

# APPLICATION TECHNOLOGY AND THERMAL-PHYSICAL CHARACTERISTICS SYSTEM ORANGE JUICE-INULIN SPRAY DRYING.

# (Aplicación Tecnológica y características Físicas-Térmicas de un Sistema de Jugo de Naranja-Inulina secado por Aspersión.)

# María Zenaida Saavedra Leos<sup>a</sup>, Rosa Eréndida Fosado Quiroz<sup>a</sup>, César Leyva Porras<sup>b</sup>, Ana Lourdes López Pablos<sup>a -c</sup>, Sandra Berenice Araujo Díaz<sup>c\*</sup>.

<sup>a</sup>Coordinación Académica Región Altiplano. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Carretera Cedral Km. 5+600 Ejido San José de las Trojes Matehuala, S.L.P. C.P. 78700. México. Tel. 01 (488) 882-72-15.

<sup>b</sup>Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV). Alianza Norte No 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, C.P. 66600, Apodaca Nuevo León, México. Tel. 01(81)11560802.

<sup>c</sup>Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales (DICIM). Sierra Leona No. 530 Col. Lomas 2da. Sección, Planta Baja, C.P. 78210 . San Luis Potosí, S.L.P., México. Tel. 01 (444) 8262300.

\*Sandra Berenice Araujo Díaz: sandra\_berad@hotmail.com Área del conocimiento: Q. Alimentos

### ABSTRACT

In Mexico, lost from 15% to 40% of fresh fruit, this loss is mainly due to lack of suitable methods for conservation and can be decreased, obtaining a powder by drying process spray. However, one of the greatest problems arising during this process is sticking and agglomeration of material on the dryer surface. This is accentuated even more for foods that have high sugar content in their chemical composition, as in the case of fruit juices. However, most studies have only been performed with these additives and not with inulin, a prebiotic considered a very important property: the glass transition temperature of 125°C, which can avoid the problem of stuck. Therefore, the objective of this work was to obtain a powder of orange juice added with inulin (functional food). The powder was characterized MDSC to determine Tg; Thermogravimetry (TGA) coupled to a DSC to characterize the thermal degradation temperature (Td) and melting point (Tm); the structure analysis by X-ray diffraction (XRD). Tg for inulin was observed at 126°C, while for inulin–orange juice was observed 90°C. On the Non-reversible heat flow curves a single event is shown corresponding to the degradation temperature identified as Td peak.

Key words: Inulin, Differential scanning calorimetry, Spray Drying.

### RESUMEN

En México se han generado pérdidas desde 15% a 40% de fruta fresca, ésta pérdida se debe principalmente a la falta de métodos adecuados para su conservación, la cual puede ser disminuida obteniendo polvo por un proceso de secado por aspersión. Sin embargo, uno de los mayores problemas que se presentan durante este proceso es el apelmazamiento y pegado del material en la superficie de la cámara de secado; este problema se ve más acentuado en alimentos con alto contenido de azúcar en su composición química, como es el caso de los jugos de fruta. No obstante, se han realizado muchos estudios únicamente con estos aditivos y no con inulina, un prebiótico considerado con una propiedad



importante: la temperatura de transición vítrea de 125°C, la cual puede evitar problemas de pegado. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue obtener un polvo de jugo de naranja adicionado con inulina (alimento funcional). El polvo fue caracterizado con MDSC para determinar temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>); Termogravimetría (TGA) acoplado a un DSC para caracterizar la temperatura de degradación térmica (T<sub>d</sub>) y punto de fusión (T<sub>m</sub>) y análisis de estructura por difracción de rayos X (XRD). La Tg de la inulina fue observada a 126°C, mientras que para inulina-jugo de naranja se observó a 90°C. Sobre la curva de flujo de calor no reversible se presentó un evento correspondiente a la degradación de la temperatura identificado como el pico de temperatura de degradación.

Palabras claves: Inulina, Calorimetría Diferencial de Barrido, Secado por aspersión.

### INTRODUCCIÓN

En el año 2010, México obtuvo una producción de 617 millones de toneladas de frutos entre los que destacan la naranja, la tuna, el mango, etc. El 70% fue consumido como fruta fresca, un 25% fue destinado para usos industriales, y solamente el 5% fue enviado a exportación. Sin embargo, la falta de métodos adecuados para su conservación, el mal manejo postcosecha y la disminución del costo del producto en el mercado, han provocado pérdidas desde un 15% hasta un 40% de fruta fresca. Es una cifra considerable, por lo que deben buscarse métodos de conservación para alargar la vida de anaquel, obtener mínimas pérdidas de componentes volátiles y mantener las cualidades nutritivas y organolépticas durante su procesamiento y almacenamiento. El secado por aspersión es uno de los métodos preferidos, ya que ofrece tiempos de residencia cortos y la retención de un alto porcentaje de los nutrientes del alimento. Debido a que en los jugos los principales componentes son azúcares de bajo peso molecular, el apelmazamiento y pegado son problemas comunes durante su procesamiento y almacenado. Para evitar este tipo de problemas se utiliza el concepto de temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), con el fin de establecer las condiciones del secado por aspersión y predecir la estabilidad durante el almacenamiento. En la práctica se sabe que un producto es más estable cuando es almacenado a una temperatura por debajo de su T<sub>e</sub>. Por lo anterior, en este trabajo se utilizó inulina como agente acarreador, ya que tiene una T<sub>g</sub> de 125 °C, lo que evita problemas de pegado, además de ser considerada un prebiótico.

### METODOLOGÍA

#### Preparación de las muestras por secado por aspersión

Inulina de Dalia (Sigma Chemical Co., St. Louis, Mo., U.S.A., 99.9 % pureza) a una concentración de 30% w/w se utilizó como agente acarreador o coadyuvante para obtener Jugo de naranja-inulina. El deshidratado se realizó en un Mini Spray Dryer B290 (Buchi, Switzerland). Las condiciones de operación utilizadas fueron: temperatura de alimentación de 40°C, flujo de alimentación de 7cm<sup>3</sup>/min, un flujo de aire caliente de 28 m<sup>3</sup>/h, 70% de aspiración y una presión constante de 1.5 bar. La temperatura de entrada fue de 210°C y la de salida, 70°C; para obtener un producto seco. Aproximadamente 2 g de extracto seco de cada lote fueron colocados en desecadores individuales que contenían soluciones de sales saturadas (NaOH, CaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> y NaCl) y se almacenaron en una incubadora a 35°C por un periodo de 30 días o hasta alcanzar el equilibrio [1]. Al término de este periodo se evaluó la actividad de agua (a<sub>w</sub>) de cada muestra, empleando un equipo Aqualab (series3 Quick Start, Decagon Devices), y se determinó el contenido de humedad por duplicado según el método propuesto por la AOAC.

### Estudios simultáneos de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

# B Congreso Internacional Biología, Química y Agronomía

El estudio TGA-DSC fue realizado con un equipo SDT Q600 (TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, DE 19720, U.S.A.) provisto del software Análisis Universal 2000<sup>©</sup> para análisis termogravimétrico con DSC simultáneo, desde temperatura ambiente hasta 1500°C, con una sensibilidad en peso y precisión en temperatura de  $\pm$  0.1 µg y  $\pm$  0.001°C, respectivamente. La línea base fue calibrada con indio (156.60°C, 28.47 J/g). Se utilizaron muestras de 5 a 10 mg debidamente pesadas en crisoles de aluminio de 90 µL con una microbalanza electrónica (Mettler Toledo R-3769, XS205,  $\pm$ 0.01 mg). La rampa de calentamiento empleada fue de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 500°C. A partir de las curvas TGA-DSC, para cada una de las muestras evaluadas se determinó la evolución de la reducción en masa, así como los valores inicial, pico y final de la temperatura de fusión de la muestra (T<sub>m onset</sub>, T<sub>m peak</sub> y T<sub>m endset</sub>) y de la temperatura de degradación de la misma (T<sub>d onset</sub>, T<sub>d peak</sub> y T<sub>d endset</sub>).

# Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado (MDSC)

Se utilizó un DSC Q200 (TA Instruments, U.S.A.) equipado con un sistema de enfriamiento RCS90 para análisis, en un rango de temperatura de -90 a 550 °C, con precisión de ±0.1°C y sensibilidad de ±0.2 W. La línea base fue calibrada con indio (156.60 °C, 28.47 J/g), mientras que la calibración de la capacidad calorífica (Cp) se realizó utilizando zafiros. Las muestras de 5 a 10 mg, debidamente pesadas en celdas de aluminio Tzero<sup>®</sup> (TA Instruments), fueron herméticamente selladas, haciendo los experimentos por triplicado. La calorimetría diferencial de barrido modulado consistió en una rampa de -90°C a 250 °C, una velocidad de 5 °C/min, un periodo de modulación de 40 segundos y una amplitud de 1.5°C.

# Difracción de Rayos X (XRD)

El estado amorfo o cristalino del jugo de naranja-inulina fue determinado analíticamente usando un difractómetro de rayos X (PANalytical model Empyrean) con radiación CuK<sub>a</sub> ( $\lambda$ =1.5406 Å) operado a 45 kV y 40 mA y un detector X'Celerator en una geometría Bragg-Brentano. El barrido de las muestras fue realizado en un rango de 20 de 10° a 100° con un paso de 0.016° y 20 segundos por paso en modo continuo.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### Isotermas de adsorción

La Figura 1 muestra el contenido de humedad en equilibrio del jugo de naranja-inulina a aw desde 0.05 hasta 0.710 a 30 °C. El contenido de humedad del equilibrio se expresa como la cantidad de agua adsorbida en g por 100 g de muestra seca. La línea continua que une los puntos dispersos representa la regresión de acuerdo con el modelo de GAB. Se observan tres diferentes zonas. La zona I, con una aw de 0 hasta 0.20, corresponde a la adsorción de una monocapa de moléculas de agua unidas por interacciones tipo puente de hidrógeno. Esta agua esta fija a los grupos polares de algunos compuestos, concretamente



Figura 1. Isoterma de adsorción del sistema jugo de naranja-inulina a 30°C, ajustado con el modelo de GAB (línea continua).



 $NH_3^+$ , COO<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>, por lo que se trata de agua fuertemente ligada, que no se puede eliminar por deshidratación y no es congelable. En la zona II, con una a<sub>w</sub> de 0.20 a 0.60, se encuentran las capas de agua suplementarias o capas multimoleculares con enlaces de hidrógeno de menor energía que representan el agua libre. En la zona III, que corresponde a a<sub>w</sub> mayor a 0.60, está el agua que permite la disolución de los elementos solubles y puede servir de soporte a los agentes biológicos tales como enzimas y microorganismos. Para el jugo de naranja-inulina adsorbió 4 g de agua por 100 g de materia seca a una a<sub>w</sub> de 0.20 en la zona I y 11 g de agua por 100 g de materia seca en la zona II. Según Sablani y colaboradores [2], un producto es más estable con contenido de agua en el nivel de monocapa. La absorción de agua en los alimentos es un fenómeno complejo, que varía con la composición química, la estructura y las condiciones ambientales [3].

#### Análisis térmico con calorimetría diferencial de barrido simultáneo (TGA - DSC)

En la Figura 2, se muestran los termogramas para a<sub>w</sub> 0.050 y 0.710 que corresponden a un valor de aw bajo y alto, respectivamente. Se observa un único endoterma a 220 ° C para ambos casos. Este endoterma está asociado a una transición de primer orden, que corresponde a la degradación térmica y a una pérdida de masa, aproximadamente del 30 %, para a<sub>w</sub> 0.050 y de 55% para a<sub>w</sub> 0.710. Esta pérdida de masa se atribuye a la descomposición de largas cadenas moleculares, los procesos de polimerización y reacciones de isomerización vinculados a la deshidratación [4]. Sin embargo, para aw= 0.050 no se presenta la temperatura de fusión, debido a que a esta condición de humedad el sistema aún permanece en estado amorfo. De manera similar sucede para la muestra correspondiente a una a<sub>w</sub>=0.710, donde no se observó la temperatura de fusión. Esto se atribuye a que la temperatura de fusión es muy pequeña o a una superposición de la evaporación de agua en el intervalo de temperatura de 50-150°C. Por otra parte, autores como: Saavedra-Leos y colaboradores [5] y Hurtta y colaboradores [6] han reportado que en sistemas ricos en azúcar, las transiciones de fusión y degradación térmica se llevan a cabo en un rango de temperatura muy estrecho. Esto sugiere que la fusión y degradación térmica ocurrieron a la misma temperatura para el sistema jugo de naranja-inulina. Por los objetivos establecidos en esta investigación, se identificaron los valores T<sub>inicio</sub>, T<sub>pico</sub> y T<sub>final</sub> y valores de fusión y degradación térmica de ambas transiciones térmicas. Debido a la complejidad del sistema estudiado, estos resultados de TGA-DSC indican que las transiciones de fusión y cristalización se traslapan y no es posible determinar con precisión la T<sub>g</sub> por DSC convencional. Por lo tanto, es necesario realizar un estudio más completo para este fin.



Figura 2. Termogramas TGA-DSC para el sistema jugo de naranja-inulina a)  $a_w$ =0.050; b)  $a_w$ =0.710.

#### Calorimetría Diferencial de Barrido Modulado (MDSC)

En la Figura 3, se muestra el flujo de calor total con respecto a la temperatura desde aw 0.050 hasta 0.710, donde el flujo de calor es la suma de los flujos de calor reversible y no reversible. En la figura, se observa una ligera variación que corresponde a un cambio endotérmico asociado a una transición de segundo orden (Tg), seguida de transiciones de primer orden como la fusión y la degradación térmica del sistema. A valores de aw de 0.050 y 0.090 no se presenta un endoterma de fusión, ya que los sistemas están aún en un estado amorfo, siendo los valores de Tg de 92.7°C y 77.4°C, respectivamente. Diversos autores como: Ronkart y colaboradores [7] y Zimeri y Kokini [8] han trabajado con sistemas puros como la inulina y no con sistemas tan complejos como una mezcla heterogénea: jugo de naranja- inulina. Dado que no hay resultados similares en la literatura, estos resultados se soportan con los obtenidos mediante las técnicas de Rayos X y TGA. La determinación precisa de la Tg se llevó a cabo calculando la primera derivada del flujo de calor con respecto a la temperatura.



Figura 3. Termogramas de flujo de calor de MDSC para jugo de naranja-inulina a diferentes actividades de agua. Cada una de las curvas se identifica en las curvas por los números:  $(1)a_w = 0.050$ ,  $(2)a_w = 0.090$ ,  $(3)a_w = 0.210$ ,  $(4) a_w = 0.432$ ,  $(5)a_w = 0.532$ ,  $y (6)a_w = 0.710$ .



#### Difracción de Rayos X

En la Figura 4 se muestran los difactogramas de rayos X para el sistema jugo de naranja-inulina a diferentes actividades de agua. A a<sub>w</sub> bajas (0.050 y 0.090), se observó un único pico de difracción en una banda amplia de difracción; esta banda indica el estado amorfo de los sistemas. Al incrementar la actividad de agua se observó la presencia de picos de difracción, los cuales indican la presencia de material cristalizado. El contenido de agua en el sistema produce una movilidad molecular que favorece la reorganización estructural, provocando que el sistema pase de un estado metaestable a un estado cristalino. A una a<sub>w</sub> de 0.437 se observó la formación de cristales; por encima de este valor, la cristalinidad se mantuvo sin cambios. Los azúcares de bajo peso molecular como la glucosa y fructosa, que contiene el zumo de jugo de naranja, contribuyen a alcanzar un estado más estable debido al movimiento molecular de estos componentes. Burnett y colaboradores [9], reportaron que la cristalinidad es más afectada en sistemas que contienen una gran cantidad de azúcares de bajo peso molecular. En general, estos resultados coinciden con los obtenidos mediante las técnicas de TGA-DSC Y MDSC.

Figura 4. Difactograma de rayos X para jugo de naranja-Inulina a diferentes actividades de agua:  $(1)a_w=0.050$ ,  $(2)a_w=0.090$ ,  $(3)a_w=0.210$ ,  $(4)a_w=0.432$ ,  $(5)a_w=0.532$  y  $(6)a_w=0.710$ .



#### CONCLUSIONES

Se obtuvo un alimento con un valor nutritivo (jugo de naranja- inulina) en estado amorfo sin problemas de pegado, basándose en conceptos de ciencia y tecnología como la T<sub>g</sub>. Se elaboraron isotermas de adsorción donde se establece la evolución del contenido de agua en función de la humedad, como un parámetro indicativo para la conservación del sistema. Se determinaron, cuantitativamente y mediante rayos X, los cambios de estado amorfo a un estado de mayor ordenamiento cristalino.

#### REFERENCIAS

[1] Kiranoudis CT, Maroulis ZB, Tsami E, Marinos-Kouris D. (1993). "Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables", Journal of Food Engineering, 20: 55-74.

[2] Sablani SS, Kasapis S, Rahman MS. (2007). "Evaluating water activity and glasstransition concepts for food stability", Journal of Food Engineering, 78: 266–271.

[3] Roos YH. (2002). "Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders", Lait 82: 475-484.

[4] Abd-Elrahman MI, Ahmed SM. (2009). "Thermal degradation kinetics and geometrical stability of D-sucrose", International Journal of Polymeric Materials, 58: 322–335.

[5] Saavedra-Leos MZ, A. Grajales-Lagunes, R. González-García, A. Toxqui-Terán, S.A Pérez-García, M.A. Ruiz-Cabrera. (2011). "Glass transition study in model food systems prepared with mixtures of fructose, glucose and sucrose", Journal of Food Science, 77(5): E118-E126.

[6] Hurtta M, Pitkänen I, Knuutinen J. (2004). "Melting behavior of D-sucrose, D-glucose and D-fructose", Carbohydrate Research, 339: 2267–2273.

[7] Ronkart NS, Paquot M, Fougnies C, Deroanne C, Blecker C. (2009). "Effect of water uptake on amorphous inulin properties", Food Hydrocolloids, 23: 922–927.

[8] Zimeri JE, Kokini JL. (2003). "Phase transitions of inulin–waxy maize starch systems in limited moisture environments", Carbohydrate Polymers, 51: 183–190.

[9] Burnett DJ, Thielmann F, Sokoloski T, Brum J. (2006). "Investigating the moisture-induced crystallization kinetics of spray-dried lactose", International Journal of Pharmaceutics, 313: 23–28.

