

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA
AGRONÓMICA Y DEL MEDIO NATURAL



USO INTEGRAL DE LA NARANJA PARA LA OBTENCIÓN DE *SNACKS* SALUDABLES.

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA AGROALIMENTARIA Y
DEL MEDIO RURAL.

ALUMNO: PATRICIA ARIZO GARCÍA

TUTOR/A: NURIA MARTÍNEZ NAVARRETE

CO-TUTOR/A: MARÍA DEL MAR CAMACHO VIDAL

CURSO ACADÉMICO 2019/20

VALENCIA, OCTUBRE DE 2020

Título: Uso integral de la naranja para la obtención de snacks saludables

Resumen:

A pesar de que la fruta tiene claros efectos positivos sobre la salud, en la actualidad, su consumo se ve limitado por diferentes motivos, entre ellos la falta de practicidad para su ingesta. Ante esta problemática, la administración trata de promover el consumo de fruta, lo que necesariamente ha de ir ligado a la actividad de I+D+i de la industria agroalimentaria. En los últimos tiempos, lo que se ha venido en llamar la *snackificación*, está generando nuevas oportunidades de mercado para la comida tradicional ofertada en modo *snack*. Desde este punto de vista, los snacks de fruta se muestran como una oferta de alimento saludable y cómoda de consumir. No obstante, la industria también se enfrenta al reto de la gestión de los subproductos que genera. En el caso de las frutas en general, y de la naranja en particular, la obtención de un snack a partir de, por ejemplo, el puré de la misma, supone generar una gran cantidad de corteza. Sin embargo, dado que esta corteza es también una fuente importante de fibra y otros compuestos bioactivos, puede resultar interesante integrar esta biomasa en las líneas de producción. En este trabajo se pretende planificar un estudio que permita conocer la viabilidad del uso del co-producto del puré de naranja liofilizado en polvo en la formulación de un snack, además de proponer la metodología para llevarlo a cabo. La hipótesis de partida es que la presencia de polisacáridos de alto peso molecular en el exocarpio del fruto pueda contribuir, bien a nivel estérico o bien aumentando la temperatura de transición vítrea (Tg) del producto, a minimizar los problemas de colapso estructural que presentan los productos de fruta deshidratada. Para ello, en primer lugar, es necesario conocer sus relaciones Tg-humedad-actividad del agua. Por otra parte, habrá que diseñar una serie de formulaciones del snack de las que habrá que conocer, no sólo sus propiedades, sino también su estabilidad. Para el diseño de estas formulaciones habrá que tener en cuenta la composición de las diferentes partes de la naranja. Con esta información, la corteza en polvo, sola o combinada con otros biopolímeros compatibles, de uso habitual en la industria de alimentos, podrá añadirse en diferentes proporciones al puré de naranja antes de su deshidratación. Habrá que seleccionar las propiedades de interés a analizar a los diferentes snacks formulados, proponer la metodología para su medida y diseñar un estudio de almacenamiento que permita conocer la viabilidad del uso del co-producto en la formulación del snack. El trabajo se ha completado, a nivel experimental, con algunos de los ensayos propuestos.

Palabras clave: naranja, puré, corteza, snack, propiedades fisicoquímicas, estabilidad

Title: Integral use of orange for obtaining healthy snacks

Abstract.

Although fruit has clearly positive effects in human health, currently, fruit consumption has decreased for different reasons; one of them is the lack of practicality that supposes his consumption. Being aware of this problem, the Administration is trying to promote fruits consumption, this promotion is necessarily linked to I+D+I activity of food industry. In recent times, snacks production process, has been producing new market opportunities for traditional food that has been offered as snacks. From this point of view, fruits snacks are showed as a healthy and convenient food supply. However, industry also faces the challenge of managing the by-products generated. In the case of fruits, particularly the orange, obtaining a snack from, par example, orange puree supposes the generation of a large amount of orange peel. However, knowing that orange peel is also an important source of fiber and other bioactive compounds, incorporating this biomass to the production lines could by an interesting possibility. This work aims to plan a study that would allow us to know the viability of using the freeze-dried powdered orange co-product in a snack formulation, in addition, this work propose a working methodology. The initial hypothesis says that the presence of high molecular weight polysaccharides in the exocarp of the fruit can contribute, either at the steric level or by increasing the vitreous transition temperature (Tg) of the product, to minimize the problems of structural collapse presented at dehydrated fruit products. To do this, in the first place, it will be necessary to know their Tg-humidity-water activity relationships. On the other hand, it will be necessary to design a series of snack formulations of which we will have to know, not only their properties, but also their stability. For the design of these formulations, the composition of the different parts of the orange must be considered. With this information, the powdered peel, alone or mixed with other compatible biopolymers, commonly used in food industry, can be added to orange puree before dehydration. It will be necessary to select the properties of interest to analyze at the different formulated snacks, propose the measurement methodology and design a storage study that allows to known the viability of using the co-product in the snack formulation. The work has been completed, on an experimental level, with some of the proposed trials.

Key words: Orange, puree, peel, snack, physic-chemical properties, stability.

Índice general

1. Introducción.	5
2. Objetivo	8
3. Materiales y métodos.	9
3.1. Materias primas.	9
3.2. Metodología.	9
3.2.1. Selección de biopolímeros a ensayar para la formulación del puré	9
3.2.2. Obtención del coproducto en polvo.	10
3.2.3. Obtención del snack	10
3.2.4. Determinaciones analíticas.	11
3.2.4.1. Humedad.	11
3.2.4.2. Sólidos solubles.	11
3.2.4.3. Actividad del agua	12
3.2.4.4. Higroscopicidad.	12
3.2.4.5. Porosidad.	13
3.2.4.6. Textura.	14
3.2.4.7. Color.	14
3.2.4.8. Análisis sensorial.	15
3.2.4.9. Isoterma de sorción y diagrama de estado del coproducto en polvo.	15
3.2.5. Análisis estadístico.	16
4. Resultados y discusión.	16
4.1. Selección de los biopolímeros a ensayar.	17
4.2. Caracterización del coproducto.	19
4.3. Propuesta de formulaciones.	26
4.4. Caracterización del snack.	28
5. Conclusión.	29
Bibliografía	30

Índice de tablas

Tabla 1: Composición, por cada 100 g, de la parte comestible de la naranja.....	7
Tabla 2: Composición, por cada 100 g, de la corteza de la naranja.	7
Tabla 3: Contenido en flavonoides de la corteza de la naranja (ppm) (Manthey & Grohmann, 1996).	8
Tabla 4: Primeras formulaciones ensayadas del puré de naranja con el coproducto	27
Tabla 5: Segunda serie de formulaciones propuestas del puré de naranja	28

Índice de figuras

Figura 1: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 11,1%.	20
Figura 2: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 22,7%.	20
Figura 3: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 32,4%.	21
Figura 4: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 44,2%.	21
Figura 5: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 52,4%.	22
Figura 6: Isoterma de sorción del coproducto del zumo de naranja. Puntos experimentales y modelos de BET, GAB y Caurie ajustados.	23

1. Introducción.

Las frutas y verduras son componentes esenciales de una dieta saludable y un consumo diario suficiente, de un mínimo de 400 g, podría contribuir a la prevención de enfermedades importantes, como las cardiovasculares y algunos cánceres. En general, se calcula que cada año podrían salvarse 1'7 millones de vidas si se aumentara el consumo de fruta y verdura (OMS, 2004). Esto se debe a que un consumo adecuado de éstas, garantiza un aporte suficiente de la mayoría de los micronutrientes, fibra dietética y una serie de sustancias no nutrientes con efectos beneficiosos para la salud (OMS, 2004). El consumo de frutas varía ampliamente en todo el mundo, sin embargo, algunos estudios indican que la mayoría de la población no satisface siquiera la mitad de ese objetivo mínimo (FAO, 2003). Algunas razones por las cuales la población no consume fruta son el coste, el sabor, prejuicios y la conveniencia (FAO, 2003).

En una sociedad, con un ritmo de vida cada vez más activo, el tiempo invertido en pelar, por ejemplo, una naranja, es considerado molesto, engorroso o una pérdida de tiempo por parte del trabajador, el estudiante o incluso un padre que tiene que llevar a sus hijos a la escuela. Así pues, ante este nuevo modelo de sociedad, en la cual la población pasa cada vez menos tiempo en casa, las administraciones públicas están comenzando a buscar nuevas formas de promover el consumo de fruta. De estas iniciativas, ligadas necesariamente a la actividad I+D+i, surge la *snakificación*, generando con ella nuevas oportunidades de mercado para la comida tradicional ofertada en modo de *snack*. Estos *snacks* de fruta, suponen una alternativa cómoda y saludable para el consumo de frutas. De este modo, se solucionarían parte de los problemas que ocasionan la disminución de su consumo por parte de la población, pudiendo ingerir un alimento que aporte a su organismo casi todas las sustancias beneficiosas procedentes de las frutas, sin necesidad de tener que pararse a pensar en aspectos como la posibilidad de mancharse las manos o la aversión que pueda producir una determinada textura.

No obstante, algunos problemas que pueden presentar los productos de fruta deshidratados son el desarrollo de fenómenos de colapso en el producto, caracterizándose éste por ocasionar pérdidas de estructura, afectando particularmente a la porosidad del producto, que disminuye de forma muy drástica, y pueden acabar afectando además, entre otros, a la pegajosidad, capacidad de rehidratación y de retención de aromas (Levi & Karel, 1995). Dichos problemas se deben a su composición, ya que la mayoría de los solutos solubles presentes en las frutas son azúcares de bajo peso molecular (sacarosa, glucosa y fructosa) y ácidos orgánicos, como son el cítrico, el málico y el tartárico (Adhikari, et al., 2004), presentando éstos una baja temperatura de transición vítrea (T_g). El colapso, es un fenómeno que incluye diferentes transformaciones estructurales, que tienen lugar en alimentos y otros materiales a temperaturas superiores a su T_g . En el caso que nos concierne, así como en el de otros *snacks* de fruta deshidratada, durante el secado, éstos alcanzan un estado de no equilibrio termodinámico, gomoso o vítreo, que depende de la temperatura a la que se encuentren en relación con su T_g . Si la temperatura a la que se encuentra es superior a su T_g , se produce una pérdida de viscosidad en la muestra deshidratada, asociada a importantes cambios estructurales, que derivan en fenómenos de apelmazamiento y pegajosidad. Para evitar estos fenómenos, se recurre a la modificación de la

Tg, que está relacionada con la composición de la muestra, de forma que la Tg aumenta al aumentar el peso molecular de los solutos y cuando disminuye su humedad. Para ello, una posibilidad es la incorporación de biopolímeros a dichos productos, que bien por su papel estérico o bien por su alto peso molecular contribuyan a evitar o, al menos retrasar, el colapso estructural y la consiguiente pérdida del carácter crujiente característico de los snacks. No obstante, el hecho de incorporar estos biopolímeros, si bien es cierto que mejorará aspectos relacionados con el comportamiento reológico del producto, también puede afectar a otras propiedades como su color (Telis & Martínez-Navarrete, 2009).

El grupo de investigación en el que se enmarca este estudio, con anterioridad, ha trabajado con distintos *snacks* de fruta liofilizada, elaborados no sólo a partir de puré de naranja (Matheus, 2018; Peñalver, 2018), sino también a partir del zumo de la misma (Galindo, 2019; Moreno, 2019) o de pomelo (Egas-Astudillo, 2019; Correia-Calpe, 2013). En ellos se han abordado cuestiones como la estabilidad que proporcionan diferentes biopolímeros comerciales, así como la influencia que éstos pueden tener sobre las propiedades de los productos liofilizados. De dichos estudios se ha obtenido una formulación optimizada para la elaboración de un producto liofilizado a partir de puré de pomelo (Agudelo et al., 2017). Dicha formulación consiste en añadir, por cada 100 g de puré, 5 g de goma arábica y 1 g de fibra de bambú.

Sin embargo, esta atractiva forma de consumir fruta, al igual que otras, como son los zumos, mermeladas, etc., acarrea en su producción una elevada generación de subproductos, que tendrán que ser eliminados de las industrias de alguna manera. Una opción sería emplear los subproductos para la elaboración de otros alimentos. Así, actualmente, la mayor parte de los subproductos alimenticios, se aprovechan para la alimentación animal, fabricando piensos a partir de ellos. Aproximadamente un 60% de los costes de la producción animal vienen ligados a la alimentación de los animales, siendo el empleo de subproductos como fuente de alimento para los animales una forma de abaratar dichos costes. Sin embargo, en muchos casos, estos subproductos contienen compuestos de interés incluso para la alimentación humana. En ambos casos, su procesado para uso alimentario les conferiría un carácter de coproducto más que de subproducto. Esto, además, contribuiría a la sostenibilidad medioambiental.

El coproducto de la parte comestible de la naranja tiene como principales macrocomponentes la celulosa, con un contenido de hasta un 35% en base seca, la pectina, con hasta un 23%, también en base seca, y azúcares, con un contenido de hasta el 23% en base seca, incluyéndose entre dichos azúcares glucosa, fructosa, sacarosa y xilosa. Además, la piel de este cítrico cuenta con otros compuestos bioactivos minoritarios como flavonoides, vitaminas (principalmente vitamina C), minerales, carotenoides y aceites esenciales (Chedea et al., 2010; Admed et al., 2017), responsables de sus efectos beneficiosos para la salud. En las Tablas 1 y 2 se presentan los contenidos en micro y macronutrientes en la parte comestible y corteza de las naranjas.

Tabla 1: Composición, por cada 100 g, de la parte comestible de la naranja.

Agua	88'6 g	Fibra	2 g
Glúcidos	8'6 g	Proteínas	0'8 g
Calcio	36 mg	Selenio	1 µg
Hierro	0'3 mg	Tiamina	0'1 mg
Yodo	2 µg	Riboflavina	0'03 mg
Magnesio	12 mg	Eq. Niacina	0'3 mg
Zinc	0'18 mg	Vitamina B₆	0'06 mg
Sodio	3 mg	Vitamina A	40 µg
Potasio	200 mg	Folato	37 µg
Fósforo	28 mg	Vitamina C	50 mg

Fuente: Base de Datos Española de Composición de Alimentos, 2020.

Tabla 2: Composición, por cada 100 g, de la corteza de la naranja.

Agua	72'5 g	Fibra	10'6 g
Glúcidos	25'0 g	Proteínas	1'5 g
Calcio	161 mg	Selenio	1 µg
Sodio	3 mg	Vitamina A	0'126 mg
Potasio	212 mg	Vitamina B₉	30 µg
Fósforo	21 mg	Vitamina C	136 mg

Como se observa en la Tabla 2, el coproducto es rico en fibra, formada por polisacáridos de elevado peso molecular, por lo que podría pensarse que su adición al puré de la naranja podría contribuir al aumento de la Tg, mejorando así las condiciones de estabilidad del puré liofilizado, reduciendo los problemas de pegajosidad y apelmazamiento. Esta práctica, además, permitiría potenciar los sabores y aromas propios de la naranja. Pero, además, la fibra lleva a cabo importantes actividades en el organismo, como son actuar de barrera de protección frente a gérmenes patógenos, actividades bioquímicas como la síntesis de vitamina K, facilitación de absorción de minerales o la producción de ácidos grasos de cadena corta; modulación del sistema inmunitario y la producción de inmunoglobulinas. Además, también parece probado que la presencia de fibra en la dieta tiene un efecto protector sobre la mucosa

del colon (Luengo et al., 2007). Por otra parte, la corteza de naranja también es fuente de flavonoides (Tabla 3), pudiendo estos presentar también efectos positivos en la salud humana tales como una mejora en la regulación del colesterol y un aumento de la resistencia capilar. Estos compuestos, junto con la vitamina C, le confieren un importante carácter antioxidante. No obstante, el coproducto también es rico en agua (Tabla 2) y, por tanto, muy perecedero. Por todo ello, la liofilización podría ser una buena técnica para obtener, a partir de él, un producto de alto valor añadido con características, por ejemplo, de nutracéutico.

Tabla 3: Contenido en flavonoides de la corteza de la naranja (ppm) (Manthey & Grohmann, 1996).

Narirutina 4'-O-glucósido	835	Eriocitrina	1010
Narirutina	1998	Hesperidina	19170
Isosakureтина rutinósido	1858	Sinensetina	305
HQ/HC	82	nobiletina/TETRA	513
HEPTA	225	T/5-OH	109

Un compuesto nutracéutico se puede definir como un suplemento dietético, presentado en una matriz no alimenticia (píldoras, cápsulas, polvo, etc.), de una sustancia natural bioactiva concentrada, presente de forma natural en los alimentos, y que, tomada en dosis superior a la existente en esos alimentos, presumiblemente, tiene un efecto positivo sobre la salud mayor que el que podría tener un alimento natural, como bien indican Luengo et al. (2007). Según estos autores, se diferencia de los medicamentos en que estos últimos suelen ser productos de síntesis y en su mayoría no tienen un origen biológico natural.

Otro uso que se ha descrito para la corteza de naranja es, por ejemplo, como un gran bactericida, de aplicación en la Industria alimentaria, según han señalado un grupo de investigadores de la Universidad de Extremadura (González-Gómez et al., 2014).

2. Objetivo

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo perseguido en el presente trabajo ha sido el estudio de la viabilidad del empleo del puré de naranja y su coproducto en la elaboración de *snacks* de naranja, planteando para ello la metodología a seguir y los análisis a realizar.

El plan de trabajo propuesto para la consecución del objetivo planteado pasa, en primer lugar, por obtener un polvo del coproducto liofilizado. Éste, sólo o combinado con otros biopolímeros, se añadirá en diferentes proporciones al puré de naranja antes de su liofilización para la obtención del snack. También se pretende seleccionar las propiedades más indicadas para evaluar la calidad y estabilidad de los snacks y la metodología correspondiente en cada caso. Por las circunstancias especiales sobrevenidas durante la realización de este TFG, a

continuación se detalla toda la metodología propuesta para cumplir con el objetivo (apartado 3) y los resultados que se pudieron obtener (apartado 4).

3. Materiales y métodos.

3.1. Materias primas.

Como materia prima se han empleado naranjas dulces (*Citrus sinensis* (L.) var. Valencia-Late). Las naranjas, todas del mismo lote, fueron compradas en un supermercado de Valencia (España). Para su compra, se seleccionaron piezas homogéneas en cuanto a calibre, color, sin defectos visuales a nivel de piel y firmeza. Como formulación control para la obtención del snack de naranja se tomó la formada por puré de la fruta: goma arábica:fibra de bambú en proporción 100:5:1 (Agudelo et al., 2017). La goma Arábica (GA) fue adquirida en Scharlab (Sentmenat, España) y la fibra de bambú (FB) en VITACEL® (Rosenberg, Alemania). A partir de esta formulación, se han propuesto diferentes formulaciones para sustituir GA y/o FB por el coproducto del puré liofilizado (sección 4.3). Adicionalmente, se proponen otros posibles biopolímeros a utilizar, teniendo en cuenta las características del puré de naranja y de su coproducto (sección 4.1).

3.2. Metodología.

3.2.1. Selección de biopolímeros a ensayar para la formulación del puré

Para la selección de otros biopolímeros a ensayar en la formulación del puré, en sustitución o combinados con GA, FB y el coproducto, se realizó una búsqueda bibliográfica. Las fuentes empleadas para llevar a cabo dicha búsqueda han sido las bases de datos de Web of Science (WoS), Google Académico y la biblioteca online de la UPV.

En las fuentes de datos mencionadas, se hizo una búsqueda de artículos y trabajos en los que se hubieran elaborado productos similares. Para esta búsqueda se emplearon palabras clave como: *biopolymer, hydrocolloid, gum, starch, fibre, dried fruit, orange, glass transition, collapse, snack*. Esto se llevó a cabo con el objetivo de obtener información detallada sobre los biopolímeros, tal como sus propiedades, características y estructura química, de modo que se pudiera tener una idea intuitiva del efecto que podrían tener sobre el producto final al ser utilizados en la formulación del puré.

3.2.2. Obtención del coproducto en polvo.

En primer lugar, se lavaron las naranjas utilizando agua y frotando suavemente su superficie con un estropajo, para eliminar cualquier impureza que podría quedar alojada en la cáscara. Tras el lavado y secado, las naranjas se pelaron (*Orange Peel INOX, Pelamatic, 220V 50W, España*), eliminando por completo la corteza formada por el flavedo o exocarpio y el albedo. La naranja pelada se cortó y se retiró el eje central de la fruta que se incorporó a la corteza. Al coproducto obtenido se le añadió la misma cantidad en peso de agua, obteniendo un coproducto diluido que se introdujo, en tandas de 500 g, en una emulsionadora industrial (*Eurofred OPCE0090, España*) durante 1 minuto a 1400 rpm. Tras esta primera trituración, la mezcla se sometió a una segunda trituración (*Thermomix TM21 Vorwerk, España*), durante 40 s a velocidad 4 seguida de otros 40 s a velocidad 9. Finalmente, el producto se colocó en bandejas de aluminio, hasta una altura de 1 cm, y tapadas se introdujeron en un congelador a -45 °C (*Liebherr, LGT 2325, Alemania*), durante un mínimo de 48h. Transcurrido ese tiempo, las muestras se secaron en un liofilizador (*Telstar LYOQUEST-55, España*), durante 20 h a una presión de 0'050 mbar y con temperatura de bandeja de 50 °C.

Tras la liofilización, el coproducto se trituró en la Thermomix en tandas de 30-40 g a velocidad 5 durante 20 s, introduciéndose el polvo resultante en bolsas zip, asegurando que no quedara en su interior nada de aire al cerrarlas, y colocando dichas bolsas en un tarro de cristal cerrado que se guardó en refrigeración.

3.2.3. Obtención del snack.

A continuación se describe el procedimiento que habría que seguir independientemente de los biopolímeros seleccionados para la formulación y su proporción, según los resultados descritos en el apartado 4.1. La naranja lavada y cortada, siguiendo el procedimiento ya expuesto en el apartado 3.2.2., se tritura (*Thermomix TM21 Vorwerk, España*) en tandas de un kilogramo, primero a velocidad 4 durante 40 s, seguido de otros 40 s a velocidad 9. Una vez triturada toda la naranja, se juntan todas las tandas trituradas y se homogeneizan. Para elaborar las distintas formulaciones, en primer lugar, se pesan las cantidades necesarias de coproducto y/o biopolímeros, se mezcla con el puré y se homogeniza todo en la Thermomix durante 10 min a velocidad 2. La mezcla se coloca en bandejas de aluminio, se liofiliza según se ha descrito en el apartado 3.2.2 y el snack obtenido se almacena para su posterior análisis.

3.2.4. Determinaciones analíticas.

Tanto el coproducto como los diferentes purés formulados, antes de liofilizar, se caracterizaron en cuanto a la humedad y sólidos solubles. A todas las tortas liofilizadas obtenidas a partir del puré de naranja formulado que, en este trabajo, hemos llamado snacks, se propone que se les determine la humedad (x_w), actividad del agua (a_w), higroscopicidad, porosidad, textura y color, además de realizar un análisis sensorial de aceptabilidad. Por otra parte, el coproducto se acondicionó para la obtención de la isoterma de sorción y el diagrama de estado. La metodología a seguir para llevar a cabo todos estos análisis se detalla a continuación.

3.2.4.1. Humedad.

Todas las medidas de humedad se llevaron a cabo por triplicado. La humedad de las muestras, antes de ser liofilizadas, fue analizada según el método 934.06 (AOAC, 2000), en una estufa de vacío a 60 °C y presión <100 mm Hg (Vacioterm, J.P., Selecta, España), durante un mínimo de 48 h, hasta llegar a peso constante. Los resultados se expresaron en g de agua/ 100 g de muestra (Ec.1)

$$XW(\%) = \frac{(P_2 - P_1) - (P_3 - P_1)}{(P_2 - P_1)} \times 100 \quad (1)$$

Dónde:

- X_w Humedad de la muestra (%).
- P_1 Peso de recipiente vacío (g).
- P_2 Peso de recipiente más muestra (g).
- P_3 Peso de recipiente más muestra tras secado (g).

Después del proceso de liofilización, la humedad de las muestras deshidratadas fue analizada mediante un valorador coulométrico Karl-Fisher automático (C10s Mettler Toledo Compact Coulometric KF Titrator, Columbus, Ohio, USA). Este parámetro se expresó en g agua/ 100 g muestra.

3.2.4.2. Sólidos solubles.

La medida de los sólidos solubles de la fase líquida de los purés formulados se llevó a cabo, por triplicado, mediante la determinación de los °Brix, utilizando para ello un refractómetro

(Refractómetro 30PX, PortableLabTM, Mettler Toledo, Suiza). En el caso del coproducto diluido, para facilitar la separación de la fase líquida, éste se centrifugó (*GYROZEN 123GR*, Korea) para obtener los °Brix del sobrenadante. Los °Brix representan los g de solutos solubles por cada 100 g de fase líquida de una muestra.

3.2.4.3. Actividad del agua.

Todas las medidas de a_w realizadas se llevaron a cabo mediante un higrómetro de punto de rocío (Decagon, AquaLab CX-3, WA, USA). Para ello, previamente, se confirmó la exactitud del aparato con patrones de actividad del agua conocida, entre 0,978 (disolución saturada de $K_2Cr_2O_7$) y 0,113 (disolución saturada de LiCl). Las medidas de cada muestra se realizaron por triplicado, asegurando, en cada caso, la repetición del valor obtenido al menos por 3 veces. Las muestras a las que se midió la a_w fue al coproducto diluido, al coproducto liofilizado en polvo y a todas las disoluciones saturadas de las diferentes sales.

3.2.4.4. Higroscopicidad.

Se propone seguir la metodología de Cai y Corke (2000). Ésta se basa en colocar 1,5 g de cada torta liofilizada en un ambiente con una disolución saturada de Na_2SO_4 (humedad relativa del 81%), a 25 °C durante 2 h en un desecador herméticamente cerrado. La diferencia de peso en ese tiempo representa el agua absorbida por la muestra, siendo los resultados expresados en g de agua ganada por cada 100 g de solutos secos (Ec. 2). Las medidas se deberán llevar a cabo, al menos, por triplicado.

$$HG (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2(1 - X_w)} \times 100 \quad (2)$$

Dónde:

- HG Higroscopicidad (g de agua/100 g de sólido seco).
- m_1 Masa de la muestra hidratada (g).
- m_2 Masa de la muestra inicial (g).
- X_w Humedad inicial de la muestra (g de agua/g de muestra).

3.2.4.5. Porosidad.

La porosidad (ϵ) indica el volumen de aire que hay en un volumen total de muestra y se calcula a partir de las densidades real y aparente.

La densidad real de las muestras se puede calcular a partir de los componentes mayoritarios de la muestra, que en este caso son el agua y los carbohidratos (Ec. 3, Choi and Okos, 1986).

$$\rho_{real} = \frac{1}{(X_w/\rho_w)+(X_{CH}/\rho_{CH})} \quad (3)$$

Dónde:

- ρ_{real} Densidad real de la muestra (g/cm^3).
- X_w Fracción másica del agua.
- ρ_w Densidad del agua ($0'9976 \text{ g}/\text{cm}^3$; Choi and Okos, 1986).
- X_{CH} Fracción másica de carbohidratos.
- ρ_{CH} Densidad de los carbohidratos ($1'4246 \text{ g}/\text{cm}^3$; Choi and Okos, 1986).

Para el cálculo de la densidad aparente, hay que conocer masa y volumen de las muestras (Ec. 4). Un procedimiento podría ser tomar muestras de torta con un sacabocados de diámetro conocido, que podrían utilizarse después para llevar a cabo las medidas de color que se describen más adelante. A esta muestra se le mediría el espesor con un pie de rey y se pesaría. Las medidas se deberán llevar a cabo, al menos, por triplicado.

$$\rho_{aparente} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \times R^2 \times e} \quad (4)$$

Dónde:

- $\rho_{aparente}$ Densidad aparente de la muestra (g/cm^3).
- m Masa de la muestra (g).
- V Volumen de la muestra (cm^3).
- R Radio de la muestra (1/2 del diámetro del sacabocados).
- e Espesor de la muestra.

Para el cálculo de la porosidad se aplica la Ec. 5.

$$\epsilon = \frac{\rho_{real} - \rho_{aparente}}{\rho_{real}} \times 100 \quad (5)$$

Dónde:

- ε Porosidad de la muestra (%).
- ρ_{real} Densidad real de la muestra (g/cm^3). Cálculo detallado en la Ec. 3.
- ρ_{aparente} Densidad aparente de la muestra (g/cm^3). Cálculo detallado en la Ec. 4.

3.2.4.6. Textura.

Con objeto de analizar algunas de las propiedades texturales de los *snacks*, se propone utilizar un texturómetro tipo PLUS-UPGRADE (*Stable Micro Systems*, UK) y un ensayo de punción-compresión. El ensayo podría realizarse sobre muestras obtenidas con el mismo sacabocados utilizado para la medida de la densidad aparente, aplicando una deformación del 80 % y a una velocidad constante de 1 mm/s (Silva-Espinoza et al., 2020a). Se sugiere realizar al menos seis repeticiones para cada muestra.

3.2.4.7. Color.

Se propone utilizar el espacio CIEL*a*b (iluminante D65, observador 10°), colocando las muestras obtenidas con el sacabocados (apartado 3.2.4.5) sobre un fondo blanco y utilizando un espectrofotómetro. De haberse llevado a cabo las medidas, se hubiera utilizado un equipo CR-A51, CM2600d (Konica Minolta Sensing, INC., Japan). Como precaución, hay que asegurar que la muestra se encuentra presionada sobre la ventana de medición (de 6 mm de diámetro) manteniendo la muestra lo más pegada a ésta, para evitar que la luz modifique la lectura del aparato. A partir de las coordenadas L*, a* y b* se puede calcular el tono (h*) y el croma (C*), según las Ec. 6 y 7. Se sugiere realizar al menos tres repeticiones para cada muestra.

$$h^* = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (6)$$

$$C^* = \sqrt{(b^{*2} + a^{*2})} \quad (7)$$

3.2.4.8. Análisis sensorial.

Los resultados de todos los análisis anteriores, hubieran permitido seleccionar las muestras que, a priori, hubieran presentado características adecuadas para su consumo como snack. Con ellas se propone realizar un estudio sensorial de aceptabilidad, que constaría de dos partes. En primer lugar se les pediría a los catadores que, tras la observación visual de las muestras, identificaran la que más les guste. En segundo lugar se les haría probar cada una de las muestras para evaluar los siguientes descriptores: apariencia, color, olor, textura, sabor y agrado general. Para esta evaluación de cada descriptor se utilizaría una escala hedónica de nueve puntos, 1=me disgusta extremadamente y 9 = me gusta extremadamente. Todas las sesiones deberían llevarse a cabo en una sala de catas normalizada con cabinas individuales, como la que hay disponible en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural de la Universidad Politécnica de Valencia. Las muestras se presentarían cortadas en cubos de 1 x 1 x 1 cm³ y codificadas con 3 dígitos al azar. Se facilitaría agua para enjuagar la boca entre cada muestra.

3.2.4.9. Isotherma de sorción y diagrama de estado del coproducto en polvo.

Para la obtención de la **isoterma de sorción** del coproducto liofilizado, se seleccionó el método gravimétrico estático (Wolf et al., 1985). Dicho método consiste en introducir una cantidad inicial de producto, de humedad conocida, en cámaras herméticamente cerradas, junto con disoluciones saturadas de diferentes sales: LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃ y Mg(NO₃)₂. Estas sales se eligieron para asegurar humedades relativas en los ambientes correspondientes entre 10 y 55 % (Greenspan, 1977). A cada disolución saturada se le midió su a_w con el equipo descrito anteriormente. En cada cámara se introdujeron las muestras, por triplicado, y cada semana, mientras fue posible, se realizó una pesada de cada una. Esta experiencia puede finalizar cuando el cambio de peso de las muestras entre controles sea < 1mg/g. En ese momento se supone que las muestras habrán alcanzado el equilibrio termodinámico con el ambiente de su entorno (Wolf et al., 1985) y, en dicho momento, la actividad del agua de la muestra será igual a la de la disolución salina saturada. La humedad de las muestras en el equilibrio podría calcularse, en base seca, a partir de la Ec.8, o podría medirse experimentalmente por valoración coulométrica Karl-Fisher (apartado 3.2.4.1.).

$$W_e(bs) = \frac{m_0 X_{w0} + \Delta m}{m_0(1 - X_{w0})} \quad (8)$$

Dónde:

- W_e (bs) Humedad de la muestra en equilibrio (g agua/g soluto seco).
- m₀ Masa inicial de la muestra (g).
- X_{w0} Humedad inicial de la muestra (g agua/g muestra).

- Δm Variación de peso de la muestra hasta alcanzar el equilibrio (g).

A las muestras equilibradas habría que determinarles la temperatura de transición vítrea (T_g). Para ello, aproximadamente 10 mg de cada muestra se colocan en crisoles de aluminio sellados que se analizan por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El intervalo de temperatura a ensayar varía entre -80 y 90 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (Silva-Espinoza et al., 2020b). Los datos de T_g - x_w se ajustarían al modelo de Gordon y Taylor (Gordon & Taylor, 1952), en su forma no lineal (Ec. 9) o lineal (Ec. 10).

$$T_g = \frac{X_s \times T_{g(as)} + k \times X_w \times T_{g(w)}}{X_s + k \times X_w} \quad (9)$$

$$T_g = T_{g(as)} + k \times \frac{X_w \times (T_{g(w)} - T_g)}{(1 - X_w)} \quad (10)$$

Dónde:

- T_g Temperatura de transición vítrea de la muestra (°C).
- x_w Humedad de la muestra (g agua/g muestra).
- X_s Fracción másica de sólidos solubles.
- $T_{g(w)}$ T_g del agua pura amorfa (-135°C, Roos, 1005).
- $T_{g(as)}$ Parámetro del modelo relacionado con la T_g de los solutos anhidros (°C).
- k Parámetro del modelo.

3.2.5. Análisis estadístico.

Para analizar, a nivel estadístico, las relaciones y diferencias entre las distintas formulaciones estudiadas, se realizaron análisis de varianza simple (ANOVA) con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). Para ello, se empleó el programa informático Statgraphics Centurion XVII.

4. Resultados y discusión.

En el presente apartado, se exponen los resultados experimentales que se han podido obtener, además de discutir dichos resultados.

4.1. Selección de los biopolímeros a ensayar.

Tal y como se ha descrito en el apartado 3.2.1 de Material y Métodos, para la formulación del puré de naranja se partió de una formulación previamente optimizada a partir de GA y FB (Agudelo et al. 2017). No obstante, el primer objetivo perseguido en este estudio fue el de sustituir estos biopolímeros por el coproducto del puré de naranja. Además, a partir de la composición y propiedades de ambos biopolímeros, del puré de naranja y de su coproducto, se realizó una búsqueda bibliográfica para seleccionar otros biopolímeros que, combinados con éstos o en sustitución de ellos, puedan parecer adecuados para la formulación del snack, evitando el colapso estructural característico de productos deshidratados elaborados a partir de fruta.

Respecto a la composición del **coproducto**, como ya se ha comentado en la introducción, está compuesto por un 20% de materia seca y un 80% de agua (Balu et al., 2012). Entre la materia seca presente se encuentran compuestos bioactivos como la fibra, carotenoides, flavonoides, vitaminas y aceites esenciales (Pacheco et al., 2019; Ferhat et al., 2006). Los flavonoides han mostrado ser antioxidantes, hipocolesterolémicos, antiinflamatorios, antivirales, etc. (Escobedo-Avellaneda et al., 2014). Por su parte, los carotenoides, además de aportar vitamina A, presentan carácter antioxidante y han mostrado otros beneficios como la reducción de enfermedades cardiovasculares (Escobedo-Avellaneda et al., 2014). Todo ello ha suscitado el interés del uso del coproducto en el desarrollo de alimentos funcionales. Como ejemplo, se han realizado estudios en los que se emplea la piel de naranja en la elaboración de galletas, aumentando su contenido en fibra de un 2,7% a un 15,3% (Fernández-López et al., 2004).

La **goma Arábica** proviene del exudado de distintos árboles de la familia de las acacias, proviniendo un 80% de la goma Arábica de *A. senegal*. Es una compleja cadena ramificada de polisacáridos, de carácter neutro o ligeramente ácido. Su estructura está compuesta, en su mayor parte, por tres fracciones (Dauqan & Abdullah, 2013):

- Aproximadamente un 89% del total está compuesta por un polisacárido altamente ramificado, constituido por una estructura de galactosa con ramificaciones de arabinosa y ramnosa.
- Aproximadamente un 10% del total presenta las cadenas de arabinogalactano unidas mediante enlaces covalentes a una cadena de proteína por medio de grupo de hidroxiprolina y serina.
- Aproximadamente un 1% del total es una glicoproteína, que difiere en su composición de aminoácidos de la del complejo proteico de arabinogalactano.

Al contrario que otras gomas de origen vegetal, GA se disuelve muy bien en agua. La solución resultante es incolora, no presenta sabor y no reacciona fácilmente con otros compuestos químicos. Estas características resultan muy útiles a la hora de elaborar el snack de naranja objeto de este trabajo, pues no se verá alterado ni el color ni el sabor del producto y, además, por su alto peso molecular, permitirá que el producto se mantenga físicamente estable

durante más tiempo. En la industria alimentaria la GA es ampliamente empleada como estabilizante, espesante, emulsionante y como agente encapsulante (Dauqan & Abdullah, 2013). Su contenido proteico y el elevado peso molecular de su estructura, le confiere muy buenas propiedades emulsionantes. Debido a su compacta estructura ramificada, además de su pequeño volumen hidrodinámico, las soluciones de GA se caracterizan por su baja viscosidad, pudiendo emplearse en concentraciones elevadas en distintas aplicaciones. Puede ser disuelta en agua fría y caliente en concentraciones de hasta el 50%. El mayor inconveniente de GA es su heterogeneidad y su elevado precio.

En cuanto a la fibra, existe un interés continuo por parte de las industrias alimentarias en aumentar el contenido en fibra de los alimentos, ya que se ha demostrado a partir de numerosos estudios que su consumo posee efectos beneficiosos en la protección contra enfermedades relacionadas con el corazón y el cáncer, regulación de lípidos en grasa, regulación de la absorción de glucosa y secreción de insulina, así como en la prevención de enfermedades intestinales (Mckee & Latner, 2000). Presenta una gran capacidad de absorción de agua, por lo que mejora la textura de algunos productos y contribuye a prevenir el apelmazamiento en productos deshidratados (Chongtham et al., 2011; Mckee & Latner, 2000). Una posible fuente de fibra es el bambú, del que existen cinco géneros con aproximadamente 280 especies. La **fibra de bambú** posee un sabor neutro, no desprende olores y no aporta ni calorías ni grasas (Cebrián, 2019). Tiene un comportamiento newtoniano disuelta tanto en agua como en disoluciones de sacarosa, lo que lo convierte en un ingrediente muy útil en formulación de alimentos (Contreras et al., 2012). Su papel estérico contribuye a evitar el colapso estructural del snack liofilizado (Agudelo et al., 2017), añadiendo, además, que es una fibra vegetal sana (Pacheco et al., 2020). Además, su alta estabilidad a humedades relativas altas, beneficia su uso (Contreras et al., 2012). No obstante, a pesar de su potencial interés, su uso no está muy extendido en alimentación.

Como alternativas al uso de GA y FB, y teniendo en cuenta la composición del coproducto, se realizó una búsqueda bibliográfica para encontrar otros biopolímeros que pudieran ser utilizados con el mismo fin que éstos para la formulación del snack de naranja. De los diferentes productos encontrados, se seleccionó el almidón modificado con grupos anhídrido octenil succínico (**OSA**). El almidón es un homopolímero ramificado de glucosa, con enlaces lineales α -(1 \rightarrow 4) y enlaces ramificados α -(1 \rightarrow 6). Al añadir el sustituyente OSA, el almidón mantiene su biodegradabilidad y gana elementos hidrofóbicos en forma de grupos octenilo, lo que aporta a su superficie propiedades activas (Ljubica et al., 2012). Por ello este biopolímero tiene una amplia gama de aplicaciones, en particular como emulsionante, estabilizante en diferentes sistemas aceite-agua, como es el caso de la corteza de naranja. Como resultado de estas excelentes propiedades, los almidones OSA se han utilizado ampliamente para hacer microcápsulas sólidas que contienen compuestos hidrofóbicos: aceites esenciales, aceites de pescado, aceites de frutas y aceite de la dieta (Sweedman et al., 2013). Su función como estabilizante se debe a su carácter electroestérico, aunque con predominio de la estabilización estérica (Sweedma et al., 2013). Por ello, y al contrario que ocurre con las proteínas, su capacidad estabilizante es independiente del pH y de la fuerza iónica del medio. Además el almidón OSA no posee sabor, no modifica el aroma del producto y es prácticamente incoloro cuando se encuentra en disolución (Borrmann et al., 2013; Sweedman et al., 2013). Es soluble

en agua fría, manteniendo una viscosidad relativamente baja a altas concentraciones (Heinze, 2000). Por otra parte, el almidón modificado con OSA es conocido por aumentar la temperatura de transición vítrea de zumos, así como la de otros productos elaborados con fruta, pudiendo evitar con ello el colapso estructural que se produce en los *snacks* elaborados con fruta (Borrmann et al., 2013).

4.2. Caracterización del coproducto.

El coproducto diluido antes de liofilizar presentó un valor medio de a_w de $0,984 \pm 0,004$ y un contenido en sólidos solubles de $7,87 \pm 0,06$ °Brix. En cuanto a su humedad, ésta fue de $0,882 \pm 0,05$ g agua/g muestra.

Los resultados obtenidos correspondientes al coproducto liofilizado en polvo, fueron para la humedad, $0,0345 \pm 0,013$ g agua/g muestra. La humedad para productos liofilizados suele estar comprendida entre el 2 y el 5 %, por lo que los valores de humedad están dentro del rango aceptable. En cuanto a la a_w , ésta fue $0,251 \pm 0,004$. Tras la deshidratación del coproducto, la muestra liofilizada presentó una a_w muy reducida, lo que apunta a una velocidad de degradación muy inferior a la muestra en fresco. A dichos valores de a_w podrían empezar a darse muy lentamente reacciones de pardeamiento no enzimático, aunque esto no resulta algo preocupante pues éstas se dan entre carbohidratos y proteínas, estas últimas presentes en muy poca proporción en el coproducto en polvo. Sí que podrían darse reacciones de oxidación que podrían afectar a los aceites esenciales.

Respecto a las características de sorción del coproducto liofilizado en polvo, éstas deberían haberse estudiado una vez que todas las muestras hubiesen alcanzado el equilibrio en cada uno de los cinco ambientes con diferente humedad relativa utilizados. En este sentido, se han incluido en el trabajo los controles de la evolución del peso de las muestras desde el inicio de la experiencia el 06/02/2020 (Figuras 1 a 5).

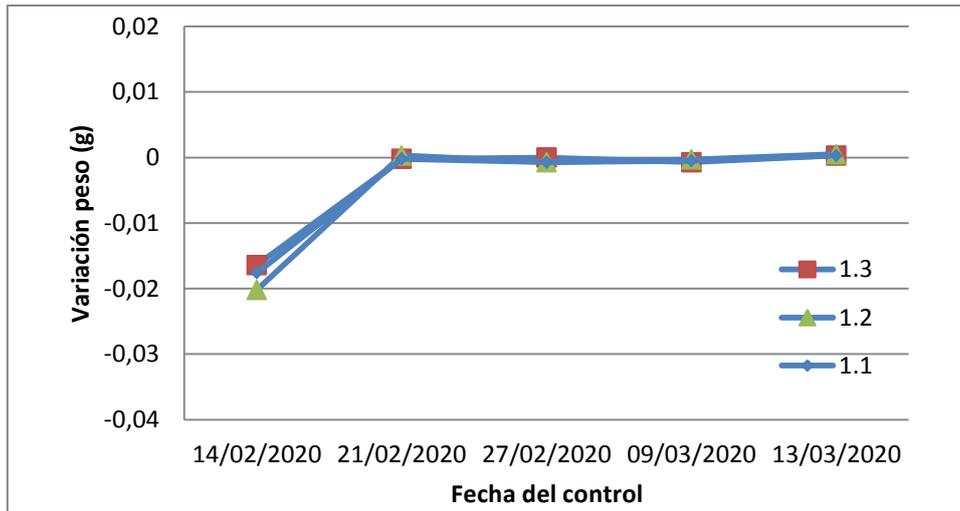


Figura 1: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 11,1%.

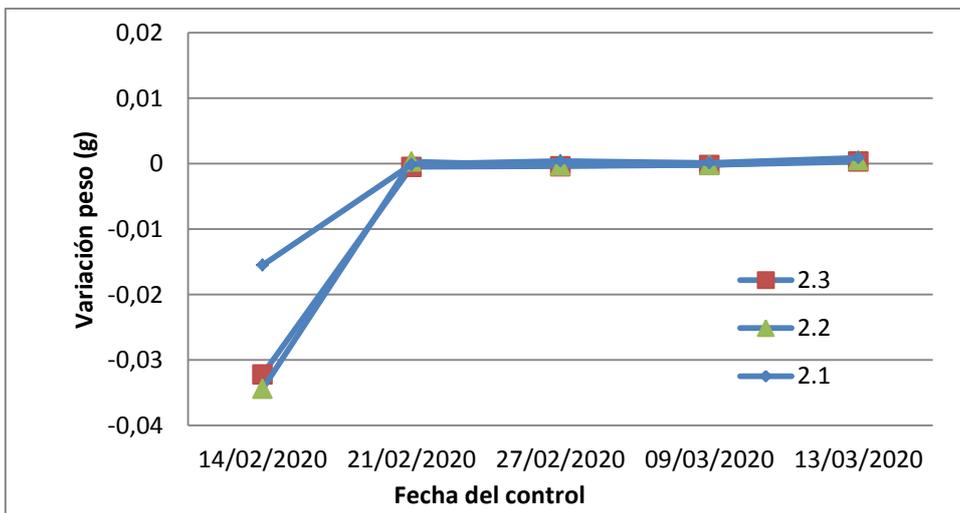


Figura 2: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 22,7%.

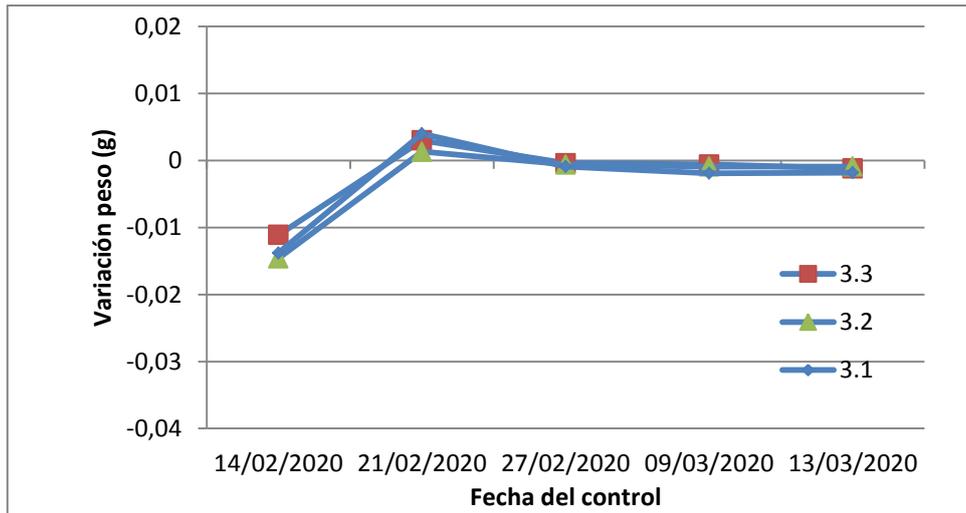


Figura 3: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 32,4%.

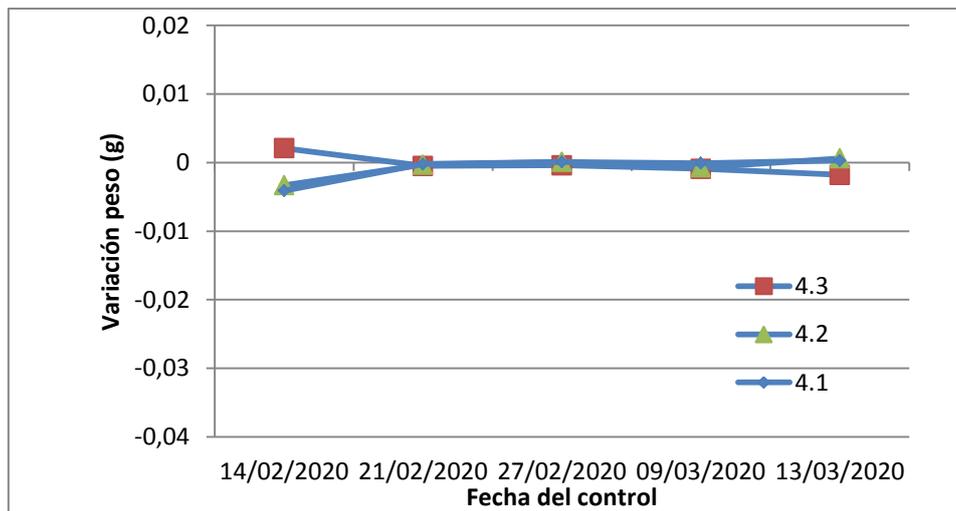


Figura 4: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 44,2%.

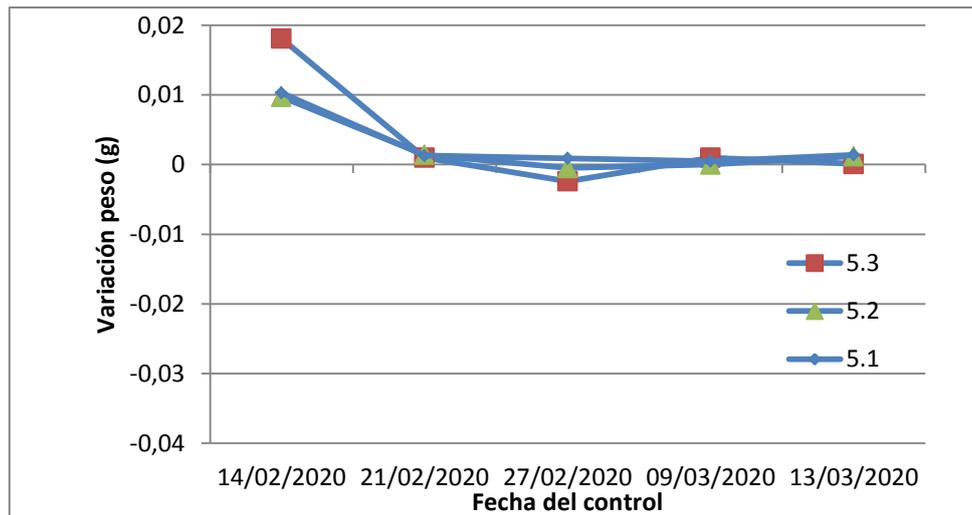


Figura 5: Evolución del peso de las tres repeticiones de la muestra de coproducto almacenada en ambiente con humedad relativa de 52,4%.

Como puede observarse en las Figuras 1 a 5, todas las muestras tienden a un valor de variación de peso = 0, que sería el valor esperable cuando hubieran alcanzado el equilibrio termodinámico con su entorno. De hecho, teniendo en cuenta los controles de peso efectuados, cuando se calcula la variación relativa entre un peso y el anterior, en los 8 primeros días es cuando se produce la ganancia o pérdida de agua importante y, a partir de los 15 días, a partir del 21/02/2020, en todos los casos la variación de peso ya fue inferior a 1 mg/g, lo que permite asegurar que, en ese momento, se ha alcanzado el equilibrio. No obstante, cuando se calcularon las humedades de las muestras para cada repetición y tiempo, en algún caso se obtuvieron valores experimentales que no tenían sentido, porque salían humedades muy bajas. Por ello se prolongó la experiencia más allá del supuesto equilibrio, para confirmar los datos. Con estos confirmados, parece que el problema es que cuando las humedades son tan bajas, hacer el cálculo de este dato por diferencia de peso lleva mucho error. Esto nos confirma que, cuando se trabaja con muestras de tan baja humedad, es importante medir la humedad de equilibrio por valoración Karl Fisher. Con la media de humedad de los valores finalmente considerados, todos entre el 21/02 y 13/03 2020, eliminando los datos anómalos, se obtuvo y ajustó la isoterma de sorción (Figura 6).

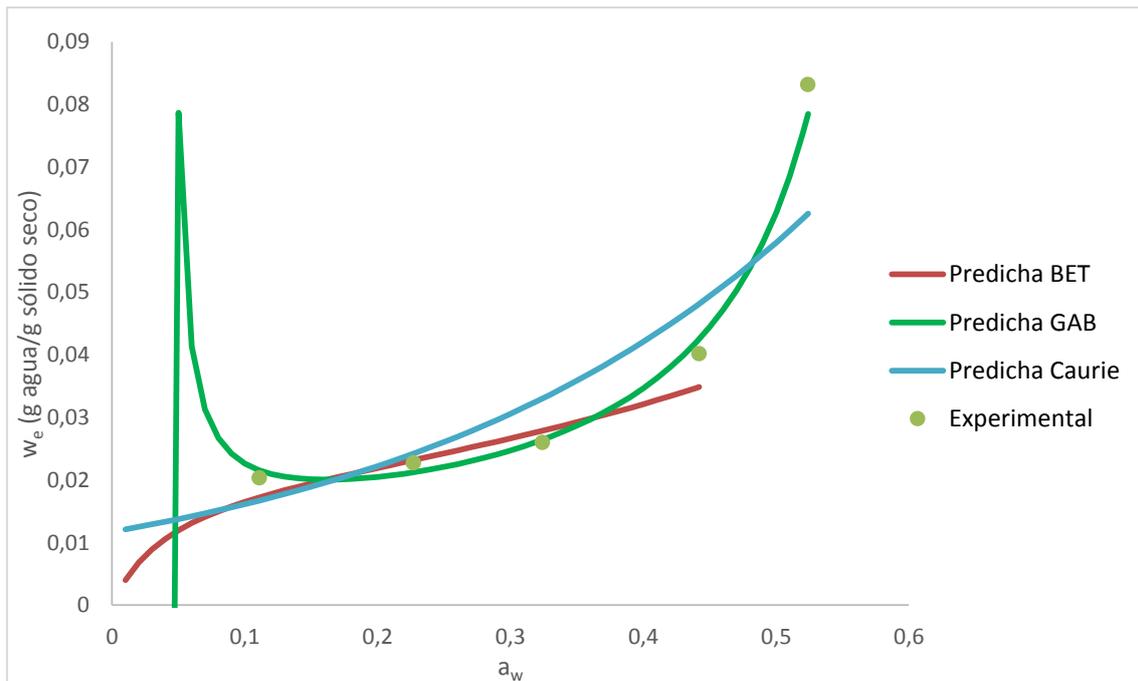


Figura 6: Isothermas de sorción del coproducto del zumo de naranja. Puntos experimentales y curva predicha según los modelos de BET (hasta una a_w de 0,442), GAB (hasta una a_w de 0,524) y Caurie (hasta una a_w de 0,524) ajustados.

Según se observa en la Figura 6, la muestra con $a_w = 0,524$, presentó valores de humedad mucho mayores que las de menor a_w . Este cambio tan importante en la relación X_w - a_w parece indicar que hasta valores de a_w 0,442 en esta muestra predominan los fenómenos de sorción de agua y, a partir de a_w 0,542, ya predominan los fenómenos de disolución.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, se ajustó la isoterma al modelo de GAB, que normalmente ajusta bien en todo el intervalo de a_w (Figura 6). Este modelo (Ec. 11) se ajustó en su forma linealizada (Ec. 12). El ajuste salió estadísticamente significativo al 95 % ($R^2 = 0,9693$), proporcionando los valores de los parámetros: $W_0 = 0,0117$ g agua/g sólido seco, $C = -13,5424$ y $K = 1,6197$. Sin embargo, el valor negativo del parámetro C carece de sentido, pues éste se relaciona con el calor de adsorción de la monocapa. De hecho, según se observa en la Figura 6, la isoterma predicha a partir de los parámetros ajustados a este modelo, aunque ajusta muy bien en la zona donde hay valores experimentales, presenta problemas en la zona más baja de a_w , entre 0 y 0,111, justo en la zona en la que no se dispone de datos experimentales. Este es uno de los problemas que pueden presentar los modelos empíricos, como lo es el de GAB, que no tienen sentido físico, sino que responden a ajustes puramente matemáticos.

$$W_e = \frac{W_0 a_w C K}{(1 + (C - 1) K a_w)(1 - K a_w)} \quad (11)$$

$$\frac{a_w}{W_e} = \frac{1}{W_0 C K} + \frac{C-2}{W_0 C} a_w + \frac{K(1-C)}{W_0 C} a_w^2 \quad (12)$$

Dónde:

- W_e Humedad de equilibrio en base seca (g agua/g sólido seco).
- a_w Actividad del agua de la muestra.
- W_0 Humedad de la capa monomolecular (g agua/g sólido seco).
- C Constante de Guggenheim.
- K Constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa.

Por el problema observado al ajustar el modelo de GAB y teniendo en cuenta el predominio de los fenómenos de sorción antes comentados en el intervalo 0,111 – 0,442, se ensayó el ajuste del modelo de BET excluyendo los valores de la muestra con mayor a_w . Este modelo (Ec. 13) se ajustó en su forma no lineal (Ec. 14).

$$W_e = \frac{W_0 a_w C}{(1+(C-1)a_w)(1-a_w)} \quad (13)$$

$$\frac{a_w}{(1-a_w)W_e} = \frac{1}{W_0 C} + \frac{C-1}{W_0 C} a_w \quad (14)$$

Dónde:

- W_e Humedad de equilibrio en base seca (g agua/g sólido seco).
- W_0 Humedad de la capa monomolecular (g agua/g sólido seco).
- a_w Actividad del agua de la muestra.
- C Constante de Guggenheim.

El resultado del ajuste al modelo de BET proporcionó unos parámetros con los valores $W_0 = 0,0205$ g agua/g producto seco y $C = 23,61$ ($R^2 = 0,92$). Observando los puntos experimentales y la isoterma ajustada (Fig. 6), se puede apreciar que se asemeja a una isoterma de tipo II según la clasificación de (Brunauer et al., 1940), la cual es típica de alimentos como frutas y verduras. En la isoterma se ve un primer punto de inflexión, a valores bajos de humedad y a_w , que parece corresponderse con los valores de $C (>2)$ y w_0 obtenidos. Valores grandes de C , como es el presente caso, se corresponden con puntos de inflexión muy marcados. El valor de humedad correspondiente a ese punto de inflexión se relaciona, además, con el valor de W_0 .

No obstante, a pesar del alto valor del coeficiente de determinación obtenido del ajuste de este modelo, éste tendría que haber sido $> 0,95$ para que el ajuste fuera significativo al 95 %. Esto confirma la importancia de una buena determinación experimental de la humedad de las muestras y su correspondiente actividad del agua. No obstante, también podría ser que, para el coproducto estudiado, los fenómenos de disolución empiecen a predominar incluso a a_w del orden de 0,442, por lo que el modelo de BET ya no se ajustaría bien a valores próximos a éste. Para comprobar esto último, se probó a realizar el ajuste para los tres primeros valores de a_w . En este caso, si bien se obtiene un ajuste significativo al 99% ($R^2=0,999$), el valor de C resultó ser negativo, cosa que no puede ser, pues la constante C está relacionada con el calor de sorción de la monocapa. La escasez de datos y el posible error en la humedad ya comentado, podría justificar este resultado.

Por otra parte, autores como Bonelli et al. (1997), Brooks et al. (2001) o Telis & Martínez-Navarrete (2010) han observado la presencia de agua residual (alrededor de 0.02 kg agua/kg materia seca) en muestras de matrices de azúcar liofilizado equilibradas con P_2O_5 . En este estudio no se acondicionaron muestras con P_2O_5 , por lo que no se puede confirmar cuál hubiera sido el comportamiento de la muestra en ese entorno. Suponiendo que nuestro coproducto pudiera tener esta capacidad de retener una cierta cantidad de agua en ambientes con $a_w \approx 0$, ni el modelo de BET ni el de GAB serían adecuados para predecir el comportamiento en esa zona. El modelo de Caurie podría ser más conveniente en este caso, por lo que se intentó su ajuste (Caurie, 1970. Ec. 15).

$$W_e = \exp \left[a_w \ln(A) - \frac{1}{4.5W_s} \right] \quad (15)$$

Dónde:

- W_e Humedad de equilibrio en base seca (g agua/g sólido seco).
- a_w Actividad del agua de la muestra.
- A Constante del modelo.
- W_s Constante del modelo relacionada con la humedad de seguridad (g agua/g sólido seco).

Los parámetros obtenidos a partir de este ajuste fueron $W_s = 0,05$ g de agua/g sólido seco, $A = 24,38$ ($R^2 = 0,838$, $< 0,878$ y, por tanto, no significativo al 95 %). El ajuste de este modelo proporcionó valores de W_s y A del orden de los obtenidos en bibliografía para pomelo y otros alimentos (Telis & Martínez-Navarrete, 2010). En este caso, la curva predicha obtenida (Fig. 6) no muestra el punto de inflexión que indica el cambio entre la adsorción de la mono y multicapa. Este tipo de isoterma es característico de los productos que contienen altos contenidos de monosacáridos y sacarosa (Tsami et al., 1992). No obstante, el peor ajuste de los datos predichos por el modelo a los valores experimentales y el menor valor de R^2 obtenido en este caso, no permiten asegurar un comportamiento de este tipo en este producto.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, para conocer mejor el comportamiento del coproducto del puré de la naranja frente a la sorción de agua, se recomienda obtener valores experimentales también en el intervalo de a_w entre 0 y 0,111. Y además parece interesante disponer de más valores experimentales entre a_w 0,324 y 0,524, donde parece que se da el cambio del predominio de los fenómenos de sorción a los de disolución. Además, se recomienda utilizar un valorador Karl Fisher para realizar las medidas experimentales de humedad de las muestras y también confirmar experimentalmente su valor de actividad del agua.

De haberse podido llevar a cabo el estudio por calorimetría diferencial de barrido, se habrían obtenido los valores experimentales de T_g a partir de los termogramas de las diferentes muestras liofilizadas equilibradas a las diferentes a_w y dichos valores se habrían ajustado al modelo de Gordon y Taylor (1952). Dicho modelo es uno de los más utilizados en numerosas muestras de frutas, debido a que presenta una predicción acertada de la transición vítrea en matrices con azúcares y distintos contenidos en agua (Fabra et al., 2009). Disponer de estos datos hubiera permitido saber si la T_g del coproducto es superior a la del puré de naranja y cómo es ésta en relación con los otros biopolímeros seleccionados para las formulaciones (Silva-Espinoza et al., 2020b). Esta información hubiera ayudado a conocer el interés de su uso y su proporción, en relación a los otros.

La hipótesis de partida con la que se planteó este estudio es que, por su composición, la incorporación del coproducto al puré debería haber provocado un aumento de la T_g de las muestras liofilizadas. Conseguir un aumento de la T_g en las formulaciones, les conferiría una mayor estabilidad, pues el cambio de estado vítreo a gomoso durante su almacenamiento ocurriría, para una temperatura constante, a mayor contenido en humedad y a_w de la muestra y, por tanto, el producto podría mantenerse estable en ambientes con mayor humedad relativa. Por su parte, si lo que se mantiene constante es la humedad relativa de almacenamiento, el aumento de la T_g permitiría un almacenamiento a mayor temperatura. En este sentido, desde el punto de vista de la optimización de las condiciones temperatura-humedad relativa de almacenamiento de un producto de baja humedad, disponer de los datos de la T_g también hubiera permitido construir el mapa de estabilidad que permite conocer la triple relación T_g - x_w - a_w .

4.3. Propuesta de formulaciones.

Para obtener el snack, inicialmente se prepararon 4 formulaciones del puré de naranja, en las que se consideró sustituir GA y/o FB por el coproducto, que se caracterizaron en cuanto al contenido en sólidos solubles (Tabla 4). El ANOVA unifactorial realizado con los $^{\circ}$ Brix mostró diferencias significativas ($p < 0,05$) entre el puré y las distintas formulaciones, en el sentido de que cualquiera de los biopolímeros añadidos contribuyó al aumento de los sólidos solubles. Por una parte, GA fue la que causó un mayor aumento de los $^{\circ}$ Brix en relación con su mayor

solubilidad con respecto al coproducto. Por otra parte, se observó como el aumento en la concentración de coproducto, aumentó significativamente los °Brix.

Tabla 4: Primeras formulaciones ensayadas del puré de naranja con el coproducto

Formulación	Cantidades a adicionar a 100 g de puré			Sólidos solubles (°Brix)
	Coproducto	Goma Arábiga	Fibra de bambú	
Puré de naranja	---	---	---	12,97 ± 0,15 ^a
1	6 g	---	---	15,87 ± 0,12 ^b
2	12 g	---	---	19,40 ± 0,20 ^c
3	1 g	5 g	---	17,33 ± 0,12 ^d
4	5 g	---	1 g	15,13 ± 0,12 ^e

Letras diferentes en la columna de los °Brix indican diferencias entre las formulaciones según el análisis estadístico ($p < 0,05$).

Estas 4 formulaciones se liofilizaron y se llevó a cabo una cata informal en el laboratorio, para obtener unas primeras impresiones sobre cada una de ellas. Todas las muestras resultaron sensorialmente agradables en cuanto a color, textura y sabor. No obstante, la formulación 2, con un 12% de coproducto, resultó un poco fuerte de sabor, ya que se percibían notas amargas, provocadas por los aceites esenciales de la cáscara de las naranjas. Esta misma formulación mostró un color más intenso y, al tacto, resultó ser la más compacta, ya que las otras tres se disgregaron en mayor medida.

Estos primeros resultados parecen informar favorablemente del posible uso del coproducto para la formulación del snack. Por ello se propuso ensayar otras formulaciones, incorporando el almidón OSA, en lugar de GA, por las características de este biopolímero comentadas en el apartado 4.1, además de preparar el control puré:GA:FB (Tabla 5). Desgraciadamente, ninguna de ellas pudo llegar a prepararse. Lo único que se pudo obtener fue un segundo lote de coproducto liofilizado en polvo con el que se iban a realizar las formulaciones planteadas.

Tabla 5: Segunda serie de formulaciones propuestas del puré de naranja

Formulación	Cantidades a adicionar a 100 g de puré			
	Coproducto	Goma Arábica	Fibra de bambú	OSA
3	1 g	5 g	---	---
5	---	5 g	1 g	---
6	3 g	3 g	---	---
7	1 g	---	---	5 g
8	3 g	---	---	3 g
9	---	---	1 g	5 g

4.4. Caracterización del snack.

Esta caracterización, a nivel instrumental, no pudo llegar a hacerse por las circunstancias sobrevenidas a causa de la pandemia de la COVID-19. Lo que se pretendía era analizar las propiedades de los productos liofilizados obtenidos de las formulaciones recogidas en las Tablas 5 y 6 y estudiar su estabilidad. Estas propiedades son las que se incluyen en el apartado 3.2.4 de Materiales y Métodos.

Los resultados del estudio hubieran permitido desechar muestras que presentaran una humedad e higroscopicidad demasiado altas. Para este tipo de producto, la máxima humedad que asegura su estado crujiente es del orden de 6 g de agua/100 g snack. Una humedad e higroscopicidad altas se relacionan con una textura gomosa. Teniendo en cuenta este 6 %, si el producto liofilizado obtenido hubiera tenido un 1 % de humedad, la higroscopicidad máxima permitida sería del 5,4 %. Si su humedad hubiera sido del 5 %, ésta sólo podría ser del 1,1 %. En cuanto a la porosidad ésta, en la formulación control, es del orden de 87 % para un producto que resulta sensorialmente aceptable (Silva-Espinoza et al., 2020a), por lo que se desecharían las formulaciones con valores muy alejados de éste. Una porosidad demasiado alta supondría un producto muy frágil, y una demasiado baja, uno muy duro. Con las muestras no desechadas se hubiera realizado el análisis sensorial para conocer la aceptabilidad de los productos teniendo en cuenta también otros aspectos como el aroma, apariencia, color y sabor. Todos estos resultados informarían de la viabilidad del uso del coproducto para la formulación de un snack de naranja.

Además, un aspecto fundamental para seleccionar la(s) mejor(es) formulación(es) de un producto de este tipo es conocer su estabilidad durante el almacenamiento. Como ya se ha comentado, el snack, al tratarse de un producto deshidratado, no va a tener problemas

microbiológicos ni bioquímicos, pero puede tener problemas físicos relacionados con el colapso de su estructura y la consiguiente pérdida del carácter crujiente. Esto va a depender de su humedad y temperatura de almacenamiento en relación con su Tg. De haberse podido analizar la Tg de las muestras, podría tenerse información en este sentido. Por otra parte, es conocido por el grupo de investigación que, para este producto, es necesario asegurar una humedad relativa baja en el entorno de almacenamiento de manera que se asegure su carácter crujiente. En este sentido, consultando un estudio en el que se trabaja con la formulación control con puré de naranja, GA y FB, su Tg varía entre 15 y 30 °C para humedades relativas entre 20 y 30 % (Silva-Espinoza et al., 2020a). Por ello, puede resultar interesante conocer la evolución del producto no sólo a temperatura ambiente sino también en refrigeración. Teniendo en cuenta esto, se propone realizar un estudio de almacenamiento de cada uno de los snacks liofilizados colocando las muestras en recipientes herméticos, en los cuales se mantendría una humedad relativa constante, del orden del 25 %, obtenida preparando disoluciones saturadas de acetato de potasio. Las cámaras se colocarían a 20 °C y a 4 °C, en presencia y en ausencia de luz, y a las muestras se les mediría la textura y el color, a diferentes tiempos de almacenamiento. Esto, junto con el resultado del estudio sensorial, permitiría seleccionar la mejor formulación.

5. Conclusión.

Lamentablemente, los resultados obtenidos en el presente trabajo no permiten obtener conclusiones definitivas respecto a la viabilidad del uso del coproducto del puré de naranja para la formulación de un snack. Sí que parece que esto es posible, aunque sería necesario llegar a analizar todos los aspectos previstos en el presente trabajo para proponer la formulación óptima.

Bibliografía

- Adhikari, B., Bhandari, B. R. & Tround, V., 2004. Effect of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods convective drying: Experiments and modelling. *Journal of Food Engineering*, 62(1), 53-68.
- Admed, O., Hassan, M. A., Abdel-Twab, S. M. & Abdel Azeem, M. N., 2017. Navel orange peel hydroethanolic extract, naringin and naringenin have anti-diabetic potentials in type 2 diabetic rats. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 94, 197-205.
- Agudelo, C., Igual, M., Camacho, M. & Martínez-Navarrete, N., 2017. Effect of process technology on the nutritional, functional, and physical quality of grapefruit powder. *Food Science and Technology International*, 23, 61-74.
- Balu, A. M., Budarin, V., Shuttleworth, P. S., Pfaltzgraff, L.A., Waldron, K., Luque, R. & Clark, J. H., 2012. Valorisation of orange peel residues: Waste to biochemicals and nanoporous materials. *CHEMSUSCHEM*, 5, 1694-1697.
- Bonelli, P., Schebor, C., Cukierman, A. L., Buera, M. P. & Chirife, J., 1997. Residual water content as related to collapse of freeze-dried sugar matrices. *Journal of Food Science*, 62 (4), 693-695.
- Borrmann, D., Trindade Rocha Pierucci, A. P., Gomes Ferreira Leita, S. & Miguez da Rocha, M. H., 2013. Microencapsulation of passion fruit (*Passiflora*) juice with n-octenylsuccinate-derivatised starch using spray-drying. *Food and Bioproducts Processing*, 91, 23-27.
- Brooks, G. F., Paterson, A. H. J. & Bronlund, J. E., 4-9 November 2001. *Residual moisture in amorphous lactose and its effect on Tg*. Reno, Nevada, USA, Conference of food engineering AICHE conference (401-407).
- Brunauer, S., Deming, L., Deming, W. & Teller, E., 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemical Society*, 62, 1723-1725.
- Cai, Y. Z. & Corke, H., 2000. Production and properties of spray-dried *Amaranthus* Betacyanin Pigments. *Journal of Food Science*, 65(6), 1248-1252.
- Caurie, M., 1970. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of deshydrated foods. *Journal of Food Technology*, 5, 301-307.
- Cebrián, A., 2019. *Impacto de diferentes biopolímeros en la bioaccesibilidad de los compuestos bioactivos de la naranja*, Valencia, España: Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- Chedea, V. S., Kefalas, P. & Socaciu, C., 2010. Patterns of carotenoid pigments extracted from two orange peel wastes. *Journal of Food Biochemistry*, 34 (1), 101-110.

- Choi, Y. & Okos, M., 1986. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: LeMaguer & M., Jelen, P. (Eds.), *Food Engineering and Process Applications*. Applied Science, London, 93–101.
- Chongtham, N., Singh Bisht, M. & Haorongbam, S., 2011. Nutritional Properties of Bamboo Shoots: Potential and Prospects for utilization as a Health Food. *Food Science and Food Safety*, 10(3), 153-169.
- Contreras, C., Igual, M. & Martínez-Navarrete, N., 2012. Physicochemical properties of bamboo fibre and jams added with bamboo fibre. *Advances in Chemistry Research*, 15, 57-78.
- Correia-Calpe, E., 2013. *Efecto de la adición de solutos en propiedades fisicoquímicas relacionadas con la calidad y estabilidad de pomelo liofilizado en polvo*, Valencia, España: Trabajo Fin de Máster en Ciencia e Ingeniería de los alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- Dauqan, E. & Abdullah, A., 2013. Utilization of Gum Arabic for Industries and Human Health. *American Journal of Applied Science*, 10 (10), 1270-1279.
- Egas-Astudillo, L. A., 2019. *Aplicación de la atomización y la liofilización para la obtención de polvo y snack de pomelo*, Valencia, España: Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.
- Escobedo-Avellaneda, Z., Gutiérrez-Urbe, J., Valdez-Fragoso, A., Torres, J. A. & Welte-Chanes, J., 2014. Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flavelo, albedo and comminuted orange. *Journal of functional foods*, 6, 470-481.
- Fabra, M., 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, 52-58.
- FAO, 2003. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. [En línea] Available at: <http://www.fao.org/spanish/newsroom/focus/2003/fruitveg1.htm> [Último acceso: 20 Abril 2020].
- Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., Smadja, J. & Chemat, F., 2006. An improved microwave Cleverger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A*, 1112, 121-126.
- Fernández-López, J., Fernández-Ginés, J. M., Aleson-Carbonell, L., Sendra, E., Sayas-Barberá, E. & Pérez-Alvarez, J. A., 2004. Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends in Food Science & Technology*, 15 (3-4), 176-185.
- Galindo, R., 2019. *Estabilidad de la vitamina C y la hesperidina de los coproductos del sumo y puré de naranja liofilizados*, Valencia, España: Trabajo Fin de Máster Universitario en Ciencia e Ingeniería de los alimentos. Universidad Politécnica de Valencia.
- González-Gómez, D., Cardoso, V., Bohoyo, D., Ayuso, M.C. & Delgado-Adamez, J., 2014. Application of experimental design and response surface methodology to optimize the

procedure to obtain a bactericide and highly antioxidant extract from orange peels. *Food Control*, 35, 252-259.

Gordon, M. & Taylor, J. S., 1952. Ideal copolymers and the second order transition of synthetic rubbers. Non-crystalline copolymers.. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493-500.

Greenspan, L., 1977. Humidity fixed point of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81a, 89-96.

Heinze, F. H., 2000. Encapsulation technology with modified starches. *Proceedings of the International Symposium on the Controlled Release of Bioactive Materials*, 27, 1326-1327.

Levi, G. & Karel, M., 1995. Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. *Food Research International*, 28(2), 145-151.

Ljubica, D., Veljko, K. & Ivana, N., 2012. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 29, 185-192.

Luengo, E., Civeira, F., Cordero, A., Delgado, J., Ferreira, I. J., Grima, A., Jarauta, E., Laclaustra, M., López-Miranda, J., Pérez-Jimenez, F., Ros, E. & Sastre, A., 2007. *Alimentos funcionales y nutraceuticos*. [En línea]

Available at: <https://secardiologia.es/images/publicaciones/libros/2007-sec-monografia-nutraceuticos.pdf>

[Último acceso: 7 Junio 2020].

Manthey, J. A. & Grohmann, K., 1996. Concentration of hesperidin and other orange peel flavonoids in citrus processing byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 811-814.

Matheus, D. A., 2018. *Impacto de las condiciones de liofilización del puré de naranja en el tiempo de proceso*, Valencia, España: Trabajo Fin de Máster Universitario en Gestión de la Seguridad y Calidad Alimentaria. Universidad Politécnica de Valencia.

Mckee, L. & Latner, T., 2000. Underutilized sources dietary fiber: A review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 55, 285-304.

Moreno, L. J., 2019. *Relaciones humedad-actividad del agua- temperatura de transición vítrea del zumo de naranja liofilizado a diferente temperatura*, Valencia, España: Trabajo Fin de Máster Universitario en Ciencia e Ingeniería de los alimentos. Universidad Politécnica de Valencia..

OMS, 2004. *World Health Organization*. [En línea]

Available at: <https://www.who.int/dietphysicalactivity/fruit/es/index1.html>

[Último acceso: 15 Abril 2020].

Pacheco, C., García-Martínez, E., Moraga, G., Piña, J., Nazareno, M. A. & Martínez-Navarrete, N., 2020. Development of dried functional food: Stabilization of orange pulp powder by addition of biopolymers. *Powder Technology*, 362, 11-16.

Pacheco, M. T., J., M. F. & Villamiel, M., 2019. Chemical and physicochemical characterization of orange by-products derived from industry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99, 868-876.

Peñalver, B., 2018. *Influencia del contenido en agua del puré de naranja en las propiedades del polvo obtenido por liofilización*, Valencia, España: Trabajo Fin de Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia..

Silva-Espinoza, M. A., Ayed, C., Foster, T., Del Mar Camacho, M. & Martínez-Navarrete, N., 2020a. The impact of freeze-drying conditions on the physico-chemical properties and bioactive compounds of a freeze-dried orange puree. *Foods*, 9(1), 1-15.

Silva-Espinoza, M. A., Camacho, M. & Martínez-Navarrete, N., 2020b. Use of different biopolymers as carriers for purposes of obtaining a freeze-dried orange snack. *LWT- Food Science and Technology*, 127, 1-7.

Sweedman, M. C., Tizzotti, M. J., Schäfer, C. & Gilbert, R. G., 2013. Structure and physicochemical properties of octenil succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 92, 905-920.

Telis, V. & Martínez-Navarrete, N., 2009. Collapse and color changes un grapefruit juice powder as affected by water activity, glass transition, and addition of carbohydrate polymers. *Food Biophys*, 4, 83-93.

Telis, V. R. N. & Martínez-Navarrete, N., 2010. Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 744-751.

Tsami, E., Vagenas, G. K. & Marinos-Kouris, D., 1992. Moisture sorption isotherms of pectins. *Journal of Food Processing and Preservation*, 16(3), 151-161.

Wolf, F., Borsuk, Y. & Amtfield, S., 1985. Standardization of isotherm Measurements (Cost Project 90 and 90 bis). En: Simatos, D.; Multon, J.L. (eds). Properties of water in foods. *Martinus Nijhoff, Dordrecht*, 661-679.