obteniendo sólo los solutos que contenga. Las altas temperaturas que utiliza esta técnica podrían ser un problema desde el punto de vista de su efecto diversos compuestos termolábiles y volátiles, de alto valor funcional y sensorial, respectivamente. Sin embargo, los tiempos de proceso son muy cortos, lo que puede contribuir a que estas pérdidas sean mínimas.

Desde el punto de vista de la viabilidad de nuevos productos, otro aspecto a tener en cuenta es su coste para el consumidor. A grandes rasgos, los costes de producir fruta

en polvo por liofilización o atomización serían los siguientes. En la liofilización en primer lugar, hay que congelar el producto y el tiempo total consumido por este proceso y por la propia sublimación es muy largo, lo que conlleva costes altos. También hay que mencionar el alto coste de la etapa de sublimación en sí, debido a que se realiza en condiciones de baja presión. Como aspecto más positivo está el alto rendimiento en solutos de esta operación, que debe ser del 100 %. Para la atomización hay que partir de un licuado de la fruta, lo que supone, además de un coste adicional, la generación de un subproducto que habrá que procesar de alguna forma. Además, en este subproducto pueden estar eliminándose componentes nutritivos y funcionales de la fruta que afectarán a la calidad del producto final obtenido. Por otra parte, el proceso de atomización también es lento y, además, el rendimiento en solutos es bajo, especialmente cuando se trabaja con frutas, lo que supone un sustancial aumento de los costes.

En este estudio se ha trabajado con pomelo. El pomelo es una gran fuente de vitaminas, minerales, ácidos orgánicos y compuestos fenólicos con importantes beneficios para la salud (Burgess y Andrade, 2006). Los principales ácidos orgánicos de los cítricos son el cítrico, el málico y el tartárico (Belitz y Grosch, 1997). Por su parte, los ácidos fenólicos y las flavanonas son los dos principales grupos de compuestos fenólicos en zumos de frutas cítricas (Keleşbek, 2010; Rapisarda et al., 1999). Numerosas investigaciones han demostrado que los compuestos fenólicos tienen efecto antiinflamatorio (Mamani-Matsuda et al., 2006), anticancerígeno (Knekt et al., 1997) y antimicrobiano (Puupponen-Pimiä et al., 2005). Las variedades de pomelo pueden clasificarse en dos grupos dependiendo de la tonalidad de su pulpa. En el primer grupo se incluyen las variedades blancas que tienen la pulpa de color amarillo. Entre ellas podemos distinguir las variedades Duncan y Marsh. El segundo grupo engloba a las variedades pigmentadas, con la pulpa de un tono rojizo debido al pigmento licopeno, entre las que destacamos las variedades Burgundy, Ruby, Star Ruby, Thompson o Pink Marsh (Infoagro, 2011). La variedad Star Ruby es la más conocida por los consumidores y la más comercial y es la que se ha utilizado en este trabajo. Las variedades pigmentadas de pomelo contienen mayores cantidades de carotenoides. La estrecha relación entre la vitamina A y los carotenoides se reveló cuando se determinó la forma estructural de ambos (Belitz y Grosch, 1997). La carencia de esta vitamina provoca enfermedades de la visión y las mucosas, inhibiciones del crecimiento y mal funcionamiento del sistema inmunológico. La provitamina A o  $\beta$ -caroteno se transforma en vitamina A en nuestro organismo conforme éste lo necesita. Por otro lado, también se ha demostrado el papel esencial de la vitamina E o tocoferol para el desarrollo normal y el mantenimiento del sistema nervioso central, los nervios periféricos y los músculos (Chun et al., 2006).

Si bien es cierto que los productos en polvo gozan de una gran estabilidad química, bioquímica y microbiológica, es cierto que su mayor problema está en relación con

algunas de sus propiedades físicas. El colapso que ocurre en sus partículas es su principal problema, ya que conlleva problemas de pegajosidad y apelmazamiento. Éste ocurre dependiendo de la humedad del producto, de manera que se da por encima de un valor crítico de humedad que es especialmente bajo en el caso de productos de fruta, dado su alto contenido en azúcares de bajo peso molecular y en ácidos. Esto supone problemas de estabilidad durante el almacenamiento de los productos pero también problemas durante el procesado, como ocurre en el caso de la atomización. La pegajosidad que desarrolla el polvo cuando se está secando hace que el producto quede pegado a las boquillas de atomización y a las paredes del equipo, lo que dificulta el proceso y disminuye en gran medida su rendimiento, como se ha comentado anteriormente. Desde este punto de vista, es frecuente la incorporación de solutos de alto peso molecular, como coadyuvantes del proceso y/o estabilizadores del producto. Estos solutos aumentan la humedad crítica a partir de la cual comienza el colapso del polvo (Mosquera et al., 2010).

Para lograr el objetivo de este trabajo, que es definir las mejores condiciones para la obtención de pomelo en polvo, se va a comparar los productos obtenidos por atomización y por liofilización teniendo en cuenta algunas características de calidad de los diferentes productos obtenidos y los costes de éstos.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

### **2.1 Materia prima**

Se empleó pomelo (*Citrus paradise* var. Star Ruby) adquirido siempre en la misma cadena de supermercados de Valencia. Las piezas de fruta fueron seleccionadas de acuerdo a su tamaño, color, firmeza y ausencia de daños físicos superficiales, según la apreciación visual. En cuanto a los solutos empleados como aditivos para la obtención del polvo de pomelo en polvo, se utilizó goma arábica y fibra de bambú (Sigma-Aldrich, USA)

### **2.2 Preparación de la muestra y condiciones de liofilización y atomización.**

Se prepararon muestras de pomelo con diferente composición, como se detalla en la Tabla 1. El proceso de atomización requiere partir de un producto suficientemente fluido, en este caso obtenido del licuado del pomelo. Para la liofilización se puede trabajar con la materia prima en cualquier forma. Para aprovechar toda la fruta ésta se liofilizó previamente triturada, pero con el fin de comparar los procesos de liofilización y atomización se liofilizó, además, el licuado. Las condiciones de ambos procesos

fueron las seleccionadas como óptimas en trabajos previos en los que se consideraban como variables la concentración de goma arábica (GA) y de fibra de bambú (FB) a añadir para facilitar el proceso y/o estabilizar el producto en polvo obtenido, así como la humedad de entrada del producto al liofilizador ( $x_w$ ) en el caso de la liofilización (74% ó 90%) y la temperatura de entrada ( $T_e$ ) del producto al atomizador (120 ó 126 °C). Los estudios previos tanto de liofilización (Machirant, 2014) como de atomización (Luján, 2013) permitieron establecer dos productos en polvo óptimos para cada tecnología. El que se ha llamado óptimo 1, en ambos casos, fue el que presentó las mejores características a nivel sensorial y funcional y el óptimo 2 el más diferente a éste considerando sólo las propiedades sensoriales o funcionales. Éste fue el que mostró las mejores características sólo a nivel sensorial en el caso de los productos liofilizados y sólo a nivel funcional en el caso del producto atomizado.

**Tabla 1. Composición de las muestras antes de liofilizar y atomizar.**

Tecnología	Productos	Tratamiento	$x_w/T_e$ <sup>(1)</sup>	FB <sup>(2)</sup>	GA <sup>(3)</sup>	Denominación
LIOFILIZACION	Óptimo 1	Triturado	74	0,76	1,27	LT <sub>OP1</sub>
	Óptimo 2		90	0	1,27	LT <sub>OP2</sub>
	Óptimo 1	Licuado	74	0,76	1,27	LL <sub>OP1</sub>
	Óptimo 2		90	0	1,27	LL <sub>OP2</sub>
ATOMIZACIÓN	Óptimo 1	Licuado	120	0	4,68	ATM <sub>OP1</sub>
	Óptimo 2		126	2,66	11,64	ATM <sub>OP2</sub>

<sup>(1)</sup> $x_w$ : g agua/100gpomelo+solutos;  $T_e$ : temperatura de atomización (°C). <sup>(2)</sup>FB: fibra de bambú (g/100g pomelo). <sup>(3)</sup>GA: goma arábica (g/100g pomelo).

Para la obtención de las correspondientes muestras se partió de la fruta previamente lavada, pelada y cortada. En el caso de las muestras a liofilizar, parte de la fruta se trituró mediante un robot de cocina (Thermomix TM 21, Vorwerk, Spain) y se mezcló posteriormente con los diferentes solutos, utilizando un agitador magnético (MBG-05E OVAN, EU) a 750 rpm, hasta obtener un puré homogéneo. Otra parte de la fruta se licuó y de igual forma se le incorporaron los distintos solutos. Posteriormente se aplicó un pretratamiento de secado parcial mediante el uso de un microondas (Moulinex Ultimys Duocombi, 2W/g) para aquellos casos en el que la  $x_w$  era del 74%. El nivel de deshidratación se controló a partir de la humedad inicial del producto y su variación de peso en función del tiempo. Para los que la  $x_w$  era del 90%, se les adicionó el agua necesaria. Las muestras obtenidas se dispusieron en bandejas formando una capa de 0,5 cm de espesor y se congelaron a -40°C durante 48 h hasta su liofilización, la cual se realizó con un liofilizador Telstar Lioalfa-6, a 0.021 Pa y -59°C durante 24 h, tiempo

establecido según el estudio de cinética que se detalla posteriormente. La muestra deshidratada obtenida, se trituró hasta obtener un producto en polvo homogéneo.

Por su parte, para el proceso de atomización el pomelo fue licuado y mezclado con la GA y FB, preparadas previamente en una disolución en agua a la concentración indicada en la Tabla 1. La incorporación de los solutos se realizó de igual forma que se ha descrito para la liofilización, hasta obtener un producto homogéneo. Una vez preparadas las disoluciones se mezclaron 700 g de cada una de ellas con 700 g de licuado de pomelo. Inmediatamente fueron congeladas a  $-40^{\circ}\text{C}$ , en un ultracongelador (ARC-45/87, Dycometal), hasta su posterior atomización. Para ello, las muestras se sacaron 24 h antes del congelador y se mantuvieron en nevera hasta su procesado. Para la atomización de las muestras se empleó un atomizador (Buchi-mini B-290, Suiza). En todos los casos la velocidad de aspiración, el flujo del alimento y el aire de atomización fueron de  $35\text{ m}^3/\text{h}$ ,  $9\text{ mL}/\text{min}$  y  $473\text{ L}/\text{h}$ , respectivamente. La temperatura de entrada fue variada según la Tabla 1.

Tanto el pomelo triturado, como el licuado, como las diferentes muestras antes de liofilizar y atomizar fueron caracterizados a nivel de fitoquímicos, color y actividad enzimática como se describe en el apartado 2.4. De igual forma, una vez obtenidos los productos en polvo de los diferentes tratamientos, éstos fueron recuperados en viales y mantenidos en un desecador con silicagel, a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ), hasta realizar las diferentes determinaciones de humedad, solubilidad, higroscopicidad, porosidad, densidad, fitoquímicos, o compuestos bioactivos, color y actividad enzimática (apartado 2.4).

### **2.3 Cinética de liofilización**

Para determinar el tiempo óptimo de liofilización se realizó un estudio de cinética de deshidratación de las dos muestras preparadas a partir de la fruta triturada. Para ello se introdujeron en el liofilizador bandejas en las mismas condiciones que se han descrito en el apartado anterior, excepto que cada bandeja se mantuvo un tiempo diferente en el liofilizador (240, 360, 480, 540, 600, 660, 720, 960, 1200, 1320 y 1440 minutos). La cantidad de muestra en cada bandeja fue pesada antes y después del procesado.

## 2.4 Determinaciones analíticas

### 2.4.1 Humedad

El contenido en agua se determinó por el método gravimétrico en estufa a vacío (Vaciotem, J.P. Selecta) a 60°C hasta peso constante.

### 2.4.2 Solubilidad

Se evaluó de acuerdo a la metodología descrita por Mimouni *et al.*, 2009 con algunas modificaciones. Al pomelo en polvo se le adicionó agua destilada en un vaso de precipitados de 50 mL conectado a un baño de agua circulante (Refrigerated Circulator 9101, PolyScience), a 20°C y bajo agitación magnética constante (750 rpm) hasta lograr el mismo contenido de sólidos solubles que las muestras formuladas para los distintos procesos. Al final de cada periodo de rehidratación, 1,5 g de la disolución obtenida fue muestreada, por triplicado, para la determinación del contenido de los sólidos totales (ST), por el método gravimétrico de secado en estufa a 60°C y a vacío (Vaciotem, J.P. Selecta) durante 24 h. Al mismo tiempo, parte de la muestra rehidratada fue centrifugada a 10000 rpm durante 10 minutos a 4°C. El sobrenadante se filtró (papel filtro Whatman n°. 1) a vacío. Posteriormente, 1,5 g del filtrado fue muestreado por triplicado para la determinación de los sólidos solubles (SS), por el mismo método gravimétrico que los ST. La solubilidad se determinó según la (ec. 1)

$$s = \frac{m_{ss}}{m_{st}} * 100 \quad (1)$$

### 2.4.3 Higroscopicidad

Se siguió la metodología de Cai y Corke (2000) colocando 1g de muestra en un ambiente creado por una disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada (81% de humedad relativa), a 25°C durante 24 h en un desecador cerrado herméticamente. Las muestras fueron pesadas antes y después de la experiencia y los resultados se expresaron como g de agua ganada/100 g de solutos de pomelo.

### 2.4.4 Porosidad

Para el cálculo de la porosidad ( $\epsilon$ ) se utilizó la (ec. 2), siendo  $\rho$  la densidad real y  $\rho_a$  la densidad aparente. Para obtener  $\rho$  se aplicó la ec. (3), donde  $x_w$  es la fracción másica de agua del producto en polvo,  $\rho_{HC}$  es la densidad de los hidratos de carbono (1,4246 g/cm<sup>3</sup>) y  $\rho_{agua}$  es la densidad del agua (0,9976 g/cm<sup>3</sup>). Para obtener el valor de la densidad aparente ( $\rho_a$ ) se llevó a cabo la metodología explicada en el punto 2.4.5.

$$\varepsilon = \frac{\rho - \rho_a}{\rho} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{x_w}{\rho_w} + \frac{(1-x_w)}{\rho_{HC}}} \quad (3)$$

#### 2.4.5 Densidad aparente

Los valores de  $\rho_a$  se obtuvieron aplicando la ec. (4), donde  $m$  hace referencia a la masa de polvo (g) y  $V_f$  al volumen ocupado por la muestra ( $\text{cm}^3$ ) después de haber sido sometida, una vez colocada en un tubo de ensayo graduado, a un proceso de vibración mediante un Infrared Vortex Mixer (F202A0164) a 1600 rpm durante 10 s.

$$\rho_a = \frac{m}{V_f} \quad (4)$$

#### 2.4.6 Color

La obtención de las propiedades ópticas se realizó midiendo el espectro de reflexión (colorímetro MINOLTA CM-2002, Japón). Se seleccionó el espacio de color uniforme CIE-L\*a\*b\* para obtener las coordenadas de color, donde L\* indica luminosidad, a\* indica cromaticidad de un eje verde (-) a rojo (+) y b\* cromaticidad de un eje azul (-) a amarillo (+). Las coordenadas de color se obtuvieron utilizando el observador 10° y el iluminante D65. Las propiedades ópticas de los polvos fueron medidas una vez que se habían compactado las muestras, con la finalidad de obtener muestras con una superficie uniforme, igual porosidad e igual espesor y así disponer de resultados reproducibles. Para ello el polvo se colocó en un soporte de aluminio circular de 11 mm de diámetro y 5,5 mm de altura. La muestra se comprimió en 3 mm usando una sonda cilíndrica de 10 mm acoplada a un texturómetro TA-XT Plus (Stable Micro Systems, UK). Posteriormente, para la medida de color, se colocó un vidrio óptico (CR-A51, cámara Minolta, Japón) entre la muestra y la lente del espectrocolorímetro, dotado de una ventana de medición de 6 mm de diámetro. Las muestras de pomelo fresco y licuado fueron colocadas en una cubeta de 38 x 50 mm situada directamente en el lente del espectrocolorímetro. En este caso la ventana de medición fue de 30 mm de diámetro.

#### 2.4.7 Fitoquímicos: carotenoides, fenoles y flavonoides totales

La determinación de los carotenoides, fenoles y flavonoides totales se realizó por espectrofotometría. La medida de absorbancia se realizó a 446nm, 765nm y 430nm, respectivamente, utilizando un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Electron Corporation, USA). Para la extracción de los carotenoides totales se siguió la metodología descrita por Olives Barba *et al.* (2006) y los resultados se expresaron como mg de  $\beta$ -caroteno/100 g de solutos de pomelo. La determinación de los fenoles totales se llevó a cabo utilizando el ensayo Folin-Ciocalteu, según Benzie y Strain (1999). Para la extracción de los fenoles totales se siguió la metodología descrita por Tomás-Barberán *et al.* (2001). Los resultados se expresaron como mg ácido gálico/100 g de solutos de pomelo, a partir de una recta patrón. Los flavonoides totales se determinaron tomando 1 mL del mismo extracto obtenido para de los fenoles totales, al que se le añadió 1 mL de una dilución en metanol de  $AlCl_3$  (20g/L) y se dejó en oscuridad durante 30 minutos. Se cuantificaron empleando rutina como patrón.

#### 2.4.8 Vitamina C

Para la determinación de la vitamina C se procedió a la reducción del ácido dehidroascórbico (DHAA) a ácido ascórbico (AA) usando el DL-ditriitol (Sigma-Aldrich), de acuerdo con Sánchez-Moreno *et al.* (2003). Para la determinación del AA se siguió la metodología descrita por Xu *et al.* (2008). Los análisis se realizaron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) empleando un equipo HPLC (Jasco, Italia) con una bomba ternaria (Jasco PU-1580 HPLC pump), un generador de gradiente (LG-1580-02 Ternary Gradient Unit) y un detector UV-visible (MD-1510), con un intervalo de medida de longitud de onda de 190 hasta 650nm. El equipo cuenta con un desgasificador incorporado y un inyector automático. Se empleó una columna Zorbax SB-C18 de 5  $\mu$ m (4,6 x 25 mm), junto con una precolumna (C18 Teknokroma). Los resultados se expresaron como mg de vitamina C/100g de solutos de pomelo.

#### 2.4.9 Actividad antioxidante

El potencial antioxidante total de las muestras evaluó empleando el método del DPPH (Puupponen-Pimiä *et al.*, 2003), basado en la capacidad de las sustancias antioxidantes para captar radicales libres. Este ensayo es recomendado por distintos autores (Sánchez-Moreno *et al.*, 2003). Se midió la absorbancia a 515 nm en un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Electron Corporation, USA). Los resultados se expresaron en % DPPH según la ecuación 5.

$$\%DPPH = \frac{A_{control} - A_{muestra}}{A_{control}} \cdot 100 \quad (5)$$

Donde:  $A_{\text{control}}$  = absorbancia del control (absorbancia de la muestra a tiempo 0);  
 $A_{\text{muestra}}$  = absorbancia de la muestra cuando la reacción se ha estabilizado.

Los resultados fueron expresados como mmoles de trolox equivalente (TE)/100 g de solutos de pomelo, empleando una recta de calibrado en el intervalo de 6.25-150 mol TE.

#### 2.4.10 Pectilmetilesterasa (PME)

La actividad PME se determinó según la metodología descrita por Kimball (1999). El método se basa en la medida de los grupos carboxílicos de la pectina liberados por efecto de la actividad enzimática de la muestra a 30 °C. Para la determinación se mezclaron 5 mL de muestra y 40 mL de una disolución al 1% de pectina de cítricos (Fluka) en NaCl 0,02M, previamente atemperados a 30 °C y ajustado a pH de 6,5 con NaOH. Inmediatamente después se adicionó NaOH 0,01N durante 5 minutos, registrando el consumo de NaOH para mantener el pH. En el caso de los productos en polvo se utilizó la muestra rehidratada en las condiciones descritas en el apartado 2.4.2.

Las determinaciones se realizaron por duplicado. Para la obtención de la actividad de PME se utilizó la ecuación 6.

$$\text{PME} \left( \frac{\text{U}}{\text{g}} \right) = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m_s \cdot t_r} \quad (6)$$

Donde: V = volumen de NaOH (ml); N = normalidad de la NaOH;  $m_s$  = masa de muestra de pomelo (g);  $t_r$  = tiempo de reacción (s)

#### 2.4.11 Peroxidasa (POD)

Para el estudio de la POD se siguió el método descrito por de Ancos et al. (1999). En primer lugar se llevó a cabo la extracción de la muestra. Para ello, se homogenizaron 10 g de ésta con 10 ml de tampón fosfato sódico 0,2M (pH=6,5). Éste se formó a partir de 10 g/L de PVPP insoluble (polivinilpolipyrrolidona) y 10 ml/L de Triton X-100, cuya combinación fue homogenizada en un ultra-turrax (IKA ULTRA-TURRAX T25 digital) con refrigeración externa durante 3 min. El extracto enzimático se centrifugó con el tampón a 15000 rpm y 4°C durante 15 minutos y se recuperó el sobrenadante mediante filtrado al vacío.

Posteriormente se tomó una alícuota de 0,050 ml del extracto enzimático y se le añadió 2,7 ml de tampón fosfato sódico 0,05M (pH = 6,5), 0,2 ml de p-fenilendiamina (10 g/L) como donador de hidrógeno y 0,1 ml de peróxido de hidrógeno (15 g/L) como oxidante. Se midió la oxidación de la p-fenilendiamina en el espectromotómetro a 485 nm y 25 °C en función del tiempo. La pendiente de la recta obtenida es la actividad

POD expresada como absorbanca·min<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>.

## 2.5 Estudio económico

Para cuantificar económicamente los costes básicos de cada producto se ha cuantificado el tiempo de funcionamiento de cada elemento que participa en la obtención de cada producto, el consumo de dichos elementos y se ha tomado un valor medio del precio del kW/h. A este valor obtenido se le ha sumado el precio del pomelo y el de los solutos añadidos. El precio final se ha multiplicado por el rendimiento del proceso y de esta manera se obtiene el objetivo buscado, que es una base de precios donde poder comparar el coste de los diferentes productos en polvo.

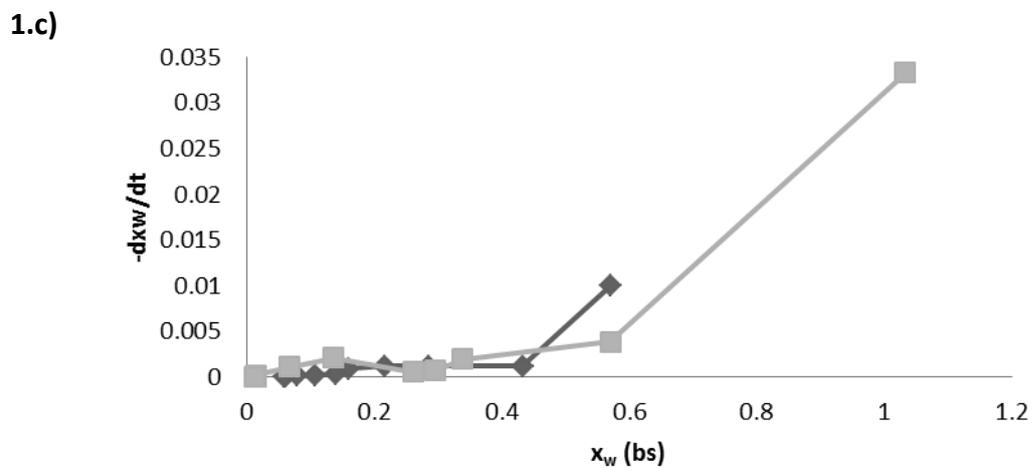
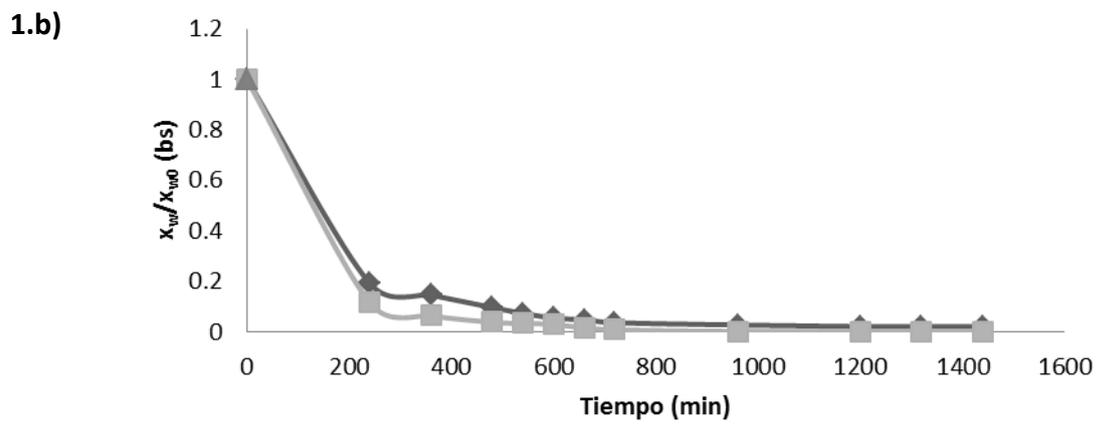
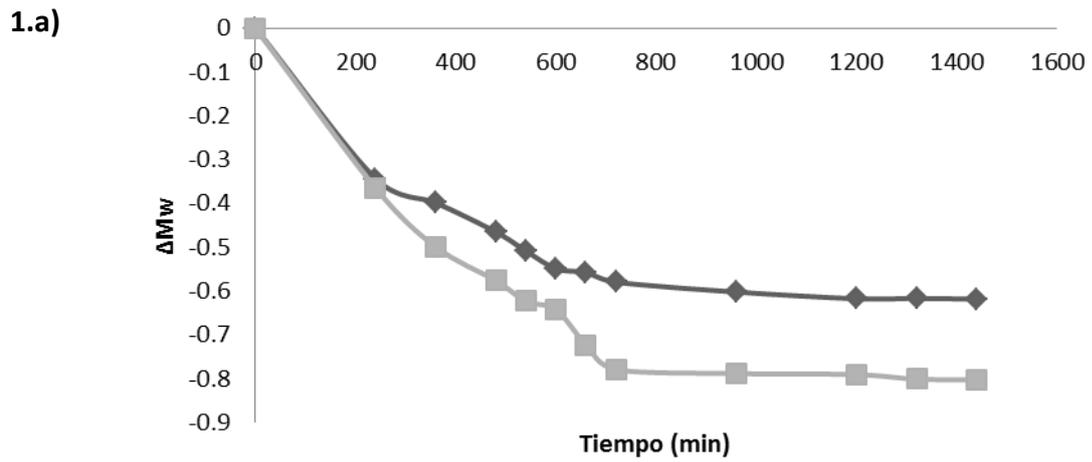
## 2.6. Análisis estadístico

Para estudiar las diferencias entre muestras, se realizaron análisis de la varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 95% ( $p < 0.05$ ), empleando el programa Statgraphics Centurion XV.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

### 3.1. Cinética de liofilización.

En la Figura 1 se representan las curvas de variación de masa, de secado y de velocidad de secado durante el proceso de liofilización, de los dos productos que se han liofilizado. Como se puede observar en la Figura 1.a, y como era de esperar, el producto óptimo 1, cuya humedad de entrada al liofilizador fue de 74 g agua/100g de puré+solutos, presentó las menores variaciones de masa, alrededor del 61%, en comparación con el óptimo 2 (90 g agua/100g de puré+solutos), cuya variación de masa fue del 80%. Esto es debido a que el óptimo 1 fue sometido a un pretratamiento de deshidratación por microondas, que ocasionó alrededor de un 13% de pérdida de la masa inicial del producto. En cuanto a la evolución del contenido en agua de ambos productos durante la liofilización, se observa una rápida disminución de la humedad inicial durante los primeros 220 minutos de secado (Figura 1.b), tiempo a partir del cual comienza a disminuir más lentamente hasta su estabilización. Así el contenido de agua del óptimo 1 y del óptimo 2 disminuyó hasta quedar con 5,63 g<sub>agua</sub>/100g<sub>puré+solutos</sub> y 1,35 g<sub>agua</sub>/100g<sub>puré+solutos</sub>, respectivamente. La velocidad de secado durante el proceso de liofilización (Figura 1.c) fue menor en la muestra predeshidratada que en la hidratada.



**FIGURA 1.** Cambios de contenido en agua ( $\Delta M_w$ ) (1.a), curva de secado (1.b) y curva de velocidad de secado (1.c) durante la liofilización de los productos óptimo 1 (negro) y óptimo 2 (gris).

Esto es debido a que la velocidad de liofilización disminuye cuando aumenta el extracto seco del producto, ya que durante la congelación los cristales formados son más pequeños cuanto mayor es el extracto seco inicial. El menor tamaño de los cristales supone la formación de huecos de menor tamaño en la muestra cuando se produce la sublimación y esto es lo que ralentiza la difusión del vapor (Rohatgi y Adams, 1967; Bomben y King, 1982; Woinet et al., 1998 a,b; Chevalier et al., 2000; Pardo et al., 2002; Nakagawa et al, 2006). De acuerdo a la cinética obtenida en cada caso, la muestra predeshidratada alcanza su estabilidad a las 20 horas de liofilización, mientras que la muestra hidratada requiere de 24 horas para lograr su equilibrio en cuanto a contenido final de agua. Vemos que el tratamiento de microondas para el óptimo 1 reduce considerablemente el tiempo de secado.

Con todo esto se llegó a la conclusión de que para las muestras hidratadas se requería de 24 horas para realizar la liofilización mientras que para las muestras deshidratadas solo necesitaríamos 20 horas. Pero aun obteniendo estos resultados, para la obtención de los polvos liofilizados a estudiar, tanto los hidratados como los deshidratados se mantuvieron en el liofilizador 24 horas, con el fin de comparar muestras procesadas el mismo tiempo.

### 3.2. Caracterización de los productos.

#### 3.2.1. Color y actividad enzimática.

La tabla 2 muestra la actividad enzimática presentada por las diferentes muestras recién formuladas.

**Tabla 2: Valores promedio de la actividad pectilmetilesterasa (PME) y peroxidasa (POD) de las muestras antes de su liofilización o atomización.**

	Fresco	Liculado	LL <sub>OP1</sub> <sup>*</sup>	LL <sub>OP2</sub> <sup>*</sup>	LT <sub>OP1</sub> <sup>*</sup>	LT <sub>OP2</sub> <sup>*</sup>	ATM <sub>OP1</sub> <sup>*</sup>	ATM <sub>OP2</sub> <sup>*</sup>
PME	(6,57±0,04) <sup>a</sup>	(6,46±0,15) <sup>a</sup>	-	(5,5±0,2) <sup>b</sup>	-	(5,67±0,02) <sup>b</sup>	(1,0±0,2) <sup>d</sup>	(1,42±0,02) <sup>c</sup>
POD	(0,78±0,02) <sup>a</sup>	(0,77±0,02) <sup>a</sup>	-	(0,08±0,02) <sup>c</sup>	-	(0,13±0,02) <sup>b</sup>	(0,085±0,012) <sup>c</sup>	(0,07±0,02) <sup>c</sup>

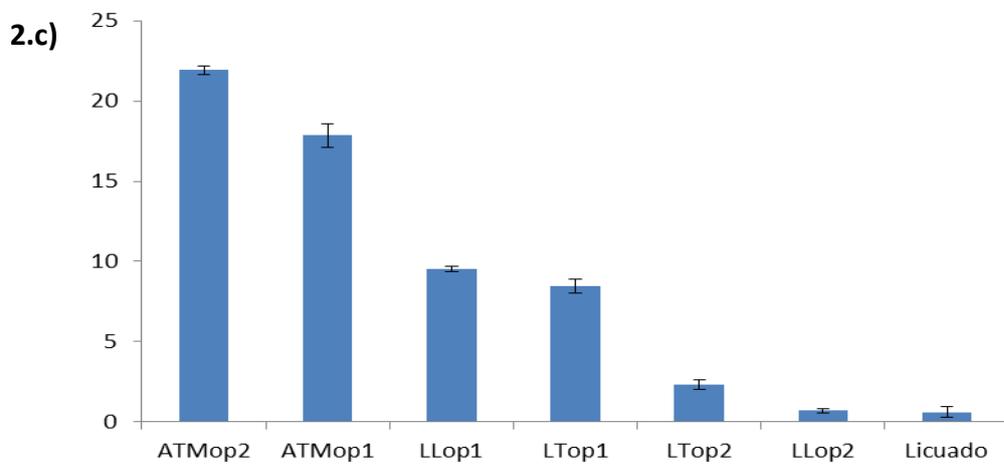
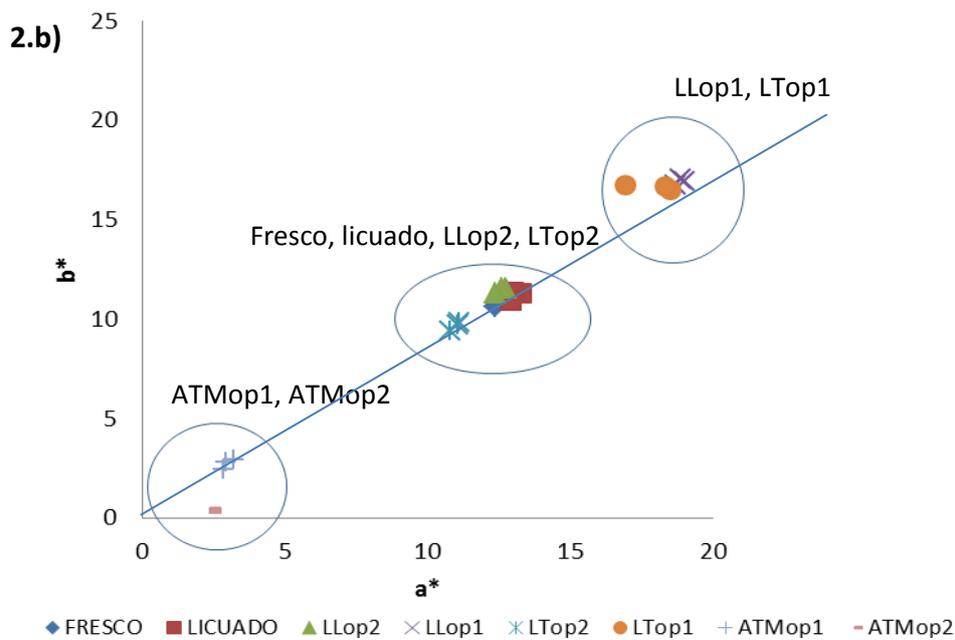
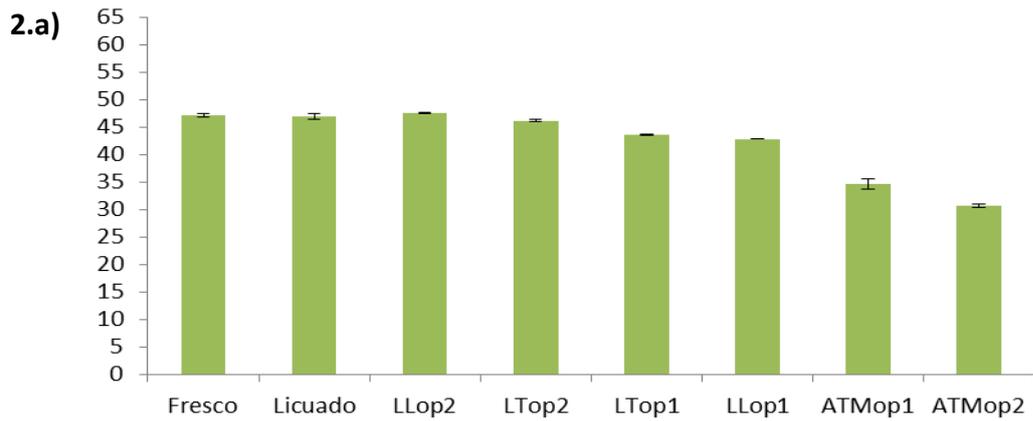
a-d: Superíndices diferentes dentro de la misma fila indican diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0.05$ ). PME (U/g) y POD (Abs/min g). \* ver Tabla 1.

De manera general los resultados muestran que el proceso de licuado no afectó a la actividad PME y POD de las muestras ( $p > 0,05$ ). En cuanto a la actividad enzimática de los productos preparados para liofilizar, si que se puede observar una diferencia con respecto al fresco, sobre todo en los deshidratados, en los que la aplicación de las microondas ocasionó la inactivación total de ambas enzimas. La pequeña dilución que

sufre el producto óptimo 2 también repercute en una disminución de ambas actividades enzimáticas. En los productos preparados para atomizar, también se puede observar una disminución aún mayor de la actividad enzimática. En este caso la disminución corresponde a la mayor dilución que sufren estas muestras porque los solutos se añaden disueltos en agua.

En cuanto al color de las diferentes muestras preparadas para su posterior atomizado o liofilizado, observando la Figura 2 se pueden hacer varias apreciaciones. En primer lugar se observa que la etapa de licuado en si no afecta al color del producto. Por otra parte se comprueba que las muestras que fueron hidratadas hasta una humedad de entrada de  $90 \text{ g}_{\text{agua}}/100 \text{ g}_{\text{muestra+solutos}}$  (Llop2 Y LTop2) para su posterior liofilización, presentaron las menores diferencias de color  $\Delta E$ , con respecto al producto fresco, pues no se aprecian diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en cuanto a la luminosidad, tono y croma, debido a la poca cantidad de solutos y de agua añadidos, que no logran afectar a las propiedades ópticas de las muestras. Lo contrario ocurre con aquellas a las que se les aplicó un pretratamiento de deshidratación hasta llevarlas un nivel de humedad de entrada de  $74 \text{ g}_{\text{agua}}/100 \text{ g}_{\text{muestra+solutos}}$ , para su posterior liofilización. En este caso, se observa como el tratamiento de deshidratación conlleva, en ambas muestras (LTop1 y Llop1), una disminución de la luminosidad, lo que da lugar a un producto más oscuro. En cuanto a las coordenadas cromáticas y atributos de color del producto deshidratado, aunque el valor de  $a^*$  y  $b^*$  aumenta, y por tanto aumenta la pureza de color, el tono se mantiene. Estos cambios pueden estar asociados a reacciones de pardeamiento no enzimático que ocurren durante el calentamiento de este tipo de productos (Della, 2010), asociado a la concentración superficial de los compuestos, que aumenta la concentración de solutos y por tanto la frecuencia de las interacciones entre azúcares reductores y aminoácidos en la fruta que provocan la formación de los pigmentos pardos que alteran el color (Perez 2003; Acevedo *et al.*, 2006; Mosquera *et al.*, 2011).

En las muestras preparadas para el proceso de atomización vemos que los valores de luminosidad y croma son muy inferiores a los demás, lo que está relacionado con que a estos productos se les adiciona una cantidad mucho mayor de solutos y de agua.



**FIGURA 2:** Luminosidad (2.a), plano cromático  $a^*-b^*$  (2.b) y diferencias de color  $\Delta E$  de cada producto con respecto al fresco (2.c). Los códigos de las muestras siguen la nomenclatura de la Tabla 1.

### 3.2.2. Fitoquímicos

En la tabla 3 se pueden observar las diferencias en los fitoquímicos, también llamados compuestos bioactivos o compuestos funcionales, tanto en el producto fresco y licuado, como entre los distintos productos preparados.

**Tabla 3: Valores medios de los fitoquímicos en el pomelo fresco, licuado y las diferentes muestras formuladas.**

Muestras	Vitamina C	Carotenoides	Fenoles	Flavonoides	Actividad Antioxidante
Fresco	(502±24) <sup>c</sup>	(42±3) <sup>c</sup>	(282±2) <sup>e</sup>	(36±2) <sup>cd</sup>	(105,9±0,6) <sup>cd</sup>
Licuado	(568±18) <sup>a</sup>	(38±5) <sup>c</sup>	(291±2) <sup>de</sup>	(30,43±0,07) <sup>d</sup>	(71,3±1,2) <sup>d</sup>
Llop1 <sup>*</sup>	(512±12) <sup>bc</sup>	(69,0±1,0) <sup>a</sup>	(748±2) <sup>a</sup>	(41,4±0,7) <sup>bc</sup>	(142±11) <sup>b</sup>
Llop2 <sup>*</sup>	(541±19) <sup>ab</sup>	(54±5) <sup>b</sup>	(414±3) <sup>c</sup>	(36,3±1,1) <sup>cd</sup>	(123±15) <sup>bc</sup>
LTop1 <sup>*</sup>	(496±3) <sup>c</sup>	(67±3) <sup>a</sup>	(525±2) <sup>b</sup>	(43,6±0,6) <sup>b</sup>	(136±6) <sup>b</sup>
LTop2 <sup>*</sup>	(378±4) <sup>e</sup>	(55±4) <sup>b</sup>	(320,2±0,8) <sup>d</sup>	(38,1±0,5) <sup>bc</sup>	(95±7) <sup>d</sup>
ATMop1 <sup>*</sup>	(510±3) <sup>bc</sup>	(25±3) <sup>d</sup>	(170,7±0,8) <sup>g</sup>	(30,0±0,6) <sup>d</sup>	(263±11) <sup>a</sup>
ATMop2 <sup>*</sup>	(448±14) <sup>d</sup>	(22±5) <sup>d</sup>	(193±4) <sup>g</sup>	(52±7) <sup>a</sup>	(274±14) <sup>a</sup>

a-g: Superíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0.05$ ). Vitamina C (mg/100gsolutospomelo), carotenoides (mg  $\beta$ -caroteno /100gsolutospomelo), fenoles (mg GAE/100gsolutospomelo), flavonoides (mgRE/100gsolutospomelo) y actividad antioxidante (mmol TE/100gsolutospomelo). \* ver Tabla 1.

Los resultados muestran que el proceso de licuado, en general, no afecta o aumenta ligeramente el valor funcional del zumo. El contenido en carotenoides, fenoles y flavonoides totales no se vio afectado por este tratamiento y se favorece la extracción de vitamina C. Se puede observar como los productos deshidratados preparados para liofilizar tienen una mayor concentración de carotenoides, flavonoides y fenoles que en los hidratados. Esto puede deberse a una mayor facilidad de extracción de estos compuestos como consecuencia del daño estructural causado por el tratamiento térmico (Carranza-Concha et al., 2012). En el caso de las formulaciones para atomizar, se observa, en general, una disminución de los compuestos funcionales analizados. En este caso, parece como si la presencia de solutos en el medio dificultara la facilidad de extracción de los carotenoides y fenoles no flavonoides. Respecto a la vitamina C, se observan escasas diferencias entre el producto fresco y la mayoría de los demás productos.

En cuanto a la actividad antioxidante, decir que no hay diferencias significativas entre el producto fresco, el licuado y los hidratados preparados para liofilizar. Pero sí que hay un aumento de la actividad antioxidante en los productos deshidratados preparados para liofilizar, relacionado con el aumento en compuestos funcionales comentado anteriormente. Por otra parte, también se puede apreciar un aumento de la actividad antioxidante en los productos preparados para atomizar. Esto puede ser

debido al propio carácter antioxidante que aporten la goma arábiga y la fibra de bambú (Adel et al., 2002), solutos que se adicionan a estos productos en cantidades muy superiores que a los demás.

### **3.3. Caracterización de los productos en polvo.**

Los productos en polvo siguen la misma nomenclatura descrita en la tabla 1 pero se le adiciona la grafía “-P” relacionada con su estado de polvo.

#### **3.3.1. Propiedades Físicas**

Para todos los procesos aplicados se ha calculado el correspondiente rendimiento, obtenido a partir de la cantidad de producto en polvo conseguido respecto a la cantidad de producto que entra en el liofilizador o en el atomizador. Como se puede observar en la tabla 4, el rendimiento de los diferentes procesos y productos es diferente. Pero hay similitudes entre los dos liofilizados hidratados, correspondientes a los que se han llamado óptimos 2, entre los dos liofilizados deshidratados (óptimos 1) y entre los dos atomizados. Estos últimos, los atomizados, son los que tienen un menor rendimiento. A esto contribuyen, además del agua eliminada durante el secado, otros dos aspectos. Por una parte, la preparación de la muestra, que para la atomización necesita la adición de agua para poder realizar la aspersion de forma correcta y, por otra parte, la dificultad para recoger todo el producto en polvo que se obtiene, ya que parte de ésta queda en zonas del equipo poco accesibles. Después están los liofilizados hidratados que tienen mayor rendimiento que los atomizados porque, aunque también se les adiciona agua, la cantidad en comparación es muy pequeña. Además, con este proceso, no hay pérdidas de producto en polvo. Por último, el máximo rendimiento se obtiene con los productos liofilizados deshidratados. La diferencia con los anteriores es que parte del agua que contienen ya se ha eliminado antes de introducirlos en el liofilizador.

En cuanto a la humedad, decir que los productos atomizados tienen la menor humedad por el propio proceso de secado. En el proceso de atomización las partículas formadas son muy pequeñas, se secan muy rápido y no se forma una costra superficial que limitaría la pérdida de agua. Con mayor humedad se obtienen los productos liofilizados hidratados y, con mayor aún, los liofilizados deshidratados. Esto puede deberse, como ya se ha comentado en el apartado de la cinética de liofilización, a que en los deshidratados el tamaño de los cristales de hielo que se forman es menor que en los hidratados, puesto que el extracto seco es mayor, lo que en definitiva supone la formación de huecos de menor tamaño en la torta durante la sublimación de agua, que hacen que la eliminación del vapor de agua se vea algo dificultada. También el

menor contenido en agua de estas muestras podría dificultar el proceso de congelación de las mismas previo a la liofilización y necesario para la correspondiente eliminación del agua.

**Tabla 4: Propiedades físicas medidas a los productos en polvo.**

Muestras	Rendimiento	Humedad	Higroscopicidad	Solubilidad	Porosidad
LLop1-P	(28±7) <sup>a</sup>	(11,5±0,9) <sup>a</sup>	(55,8±0,9) <sup>a</sup>	(44±3) <sup>d</sup>	(0,685±0,003) <sup>d</sup>
LLop2-P	(10,53±0,12) <sup>b</sup>	(3,5±0,9) <sup>c</sup>	(25,0±0,3) <sup>c</sup>	(94±9) <sup>a</sup>	(0,868±0,002) <sup>a</sup>
LTop1-P	(29,5±0,2) <sup>a</sup>	(8±2) <sup>b</sup>	(41±7) <sup>b</sup>	(41±3) <sup>d</sup>	(0,70±0,03) <sup>c</sup>
LTop2-P	(11,80±0,19) <sup>b</sup>	(3,4±0,9) <sup>c</sup>	(18±3) <sup>cd</sup>	(91±7) <sup>ab</sup>	(0,871±0,002) <sup>a</sup>
ATMop1-P	(2,50) <sup>d</sup>	(0,94±0,03) <sup>d</sup>	(12,0±1,1) <sup>d</sup>	(81,3±0,6) <sup>bc</sup>	(0,74±0,02) <sup>b</sup>
ATMop2-P	(4,11) <sup>cd</sup>	(0,224±0,007) <sup>d</sup>	(18,4±1,4) <sup>cd</sup>	(72±3) <sup>c</sup>	(0,67±0,02) <sup>d</sup>

a-d: Superíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0.05$ ). Humedad ( $\text{g}_{\text{agua}}/\text{100g}_{\text{solutospomelo}}$ ), higroscopicidad ( $\text{g}_{\text{agua}}/\text{100g}_{\text{solutospomelo}}$ ), solubilidad (g solutos solubles/100 g solutos totales).

En la tabla 4 también podemos observar las diferencias en la higroscopicidad en los diferentes polvos. En los atomizados la higroscopicidad es siempre inferior que en los liofilizados porque a los atomizados se les adicionan más solutos, sobre todo goma arábica, que compite con el producto por el agua. Dentro de los liofilizados, los deshidratados muestran una mayor higroscopicidad que los hidratados. La mayor humedad de estas muestras podría justificar este resultado. Con mayor humedad se favorece el estado gomoso del producto y, con él, la inestabilidad de los productos en polvo asociada también a una mayor higroscopicidad (Telis y Martínez-Navarrete, 2009).

En cuanto a la densidad real calculada, ésta fue muy parecida para todas las muestras, oscilando entre 1,40 y 1,42  $\text{g}/\text{cm}^3$ . A partir de ella y de la densidad aparente se calculó la porosidad. En el caso de los productos en polvo, lo que interesan son polvos sueltos y por lo tanto muy porosos. La porosidad está relacionada con el tamaño de partícula, de manera que cuanto menor es éste, más huecos quedan entre las partículas y mayor es la porosidad. En la tabla 4 se observa una mayor porosidad en los productos liofilizados hidratados que, desde este punto de vista, serían mejores que los liofilizados deshidratados, lo que se corresponde, a su vez, con los productos con menor humedad y menor higroscopicidad.

En cambio, no se observa la esperada mayor porosidad de los polvos obtenidos por atomización. Esto puede deberse a la etapa de triturado que sufren los productos liofilizados. El diferente manejo de las muestras va a afectar a su estructura y, por tanto, a su densidad aparente, que sólo podrá ser comparable entre productos

sometidos a los mismos procesos.

Por último, en la tabla 4 se puede observar que el pretratamiento de deshidratación con microondas afectó en gran medida a la solubilidad, disminuyéndola. Esto concuerda con lo descrito por algunos autores respecto a que técnicas de deshidratación como la liofilización son las que proporcionan una mejor capacidad de rehidratación a las muestras (Moraga et al. 2012).

### **3.3.2. Color y actividad enzimática.**

En la tabla 5 se observan los atributos de color y las actividades enzimáticas obtenidas para los distintos productos en polvo. Como puede apreciarse, en general, el color de los productos liofilizados no tiene diferencias por efecto de la formulación pero sí entre ellos. Los obtenidos a partir del producto triturado muestran mayor luminosidad y ángulo de tono y menor croma que los obtenidos del licuado, lo que puede deberse al mayor tamaño de partícula. En los polvos obtenidos por atomización las diferencias son en el mismo sentido pero aún mayores. En este caso, a esto puede contribuir la mayor cantidad de solutos añadida para atomizar y también la temperatura a la que se ve sometido el producto durante el proceso, que favorece las reacciones de pardeamiento y la pérdida de los pigmentos característicos del pomelo (Della, 2010, Rouseff et al. 1992, Ariel, 2006a). En global, si se comparan las diferencias de color calculadas con respecto al producto en polvo obtenido por liofilización sin incorporar solutos (tabla 5), se pueden apreciar diferencias significativas. Los productos en polvo obtenidos a partir de las muestras deshidratadas presentan una mayor diferencia de color que los hidratados, relacionada con el tratamiento térmico previo. Aún así, las mayores diferencias de color las muestran los polvos obtenidos por atomización, sobre todo el que se obtiene a mayor temperatura y con mayor cantidad de solutos añadidos.

Por último, en la tabla 5 se muestra como los enzimas pectilmetilesterasa y peroxidasa solo están presentes en los productos en polvo obtenidos por liofilización y a partir de muestras hidratadas. Con esto podemos observar cómo tanto las microondas aplicadas en el pretratamiento de secado como las altas temperaturas de atomización han inactivado a los enzimas (Della, 2010; Ariel-Figueredo, H.; Ariel-Giobagnoli, F., 2006).

**Tabla 5: Atributos de color y actividades pectimetilsterasa (PME, U/g) y peroxidasa (POD, Abs+min<sup>-1</sup>\*g<sup>-1</sup>) de los productos en polvo.**

Color y actividad enzimática						
Muestra	Luminosidad	Croma	Tono	ΔE	PME	POD
Llop1-P	(70,8±0,4) <sup>c</sup>	(34,77±0,18) <sup>a</sup>	(53,3±0,5) <sup>d</sup>	(8,1±0,2) <sup>c</sup>	-	-
Llop2-P	(72,7±0,2) <sup>c</sup>	(31,1±0,7) <sup>b</sup>	(52,0±0,6) <sup>e</sup>	(4,2±0,7) <sup>e</sup>	(8,3±0,6) <sup>a</sup>	(0,15±0,03) <sup>a</sup>
LTop1-P	(79,2±1,5) <sup>b</sup>	(25,5±1,0) <sup>c</sup>	(56,2±0,5) <sup>c</sup>	(7,5±1,5) <sup>d</sup>	-	-
LTop2-P	(78,1±0,6) <sup>b</sup>	(26,1±0,2) <sup>c</sup>	(54,1±0,4) <sup>d</sup>	(6,0±0,6) <sup>cd</sup>	(7,0±0,6) <sup>a</sup>	(0,48±0,02) <sup>b</sup>
ATMop1-P	(89,9±0,4) <sup>a</sup>	(9,7±0,2) <sup>e</sup>	(72,4±0,5) <sup>a</sup>	(11±2) <sup>b</sup>	-	-
ATMop2-P	(79±4) <sup>b</sup>	(19,3±1,7) <sup>d</sup>	(61,3±1,5) <sup>b</sup>	(24,7±0,8) <sup>a</sup>	-	-

a-e: Superíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0.05$ ).

### 3.3.3. Fitoquímicos y actividad funcional

En los diferentes productos en polvo se pueden observar diferencias en los fitoquímicos y en la actividad antioxidante. Estas diferencias vienen resumidas en la tabla 6.

Las diferencias observadas en los productos en polvo son un reflejo de las diferencias ya observadas en los diferentes productos antes de su procesado (tabla 3). En general se observa una disminución de la vitamina C, que los fenoles se mantienen y que, tanto los carotenoides como los flavonoides, se mantienen en el producto liofilizado procedente del óptimo 1, mientras que disminuyen en el liofilizado procedente del 2 y aún más en el atomizado, sobre todo en el sometido a mayor temperatura aunque presenta mayor cantidad de solutos. En este sentido, podemos decir que las altas temperaturas aplicadas durante la atomización disminuyen el valor funcional del alimento, sin que los solutos añadidos sean capaces de contrarrestar este efecto. Cuando las altas temperaturas no entran en juego, como es el caso de la liofilización, si que parece que una mayor concentración de solutos añadidos protege a los compuestos responsables del mayor valor funcional. En cualquier caso, el componente que peor resiste el efecto de los dos procesos utilizados para la obtención de productos en polvo es la vitamina C, que parece verse afectada tanto por las bajas temperaturas aplicadas durante la congelación previa a liofilización como por las altas temperaturas de la atomización, más por estas últimas.

**Tabla 6: Fitoquímicos analizados en los productos en polvo y su actividad antioxidante.**

Muestras	Vitamina C	Carotenoides	Fenoles	Flavonoides	Actividad Antioxidante
Llop1-P	(39±5) <sup>c</sup>	(58,9±0,3) <sup>b</sup>	(1044±7) <sup>a</sup>	(37,3±0,6) <sup>a</sup>	(261±27) <sup>a</sup>
Llop2-P	(73±2) <sup>a</sup>	(19,5±0,4) <sup>d</sup>	(533±2) <sup>b</sup>	(6,2±0,2) <sup>e</sup>	(132±6) <sup>c</sup>
LTop1-P	(42±1) <sup>c</sup>	(64,3±1,1) <sup>a</sup>	(973±4) <sup>a</sup>	(31,1±0,3) <sup>b</sup>	(195±3) <sup>b</sup>
LTop2-P	(58,10±0,09) <sup>b</sup>	(22,5±2,1) <sup>c</sup>	(385±7) <sup>c</sup>	(6,8±0,1) <sup>e</sup>	(126±6) <sup>c</sup>
ATMop1-P	(15,99±0,07) <sup>e</sup>	(8,7±1,1) <sup>e</sup>	(185±3) <sup>d</sup>	(10,55±0,02) <sup>c</sup>	(45±2) <sup>d</sup>
ATMop2-P	(27,3±0,5) <sup>d</sup>	(1,3±0,7) <sup>f</sup>	(227±9) <sup>d</sup>	(8,4±0,9) <sup>d</sup>	(41±2) <sup>d</sup>

a-f: Superíndices diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas entre los tratamientos ( $p < 0.05$ ). Vitamina C (mg/100g solutospomelo), carotenoides (mg  $\beta$ -caroteno /100gsolutospomelo), fenoles (mg GAE/100gsolutospomelo), flavonoides (mg RE/100gsolutospomelo) y actividad antioxidante (mmol TE/100gsolutospomelo).

### 3.4. Estudio Económico.

En la tabla 7 se muestran los costes de producción de los diferentes productos en polvo objeto de este estudio. Para su cálculo se ha considerado el precio de las materias primas utilizadas en cada caso, el rendimiento de producto en polvo obtenido y el coste asociado al consumo eléctrico de cada equipo empleado en cada proceso, a escala de laboratorio. Los precios de las materias primas considerados fueron 1,59, 78,88 y 2,5 €/kg de pomelo, goma arábica y fibra de bambú, respectivamente. El rendimiento, en este caso, se ha expresado como kg de producto en polvo obtenido/kg de pomelo utilizado. Para el cálculo del coste eléctrico del producto liofilizado se ha tenido en cuenta el consumo de una peladora Maike FQP-600, una trituradora (en su caso) Thermomix Vorwerk, una licuadora (en caso) Delonghi, un microondas (en su caso) Ultimys Duocombi, un congelador Vertical Freezer ing.Climas, el liofilizador Telstar LyoAlfa 6 y una envasadora Novateka HP 100P\_1. En el caso del atomizado se ha computado el consumo de una peladora Maike FQP/600, una licuadora Delonghi, el atomizador Buchi Mini Spray Dryer B-290 y la envasadora Novateka HP 100P\_1.

Como puede observarse en la Tabla 7, los dos productos liofilizados cuestan aproximadamente lo mismo, siendo sólo un poco más caro el que lleva la etapa previa de deshidratación. Sin embargo, hay que decir en este punto que para estos cálculos se han considerado, en ambos casos 24 h, de liofilización. Si se recalcula el coste del producto deshidratado teniendo en cuenta que, según el estudio cinético realizado, con 20 h en el liofilizador hubiera sido suficiente, el precio sería de 36,84 y 38,27 h para los productos LTop1-P y Llop1-P, respectivamente. Considerando un precio medio de estos productos liofilizados de, aproximadamente, 40 €/kg de polvo, para un rendimiento medio de 0,17 kg de polvo/kg de pomelo, se correspondería con cerca de 7 €/kg de pomelo.

Por su parte, el producto atomizado resulta bastante más caro, del orden de 3 veces más que el liofilizado. Si bien el coste de producción es mucho menor que en el caso del liofilizado, su rendimiento también es mucho menor. El producto atomizado que lleva más solutos mejora el rendimiento, pero también hace aumentar el coste de las materias primas, resultando finalmente más caro que el de menor contenido en solutos. En este caso, si consideramos en promedio un coste de 115 €/kg de producto en polvo y un rendimiento del 7%, el coste serían 8 €/kg pomelo. Los precios obtenidos son razonables si consideramos que distribuidores de fruta liofilizada como Solegraells Guzman, están comercializando el kilo de este producto en polvo a 147,14 euros.

**Tabla 7: Estudio económico.**

MUESTRA	PRECIO INICIAL €/kg	RENDIMIENTO	COSTE PRODUCCION MAQUINARIA €	COSTES TOTALES €/kg polvo
ATMop1-P	5,28	0,051	0,93	<b>105,11</b>
LTop1-P	2,61	0,167	25,09	<b>40,74</b>
LLop1-P	2,61	0,153	25,09	<b>42,17</b>
ATMop2-P	10,84	0,088	0,93	<b>124,07</b>
LTop2-P	2,59	0,177	24,75	<b>39,4</b>
LLop2-P	2,59	0,186	24,74	<b>38,7</b>

#### 4. CONCLUSIONES

Los dos procesos de obtención de productos en polvo aplicados suponen una pérdida muy importante de la vitamina C del pomelo. Además, el producto en polvo obtenido por atomización presenta menor cantidad de fenoles, flavonoides y carotenoides totales y también sufre mayores cambios de color que el liofilizado. Ambas cosas son como consecuencia de las altas temperaturas aplicadas durante la propia etapa de atomización, sin que ocurra una pérdida de compuestos funcionales asociada a la etapa de licuado. Añadir goma arábiga y fibra de bambú al producto que se va a atomizar hace que disminuya la higroscopicidad del polvo obtenido, lo que aumenta su rendimiento, pero no se consigue proteger a los compuestos funcionales del daño que les causan las altas temperaturas. Además, aunque la atomización supone un coste de producción bastante menor, su mucho menor rendimiento y el mayor coste de las materias primas hacen que, finalmente, el precio del pomelo atomizado sea casi el triple que el del liofilizado. Por tanto, teniendo en cuenta tanto aspectos de calidad del pomelo en polvo como su coste, es más recomendable utilizar la liofilización que la atomización para obtenerlo.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- Abd-Allah RA, Abdulhakeem A. Al-Majed, Adel M. Mostafa, Othman A. Al-Shabanah, Ayman Gamal El Din, and Mahmoud N. Nagi J, 2002. Protective Effect of Arabic Gum Against Cardiotoxicity Induced by Doxorubicin in Mice: A Possible Mechanism of Protection. *BIOCHEM MOLECULAR TOXICOLOGY* Volume 16
- Adhikari, B.; Howes, T.; Bhandari, B.R.; Truong, V. 2003. In situ characterization of stickiness of sugar-rich foods using a linear actuator driven stickiness testing device. *Journal of Food Engineering*, 58(1):11–22.
- Alamilla-Beltran, L.; Chanona-Perez, J.J.; Jimenez-Aparicio A.R.; Gutierrez-Lopez G.F. 2005. Description of morphological changes of particles along spray drying. *Journal of Food Engineering*, 67(1-2):179–184.
- Ariel-Figueroa, H.; Ariel-Giobagnoli, F. 2006. Aire húmedo, Universidad tecnológica nacional, Facultad regional San Nicolas; Argentina
- Bennett, L. E.; Jegasothya, H.; Konczakb, I.; Frankb, D.; Sudharmarajana, S.; Clingefferc, P. R. 2011. Total polyphenolics and anti-oxidant properties of selected dried fruits and relationships to drying conditions. *Journal of functional foods*, 3(2):115-124.
- Bodart, M.; Peñaranda, R.; Deneyerc, A.; Flamant, G. 2008. Photometry and colorimetry characterization of materials in daylighting evaluation tools. *Building and Environment*, 43(12):2046-2058.
- Cai Y.Z.; Corke H. 2000. Production and Properties of Spray-dried *Amaranthus* Betacyanin Pigments. *Journal of Food Science*, 65(6):1248-1252.
- Cano-Chauca, M.; Stringheta, P.C.; Ramos, A.M.; Cal-Vidal, J. 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 6(4):420-428.
- Caparino, O.A.; Tang, J.; Nindo, C.I.; Sablani, S.S.; Powers, J.R.; Fellman, J.K. 2012. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (*Philippine 'Carabao' var.*) powder. *Journal of Food Engineering*, 111(1):135-148.
- Carranza-Concha J., Benlloch M., Camacho M.M., Martínez-Navarrete N. 2012. Effects of drying and pretreatment on the nutritional and functional quality of raisins. *Food and Bioproducts Processing* 90, 243–248
- Dello, S. M.; Bertola, N.; Martino, M.; Bevilacqua, A. 2004. Influence of dietary fiber addition on sensory and rheological properties of yogurt. *International Dairy Journal*, 14(3):263-268.

- Dembitsky, V. M.; Poovarodom, S.; Leontowicz, H.; Leontowicz, M.; Vearasilp, S.; Trakhtenberg, S.; Gorinstein S. 2011. The multiple nutrition properties of some exotic fruits: Biological activity and active metabolites. *Food Research International*, 44(7):1671-1701.
- Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids and interfaces and influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17(1):25-39.
- Dickinson, E. 2009. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23(6):1473-1482.
- Eun-Jin, P.; Deok-Young, J. 2009. Effects of bamboo shoot consumption on lipid profiles and bowel function in healthy young women. *Nutrition*, 25(7):723-728.
- Fazaeli, M.; Emam-Djomeh, Z.; Kalbasi, A. A.; Omid, M. 2012. Effect of spray drying conditions and feed composition on the physical properties of black mulberry juice powder. *Food and bioproducts processing*, 90(4):667-675.
- Frascareli, E.C.; Silva, V.M.; Tonon, R.V.; Hubinger, M.D. 2012. Effect of process conditions on the microencapsulation of coffee oil by spray drying. *Food and Bioproducts Processing*, 90(3):413-424.
- Gabas, A.L.; Telis, V.R.N.; Sobral, P.J.A.; Telis-Romero, J. 2007. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. *Journal of Food Engineering*, 82(2):246-252.
- Garcia-Lafuente, A.; Guillamon, E.; Villares, A.; Rostagno, M. A.; Martinez, J. A. 2009. Flavonoids as anti-inflammatory agents: implications in cancer and cardiovascular disease. (Report). *Inflammation Research*, 58(9):537-553.
- Horszwald, A.; Julien, H.; Andlauer, W. 2013. Characterisation of Aronia powders obtained by different drying Processes. *Food Chemistry*, 141(3):2858–2863.
- 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(2):291-299.
- Igual, M.; García-Martínez, E.; Camacho, M. M.; Martínez-Navarrete, N. 2011. Changes in flavonoid content of grapefruit juice caused by thermal treatment and storage. *Innovative. Food Science and Emerging Technologies*, 12(2):153-162.
- Luján, G., 2013. Optimización de las condiciones de atomización de pulpa de pomelo. Tesina de Master en Ciencia e Ingeniería de alimentos. Universitat Politècnica de Valencia. UPV, 21 pp

- Machirant, E., 2014. Optimización de la formulación de pulpa de pomelo liofilizada. Tesina de Master en Ciencia e Ingeniería de alimentos. Universitat Politècnica de Valencia. UPV, 20 pp
- Mosquera L.H. b, Moraga G.a, Martínez-Navarrete N., 2010. Effect of maltodextrin on the stability of freeze-dried borajó (*Borojoa patinoi* Cuatrec.) powder. *Journal of Food Engineering* 97 72–78
- Moraga G., Igual M., García-Martínez E., Mosquera L.H., Martínez-Navarrete N. 2012. Effect of relative humidity and storage time on the bioactive compounds and functional properties of grapefruit powder. *Journal of Food Engineering*, 112 191-199
- Mosquera, L. H.; Moraga, G.; Martínez-Navarrete, N. 2012. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47(2):201-206.
- Nadeem, H. S. A.; Torun, M.; Özdemir, F. 2011. Spray drying of the mountain tea (*Sideritis stricta*) water extract by using different hydrocolloid carriers. *LWT - Food Science and Technology*, 44(7):1626-1635.
- Olives, B. A. I.; Cámara, H. M.; Sánchez, M. M. C.; Fernández, R. V.; López, S. de T. M. 2006. Application of a UV–vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and b-carotene in vegetables. *Food Chemistry*, 95(2):328-336.
- Telis, V. R. N. & 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*, 4:83–93.
- Xu, G.; Liu, D.; Chen, J.; Ye, X.; Ma, Y.; Shi, J. 2008. Juice components and antioxidant capacity of citrus varieties cultivated in China. *Food Chemistry*, 106(2):545–551.
- Zulueta, A.; Esteve, M. J.; Frasquet, I.; Frígola, A. 2007. Vitamin C, vitamin A, phenolic compounds and total antioxidant capacity of new fruit juice and skim milk mixture beverages marketed in Spain. *Food Chemistry*, 103(4):1365–1374.