



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



INSTITUTO DE INGENIERÍA DE
ALIMENTOS PARA EL DESARROLLO

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

RELACIONES HUMEDAD- ACTIVIDAD DEL AGUA- TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DEL ZUMO DE NARANJA LIOFILIZADO A DIFERENTE TEMPERATURA

TRABAJO FIN DE MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: LUIS JORGE MORENO LOPEZ

TUTOR/A ACADEMICO: NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE

COTUTOR/A: MARÍA DEL MAR CAMACHO VIDAL

Curso Académico: 2018-2019

VALENCIA, 13 DE SEPTIEMBRE DE 2019



RELACIONES HUMEDAD-ACTIVIDAD DEL AGUA-TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DEL ZUMO DE NARANJA LIOFILIZADO A DIFERENTE TEMPERATURA

Luis Jorge Moreno López¹, Nuria Martínez Navarrete¹, María del Mar Camacho Vidal¹

RESUMEN

Las frutas son alimentos imprescindibles para una dieta sana y equilibrada. Esto se debe a su riqueza en compuestos bioactivos, que parecen aportar beneficios para la salud. Sin embargo, el consumo de fruta está en continuo descenso, lo que parece estar relacionado con su dificultad de almacenamiento y manejo. Una forma frecuente de consumo fruta es en forma de zumo y una manera de alargar la vida útil de un zumo natural es mediante su deshidratación. En esta forma, el producto podrá gozar de una adecuada estabilidad química y microbiológica. Sin embargo, cuando se trata de fruta procesada, es especialmente importante evitar la aplicación de altas temperaturas que dañen a los compuestos termolábiles responsables de sus beneficios saludables, además de evitar su oxidación. En este sentido, la liofilización parece un proceso idóneo para estos alimentos. No obstante, los productos de fruta deshidratados pueden presentar problemas de estabilidad física relacionados con su colapso estructural. Éste empieza a ocurrir a temperaturas por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), la cual depende de la humedad (x_w) y actividad del agua (a_w). A su vez, la humedad de un alimento varía dependiendo de la humedad relativa de su entorno. Por tanto, es imprescindible asegurar que, tanto durante el procesado como durante el almacenamiento, el producto no sobrepasa las condiciones T_g - x_w - a_w que aseguran su estabilidad física. Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo ha sido conocer la relación T_g - x_w - a_w de un zumo de naranja liofilizado, obtenido realizando el secado de producto tanto a temperatura ambiente como a 50 °C.

PALABRAS CLAVE: liofilización, zumo de naranja, humedad, actividad del agua, temperatura de transición vítrea

ABSTRACT

Fruits are essential foods for a healthy and balanced diet. This is due to its richness in bioactive compounds, which seem to bring health benefits. However, the consumption of fruit is in continuous decline, which seems to be related to its difficulty of storage and handling. A frequent form of fruit consumption is in the form of juice and one way to extend the shelf life of a natural juice is by dehydration. In this way, the product can enjoy adequate

¹Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria (CUINA). Departamento de Tecnología de Alimentos. Universitat Politècnica de València. Camino de Vera s/n. 46022. Valencia.



chemical and microbiological stability. However, when fruit is processed, it is especially important to avoid the application of high temperatures that damage the thermolabile compounds responsible of their health benefits, in addition to preventing their oxidation. In this sense, freeze-drying seems an adequate process for these foods. However, dehydrated fruit products can present physical stability problems related to their structural collapse. This begins to occur at temperatures above its glass transition temperature (T_g), which depends on the water content (x_w) and water activity (a_w). In turn, the water content of a food varies depending on the relative humidity of its surrounding. Therefore, it is essential to ensure that, both during processing and during storage, the product does not exceed the T_g - x_w - a_w conditions that ensure its physical stability. Considering the above, the objective of this work has been to know the T_g - x_w - a_w relationships of a freeze-dried orange juice, obtained by drying the product both at room temperature and at 50 °C.

KEY WORDS: freeze drying, orange juice, moisture, water activity, glass transition temperature.

RESUM

Les fruites són aliments imprescindibles per a una dieta sana i equilibrada. Açò es deu a la seua riquesa en compostos bioactius, que pareixen aportar beneficis per a la salut. No obstant això, el consum de fruita està en continu descens, la qual cosa pareix estar relacionat amb la seua dificultat d'emmagatzemament i maneig. Una forma freqüent de consum fruita és en forma de suc i una manera d'allargar la vida útil d'un suc natural és per mitjà de la seua deshidratació. En esta forma, el producte podrà gaudir d'una adequada estabilitat química i microbiològica. No obstant això, quan es tracta de fruita processada, és especialment important evitar l'aplicació d'altres temperatures que danyen els compostos termolàbils responsables dels seus beneficis saludables, a més d'evitar la seua oxidació. En este sentit, la liofilització pareix un procés idoni per a estos aliments. No obstant això, els productes de fruita deshidratats poden presentar problemes d'estabilitat física relacionats amb el seu col·lapse estructural. Este comença a ocórrer a temperatures per damunt de la seua temperatura de transició vítria (T_g), la qual depén de la humitat (x_w) i activitat de l'aigua (a_w). Al seu torn, la humitat d'un aliment varia depenent de la humitat relativa del seu entorn. Per tant, és imprescindible assegurar que, tant durant el processat com durant l'emmagatzemament, el producte no sobrepassa les condicions T_g - x_w - a_w que asseguren la seua estabilitat física. Tenint en compte l'anterior, l'objectiu d'este treball ha sigut conèixer la relació T_g - x_w - a_w d'un suc de taronja liofilitzat, obtingut realitzant l'assecat de producte tant a temperatura ambient com a 50 °C.

PARAULES CLAU: liofilització, suc de taronja, humitat, activitat de l'aigua, temperatura de transició vítria.



1.INTRODUCCIÓN

La producción de cítricos ha tenido un aumento fuerte y rápido en las últimas décadas, siendo las naranjas las que contribuyen con más de la mitad de la producción en todo el mundo. Países como China, Brasil, Estados Unidos, México, India y España lideran la producción (FAO, 2015). Los cítricos se pueden transformar en formas más o menos estables, como en cítricos enlatados, cáscaras confitadas, mermeladas, conservas y zumos deshidratados (Berk, 2016).

Los polvos obtenidos de zumos de fruta tienen muchos beneficios, incluidos los económicos, sobre sus contrapartes líquidas, como el volumen o peso reducidos, manejo, envasado y transporte más fáciles y una vida útil mucho más prolongada. Su posterior rehidratación permitirá conseguir el zumo de partida. Además, en esta forma se convierten en un ingrediente estable, natural y fácilmente dosificable que puede utilizarse en la formulación de diferentes alimentos. Sin embargo, la deshidratación del zumo de frutas no es una tarea sencilla ya que éstos son sensibles a las altas temperaturas y contienen ingredientes altamente higroscópicos, como azúcares de bajo peso molecular y ácidos orgánicos, que conducen a problemas para controlar el tiempo de secado, la adhesión a la pared del secador, la eliminación del producto de la secadora, el apelmazamiento y la posterior manipulación del producto (Shrestha et al., 2007).

Existen diferentes métodos para obtener productos de fruta deshidratados, entre ellos se encuentran el secado por convección, secado al vacío, secado en microondas, deshidratación osmótica y la liofilización (Karam et al., 2016). Entre los diferentes métodos de secado que podrían aplicarse para producir un alimento deshidratado, la liofilización siempre ha sido reconocida como el mejor proceso para preservar la calidad de los alimentos (Ratti, 2013). La liofilización es una técnica de deshidratación, que consiste en la eliminación de agua del producto por sublimación. En este proceso el producto es previamente congelado y sometido posteriormente a vacío, por lo que el hielo se transforma directamente a vapor sin pasar por el estado líquido (Martínez-Navarrete et al., 1998). Un exitoso proceso de liofilización conserva la mayor parte de las propiedades iniciales de la materia prima, tales como el sabor, color y actividad biológica (Ramírez et al., 2015). No obstante, se trata de una operación muy costosa, en tiempo y en consumo de energía, por lo que sería muy interesante controlar las condiciones de liofilización para optimizar el tiempo de proceso. En este sentido, aumentar de forma moderada la temperatura de las bandejas dentro de la cámara de secado permite reducir el tiempo de procesado sin influir en la calidad del producto (Martínez-Navarrete et al., 2019).

Conocer las relaciones humedad-actividad del agua y humedad-temperatura de transición vítrea del producto deshidratado es relevante para definir tanto las condiciones del proceso tecnológico de secado como la calidad y estabilidad del producto final (Mosquera et al., 2011). Cuando se refiere a la calidad y estabilidad del producto, es más importante el control de la actividad del agua (a_w) que del contenido total de agua. La isoterma de

sorción del agua es una forma adecuada de analizar el grado de interacción del agua con el sustrato. Ésta representa la relación entre el contenido de humedad y la actividad termodinámica del agua en el producto, en un intervalo dado de humedad (Mathlouthi y Roge, 2003).

El producto deshidratado obtenido, por su baja a_w , presenta una alta estabilidad microbiológica, química y bioquímica, pero su inconveniente es la alta higroscopicidad. En este sentido, la evolución del producto liofilizado se va a ver considerablemente influenciada por la temperatura de transición vítrea (T_g), que va a determinar el estado gomoso o vítreo en que se encuentre el polvo (Mosquera et al., 2011; Roos, 1995; Telis y Martínez-Navarrete, 2009). Fenómenos como la pegajosidad, el colapso, el apelmazamiento o la cristalización de solutos, asociados comúnmente a la pérdida de calidad de un producto deshidratado, ocurren en el estado gomoso. El cambio del estado vítreo, de máxima estabilidad, al gomoso ocurre por aumento de la temperatura y/o de la humedad del producto. De esta forma, a una temperatura determinada, que puede ser aquella a la que se quiera almacenar el producto, se puede definir el contenido de agua y la actividad del agua críticas del producto para el cambio de estado Roos, 1995). La transición vítrea también puede ocurrir como resultado de un aumento en el contenido de agua o la a_w , incluso a una temperatura constante, porque la T_g de la matriz amorfa disminuye con un aumento del contenido de agua. Cuando la T_g es menor que la temperatura ambiente, como resultado de la adsorción de agua, el material en estado vítreo pasa a gomoso (Fongin et al., 2019).

Por todo lo anterior, para el correcto desarrollo de productos liofilizados se requiere del conocimiento de sus relaciones T_g - x_w - a_w , que son aspectos relevantes para definir tanto las condiciones de su procesado como las de su almacenamiento, a fin de asegurar la calidad y estabilidad del producto final. En estas relaciones van a jugar un papel fundamental la composición del alimento y la superficie disponible para la sorción del agua. En este sentido, el objetivo de este trabajo ha sido conocer la relación T_g - x_w - a_w de un zumo de naranja liofilizado, obtenido realizando el secado del producto tanto a temperatura ambiente como a 50 °C.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materia prima

Para el estudio se utilizó naranja (*Citrus x sinensis*) de la variedad Chislett, adquirida en un supermercado de la ciudad de Valencia. Las naranjas fueron seleccionadas teniendo en cuenta su firmeza, tamaño, color visual y ausencia de daños físicos superficiales.

2.2. Preparación de muestras

Las naranjas fueron lavadas y cortadas, para extraer el zumo se utilizó un exprimidor de cocina (Braun, Alemania). Al zumo obtenido se le agregó 5 %

de goma arábica (GA) (Scharlau, España) y 1 % de fibra de bambú (FB) (Vitacel®, Alemania), porcentajes con respecto a 100 g de zumo de naranja, según lo reportado por Algarra (2017). La mezcla de los biopolímeros y el zumo se realizó con ayuda de una Thermomix a velocidad 2 durante 5 min, hasta obtener una muestra homogénea. El zumo de naranja con biopolímeros añadidos se distribuyó en recipientes de aluminio (10 cm largo, 7 cm de ancho y 5 cm de altura), con 1 cm de espesor. Las bandejas con la muestra fueron congeladas a -45°C .

2.3. Secado por liofilización

Las muestras congeladas se introdujeron en un liofilizador (Telstar Lyo Quest, España), provisto con una cámara de 45 cm de alto y 27 cm de diámetro y una temperatura de condensador de -45°C . Se realizaron ensayos a temperatura ambiente (LA), sin aporte de calor a las bandejas del liofilizador, y calentando a 50°C (L50). La duración del secado fue de 29 y 16,5 h, respectivamente. En los dos casos el liofilizador se programó a 0,05 mbar de presión.

2.4. Determinación de humedad

La determinación de la humedad de las muestras liofilizadas se hizo siguiendo el método AOAC (1980), secando en estufa de vacío a 60°C y $p < 100$ mm Hg (Vacioterm, J.P. Selecta, España), hasta llegar a un peso constante.

2.5. Obtención de las isotermas de sorción

Las isotermas fueron obtenidas según el método descrito por Fabra et al. (2009). Para ello, el zumo liofilizado se colocó, a 25°C , en cámaras herméticas a diferentes humedades relativas (HR) que se lograron colocando 5 diferentes de sales saturadas con diferente a_w (LiCl: 0,113, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$: 0,231, MgCl_2 : 0,331, K_2CO_3 : 0,432 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: 0,504). Tres réplicas de aproximadamente 1,0 g de muestra se colocaron en cada cámara. Las muestras se pesaron periódicamente hasta que se alcanzó un valor constante, asumido cuando la diferencia entre dos pesos consecutivos fue inferior a 0,001 g, lo que garantiza que la a_w de cada muestra es igual a la a_w de la disolución saturada correspondiente. En ese momento se calculó la humedad de cada muestra aplicando la (Ec. 1).

$$X_w = \frac{m_o - m_f}{m_o} \quad (1)$$

Donde: X_w = fracción másica de agua presente en el producto (g agua/ g producto); m_o = masa de la muestra previa al secado (g), m_f = masa de la muestra posterior al secado (g).

Los datos de sorción x_w - a_w se ajustaron al modelo de BET linealizado (Brunauer et al., 1938), aplicando la (Ec. 2).

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)W_e} = \frac{1}{W_o \cdot C} + \frac{C - 1}{W_o \cdot C} a_w \quad (2)$$

Donde: a_w = actividad del agua, C = parámetro del modelo de BET relacionado con el calor de sorción de la monocapa, W_e = humedad de equilibrio de la muestra (g agua/100g solutos secos) y W_o = humedad de la monocapa (parámetro del modelo de BET: g agua/g solutos secos).

2.6. Determinación de la temperatura de transición vítrea

A cada muestra equilibrada, se analizó la T_g . Para este fin, se colocaron muestras (≈ 10 mg) en crisoles metálicos de aluminio DSC (Seiko Instruments, P/N SSC000C008), sellados y se analizaron utilizando un DSC 220 CUSSC5200 (Seiko Instruments), utilizando nitrógeno líquido como agente refrigerante. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min y el rango de temperatura varió entre -60°C y 60°C según las muestras. Los datos T_g - x_w se ajustaron al modelo de Gordon y Taylor linealizado (Gordon y Taylor, 1952)(Ec. 3).

$$T_g = T_{g(as)} + k \frac{X_w(T_{g(w)} - T_g)}{(1 - X_w)} \quad (3)$$

Donde: T_g = temperatura de transición vítrea, $T_{g(as)}$ = T_g de los sólidos anhidros, k = constante empírica y $T_{g(w)}$ = T_g del agua pura amorfa = -135 °C (Roos, 1995).

2.7. Análisis estadístico

Para evaluar las diferencias estadísticas existentes en los comportamientos observados entre las muestras liofilizadas a temperatura ambiente y a 50 °C, se realizó una comparación de las funciones obtenidas al ajustar el modelo de forma independiente a cada una de las series de datos experimentales (LA y L50), con la obtenida al ajustar los datos de todas las muestras que se quieren comparar de forma conjunta (LT). Para ello se calculó el estadístico E (Ec. 4) y se comparó con el valor tabulado de la F de Snedecor para los valores DGLR (numerador) y sumatorio de los grados de libertad del residual de las funciones individuales (denominador) que aparecen en la Ec. 4, tal como se describe por Moraga et al. (2004).

$$E = \frac{(SCRG - \sum_{i=1}^n SCRi) / DGLR}{\sum_{i=1}^n SCRi / \sum_{i=1}^n GLRi} \quad (4)$$

Donde:

SCRG: suma de cuadrados residual de la función general

SCRi : suma de cuadrados residual de la función i

GLRG: grados de libertad del residual de la función general

GLRi: grados de libertad del residual de la función i

DGLR: diferencia entre los grados de libertad del residual de la función general (GLRG) y del sumatorio de los grados de libertad del residual de las funciones individuales ($\sum_{i=1}^n GLRi$).

3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Isotherma de sorción

En la Figura 1 se muestran las isotermas de sorción de agua de los productos obtenidos por los 2 tratamientos de liofilización. El contenido de agua aumentó con el aumento de la a_w y la isoterma de sorción se desplazó hacia abajo con la liofilización realizada a temperatura ambiente, especialmente a las a_w más altas. En la Tabla 1 se observan los parámetros del modelo de BET ajustado para reproducir el comportamiento frente a la sorción de agua de cada uno de los 2 productos obtenidos. Como puede observarse tanto en la Figura 1 como en la Tabla 1 ($R^2 > 0,99$), el ajuste del modelo fue muy bueno en los dos casos, lo que permite afirmar que, cuando el agua presente en los productos es, al menos, hasta de aproximadamente 0,11 g/g, ésta se encuentra mayormente adsorbida a la superficie del producto. Por su parte, el valor del parámetro C, del orden de 0,5 en ambos casos, permite clasificar estas isotermas como tipo III, según la clasificación de Brunauer et al. (1940), comportamiento típico de productos ricos en azúcares de bajo peso molecular como son las frutas (Fabra et al., 2009).

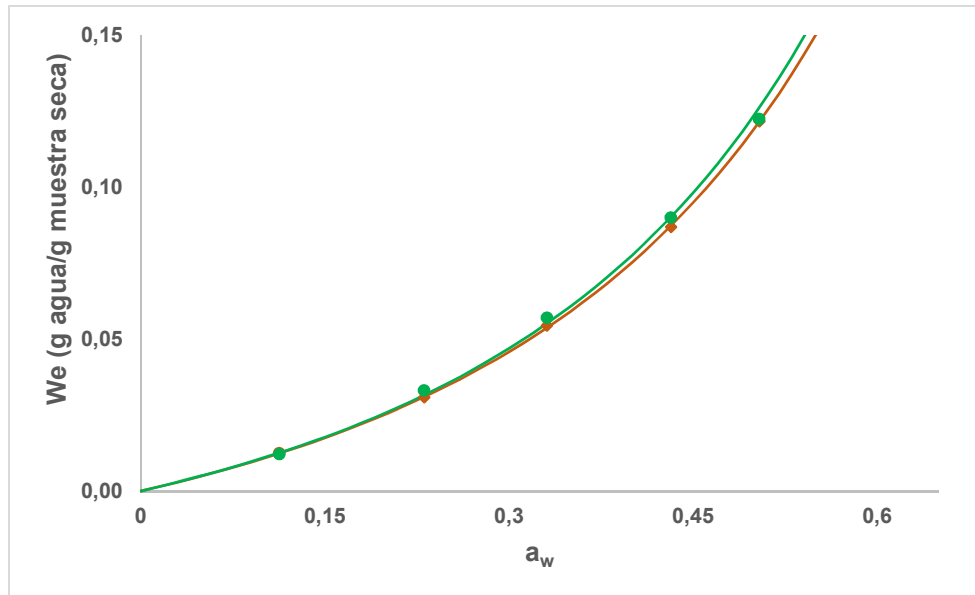


FIGURA 1. Isoterma de sorción, a 25°C, del zumo de naranja secado por liofilización a temperatura ambiente (naranja) y a 50 °C (verde). Puntos experimentales y modelo de BET ajustado.

Con el fin de confirmar la existencia de diferencias significativas entre las 2 muestras, se realizó el ajuste de todos los datos en conjunto (Tabla 1) y se aplicó la ecuación (4). El valor de E obtenido fue de 8,43, mientras que el correspondiente valor tabulado de F de Snedecor al 95% es 5,1433. El hecho de que E sea mayor que F indica la existencia de diferencias significativas en el comportamiento frente a la sorción del agua dependiendo de que la muestra haya sido liofilizada secando a temperatura ambiente o a 50 °C. El sentido de estas diferencias indica la mayor higroscopicidad de las muestras que se obtienen cuando el secado se realiza a 50 °C. Esto podría estar relacionado con el hecho de que realizar el secado a mayor temperatura parece favorecer la formación de un mayor número de poros, que a su vez son de mayor tamaño (Egas, 2019). No obstante, las diferencias son pequeñas y se observan a los valores más altos de humedad y actividad del agua, por lo que un buen secado de las muestras no supondrá diferencias en este sentido.

TABLA 1. Parámetros de los modelos de BET y de Gordon y Taylor ajustados a los valores experimentales de las muestras liofilizadas a temperatura ambiente (LA), a 50 °C (L50) y a todos los datos juntos (LT).

Tratamiento	Modelo de BET			Modelo de Gordon y Taylor		
	Wo	C	R ²	k	Tg(sa)	R ²
LA	0,1685	0,549	0,9912	4,46	46,0	0,995
L50	0,1842	0,507	0,8518	4,50	46,1	0,993
LT	0,1760	0,528	0,8870	4,48	46,0	0,994

Wo: humedad de la monocapa (g agua/g sólido seco); C: constante empírica, relacionada con el calor de sorción de la monocapa; Tg(sa): temperatura de transición vítrea de los sólidos anhidros (°C); k: constante del modelo de Gordon y Taylor. (R² = coeficiente de correlación).

3.2. Temperatura de transición vítrea

Los valores experimentales de Tg evaluados en el punto medio de la transición, obtenidos a partir de los termogramas de las diferentes muestras liofilizadas equilibradas a diferentes a_w , se ajustaron al modelo de Gordon y Taylor (1952). Este modelo presenta una predicción acertada de la transición vítrea de matrices con azúcares y distintos contenidos de agua y, por ello, es uno de los más usados en diversas muestras de frutas (Fabra et al., 2009). En la Tabla 1 aparecen los parámetros del modelo ajustado y en la Figura 2 se muestra, de forma conjunta, la representación de los datos experimentales Tg- x_w y los predichos por el modelo. En este caso, la comparación estadística de las 2 muestras (Eq. 4) no mostró diferencias significativas al 95 % (E=0,019; F=5,1433), lo que permite asumir que el hecho de que las muestras hayan estado a 50 °C durante las 16,5 h que duró su secado no afectó a la estructura molecular de los solutos que las componen ni, por tanto, a su Tg.

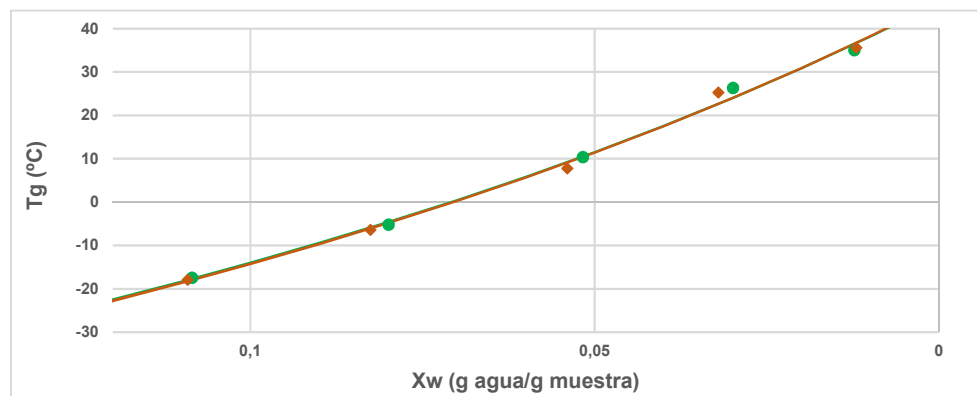


FIGURA 2. Relación temperatura de transición vítrea (Tg) – humedad (Xw) de las muestras liofilizadas a temperatura ambiente (naranja) y a 50 °C (verde). Puntos experimentales y modelo de Gordon y Taylor ajustado.

El mapa de estabilidad (Figura 3) muestra la relación entre la actividad de agua del producto, su humedad y su T_g , lo que resulta una herramienta muy útil para seleccionar las condiciones de almacenamiento idóneas para el producto. En la figura aparecen las isothermas de los 2 productos (LA y L50), ya que las muestras presentaron diferencias significativas en su comportamiento frente a la sorción de agua, junto con la relación T_g - x_w obtenida a partir de los parámetros del modelo ajustado a todos los datos en su conjunto (serie LT), por no haber diferencias significativas en este caso. Sobre esta gráfica, se puede conocer para una temperatura de almacenamiento dada, cuál será la a_w crítica (CWA) de las muestras y, por tanto, la humedad relativa máxima a la que se puede almacenar el producto antes de que sobrepase el contenido en agua crítico (CWC) que delimitan el paso de su estado vítreo a gomoso. Así, para una temperatura de almacenamiento de 5°C , la humedad relativa máxima a la que se puede almacenar el producto es de 36%. Sin embargo, su almacenamiento a 20°C hace que CWA disminuya hasta 0,263 (CWC= \approx 0,036 tanto para LA como para L50). Desde este punto de vista, aunque el producto liofilizado sea química y microbiológicamente estable por su baja humedad, el almacenamiento en refrigeración parece recomendable desde el punto de vista de su estabilidad física.

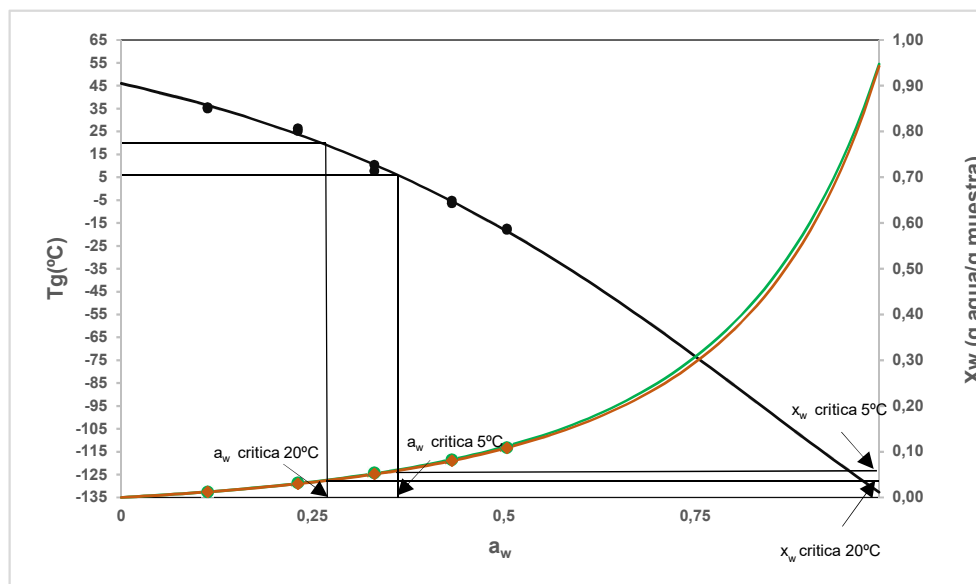


FIGURA 3. Relación actividad del agua a_w - humedad (X_w) de las muestras liofilizadas a temperatura ambiente (naranja) y a 50°C (verde) y temperatura de transición vítrea (T_g) - (a_w) de todas las muestras (negro). Puntos experimentales y modelos de BET y Gordon y Taylor ajustados.



4.CONCLUSIONES

El calentamiento hasta 50 °C del puré de naranja congelado durante su secado por liofilización no afecta al estado físico de la matriz amorfa obtenida, aunque aumenta ligeramente la higroscopicidad del producto. Esto supone unas condiciones algo más restrictivas para el almacenamiento estable de las muestras en este caso, especialmente si el producto no se ha secado suficientemente. Sin embargo, como el calentamiento permite acortar sustancialmente el tiempo de proceso, en más de un 50%, y siempre es conveniente un buen secado del mismo, desde el punto de vista de las propiedades fisicoquímicas relacionadas con las interacciones del agua en los alimentos estudiadas en este trabajo, parece recomendable esta práctica.

REFERENCIAS

- Algarra, E. (2017). Viscosidad del zumo obtenido por rehidratación de naranja en polvo en función de su tamaño de partícula. *Trabajo de Fin de Grado. Universidad Politécnica de Valencia*.
- Berk, Z. (2016). Miscellaneous citrus products. *Citrus Fruit Processing*, 235–249.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Gases in Multimolecular Layers. *Journal of American Chemistry Society*, 60(1), 309–310.
- Brunauer, S., Deming, L. ., Deming, W. ., & Teller, E. (1940). On a theory of the van de Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemistry Society*, 62, 1723– 1732.
- Egas. (2019). Aplicación de la atomización y la liofilización para la obtención de polvo y snack de pomelo. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València.
- 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(1), 52–58.
- FAO-Food and Agricultural Organization of the United Nations. (2015). Citrus Fruit. Fresh and processed. Annual statistics.
- Fongin, S., Eduardo, A., Granados, A., Harnkarnsujarit, N., Hagura, Y., & Kawai, K. (2019). Effects of maltodextrin and pulp on the water sorption, glass transition, and caking properties of freeze-dried mango powder. *Journal of Food Engineering*, 247(December 2018), 95–103. <https://doi.org/7>
- Gordon, B. M., & Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493–500.
- Karam, M. C., Petit, J., Zimmer, D., Baudelaire, E., & Scher, J. (2016). Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review, 188, 32–49.
- Martínez-Navarrete, N., Andrés, A. ., Chiralt, A., & Fito, P. (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento-entorno. In *Universidad Politécnica de Valencia. SPUPV_98.4034*.
- Martínez-Navarrete, N., Salvador, A., Oliva, C., & Camacho, M. M. (2019). LWT - Food Science and Technology Influence of biopolymers and freeze-drying shelf temperature on the quality of a mandarin snack. *LWT - Food Science and Technology*, 99(May 2018), 57–61.
- Mathlouthi, M., & Roge, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders, 82, 61–71.
- Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment, 62, 315–321.
- Mosquera, L. H., Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2011). Isotermas de sorción y transición vítrea de la pulpa de borjón (*Borjoa patinoi* Cuatr.), 45–51.
- Ramírez, M. J., Giraldo, G. I., & Orrego, C. E. (2015). Modeling and stability of polyphenol in spray-dried and freeze-dried fruit encapsulates. *Powder Technology*, 277, 89–96.
- Ratti, C. (2013). *Freeze drying for food powder production. Handbook of food powders: Processes and properties*. Woodhead Publishing Limited.
- Roos, Y. (1995). Phase Transitions in Food. *Academic Press, San Diego, CA*.
- Shrestha, A. K., Ua-Arak, T., Adhikari, B. P., Howes, T., & Bhandari, B. R. (2007). Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). *International Journal of Food Properties*, 10(3), 661–673.
- 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, 83–93.