



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica
y del Medio Natural

Estudio de la estabilidad de ingredientes en polvo
obtenidos a partir de la cáscara de naranja mediante el uso
de diferentes tecnologías de extracción

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

AUTOR/A: García de Ángela Benlloch, Lucía

Tutor/a: Moraga Ballesteros, Gemma

Cotutor/a: Hernando Hernando, María Isabel

Director/a Experimental: PEREZ PIROTTO, CLAUDIA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y
del Medio Natural

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE INGREDIENTES
EN POLVO OBTENIDOS A PARTIR DE LA CÁSCARA
DE NARANJA MEDIANTE EL USO DE DIFERENTES
TECNOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN

PRESENTADO POR:

Lucía García de Ángela Benlloch

DIRIGIDO POR:

Dra. Gemma Moraga Ballesteros

Dra. Isabel Hernando Hernando

DIRECTORA EXPERIMENTAL:

Dña. Claudia Pérez-Pirotto

Curso Académico: 2021/2022

Valencia, septiembre 2022



Autor: Lucía García de Ángela Benlloch

Directora/s académica/s: Dra. Gemma Moraga Ballesteros, Dra. Isabel Hernando Hernando

Localidad y fecha: Valencia, septiembre 2022

Título del TFG: Estudio de la estabilidad de ingredientes en polvo obtenidos a partir de la cáscara de naranja mediante el uso de diferentes tecnologías de extracción

RESUMEN

La industrialización de la naranja produce elevadas cantidades de residuos orgánicos, lo que representa un problema ambiental. Es importante una gestión adecuada de los residuos para posibilitar la reducción de estos y los problemas relacionados, por lo que un buen uso de los subproductos puede representar una estrategia clave en el marco de una economía circular. Mediante la reutilización de los subproductos, se hace posible el desarrollo de ingredientes funcionales para la industria alimentaria, añadiendo valor a la cadena productiva de los cítricos.

El objetivo de este trabajo fue la caracterización y el estudio de la estabilidad de ingredientes en polvo obtenidos a partir de la cáscara de naranja mediante el uso de diferentes tecnologías de extracción y posterior secado, tras su almacenamiento a diferentes humedades relativas (20 °C). Se obtuvieron las isotermas de sorción, ajustándose a cuatro modelos, BET, GAB, Henderson y Caurie. A su vez se estudió la temperatura de transición vítrea (T_g) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se observaron las variaciones en el color y las propiedades mecánicas. Finalmente, se analizó la capacidad antioxidante y el contenido en fenoles totales.

Tanto las propiedades físicas como la capacidad antioxidante y el contenido en compuestos fenólicos se vieron directamente influenciados por las condiciones de almacenamiento de los ingredientes en polvo. A su vez jugaron un papel decisivo las tecnologías de extracción usadas, ya que influyeron directamente en la higroscopicidad y composición de los ingredientes en polvo. En la muestra obtenida por extrusión las reacciones de deterioro se vieron reducidas, mantuvo en mejores condiciones sus características de color y textura, además de verse menguada la pérdida de compuestos bioactivos.

Palabras clave: reutilización de subproductos, ingredientes funcionales, economía circular, estabilidad, isotermas de sorción, transición vítrea, color, propiedades mecánicas, compuestos bioactivos.

Títol del TFG: Estudi de l'estabilitat d'ingredients en pols obtinguts a partir de la closca de taronja mitjançant l'ús de diferents tecnologies d'extracció

RESUM

La industrialització de la taronja produeix elevades quantitats de residus orgànics, cosa que representa un problema ambiental. És important una gestió adequada dels residus per possibilitar la reducció d'aquests i els problemes relacionats, per la qual cosa un bon ús dels subproductes pot representar una estratègia clau en el marc d'una economia circular. Mitjançant la reutilització dels subproductes, es fa possible desenvolupar ingredients funcionals per a la indústria alimentària, afegint valor a la cadena productiva de cítrics.

L'objectiu d'aquest treball va ser la caracterització i l'estudi de l'estabilitat dels ingredients en pols obtinguts a partir de la closca de taronja mitjançant l'ús de diferents tecnologies d'extracció i posterior assecat, després d'emmagatzemar-les a diferents humitats relatives (20 °C). S'obtingueren les isoterms de sorció, ajustant-se a quatre models, BET, GAB, Henderson i Caurie. Alhora es va estudiar la temperatura de transició vítria (T_g) per calorimetria diferencial d'escombrada (DSC) i es van observar les variacions en el color i les propietats mecàniques. Finalment, es va analitzar la capacitat antioxidant i el contingut en fenols totals.

Tant les propietats físiques com la capacitat antioxidant i el contingut en compostos fenòlics es van veure directament influenciats per les condicions d'emmagatzematge dels ingredients en pols. Alhora van jugar un paper decisiu les tecnologies d'extracció usades, ja que van influenciar directament en la higroscopicitat i composició de les pólvores. A la mostra obtinguda per extrusió les reaccions de deteriorament es veuen reduïdes, manté en millors condicions les seves característiques de color i textura, a més de veure's reduïda la pèrdua de compostos bioactius.

Paraules clau: reutilització dels subproductes, ingredients funcionals, economia circular, estabilitat, isoterms de sorció, transició vítria, color, propietats mecàniques, compostos bioactius.

Title of the TFG: Study of the stability of powdered ingredients obtained from orange peel through the use of different extraction technologies

ABSTRACT

The industrialization of the orange produces high amounts of organic waste, which represents an environmental problem. Proper management is important to enable the reduction of waste and related problems, so good use of by-products can represent a key strategy for a circular economy. Through the reuse of by-products, it is possible to develop functional ingredients for the food industry, adding value to the citrus production chain.

The objective of this work was the characterization and study of the stability of the powdered ingredients obtained from orange peel through the use of different extraction technologies and subsequent drying, after storage at different relative humidities (20 °C). Sorption isotherms were obtained, fitting four models, BET, GAB, Henderson and Caurie. In turn, the glass transition temperature (T_g) was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and the variations in colour and mechanical properties were observed. Finally, the antioxidant capacity and the content of total phenols were analyzed.

Both the physical properties and the antioxidant capacity and the content of phenolic compounds were directly influenced by the storage conditions of the powder samples. In turn, the extraction technologies used played a decisive role, since they directly influenced the hygroscopicity and composition of the powder's ingredients. In the extruded sample the deterioration reactions were reduced, it maintained its colour and texture characteristics in better conditions, in addition to the loss of bioactive compounds being reduced.

Keywords: by-product reuse, functional ingredients, circular economy, stability, sorption isotherms, glass transition, colour, mechanical properties, bioactive compounds.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer a aquellas personas que han contribuido a mi crecimiento personal y profesional tanto en este trabajo, como a lo largo de los 4 años de la carrera.

En primer lugar, agradecer a mi familia, por creer siempre en mí, sin ellos no sería la persona que soy ahora.

A mis amigos de la carrera por hacer estos años únicos e inolvidables.

Dar las gracias a mi directora experimental Claudia Pérez Pirotto, por la dedicación y el aprendizaje. Trabajar con su ayuda ha hecho posible que todo sea más fácil.

Finalmente, a mis tutoras Isabel Hernando y Gemma Moraga por darme la oportunidad de realizar este proyecto, tienen toda mi admiración.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL FRUTO, PRODUCCIÓN, INDUSTRIALIZACIÓN Y VALORIZACIÓN 1	
1.2. COMPUESTOS BIOACTIVOS	4
1.2.1. Fibra.....	5
1.2.2. Capacidad antioxidante.....	5
1.2.3. Compuestos fenólicos	6
1.3. TECNOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN VERDE PARA LA OBTENCIÓN DE INGREDIENTES EN POLVO A PARTIR DE SUBPRODUCTOS	6
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	7
2.1. OBJETIVO GENERAL	7
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
2.3. PLAN DE TRABAJO	7
3. MATERIALES Y MÉTODOS	8
3.1. MATERIA PRIMA	8
3.2. ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS	9
3.3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS	9
3.3.1. Humedad.....	9
3.3.2. Isotermas de Sorción.....	10
3.3.3. Temperatura de transición vítrea	10
3.3.4. Textura.....	11
3.3.5. Color	11
3.3.6. Capacidad antioxidante y fenoles totales.....	11
3.3.6.1. Preparación de extractos	11
3.3.6.2. Contenido en fenoles totales	12
3.3.6.3. Capacidad antioxidante.....	12
3.3.6.3.1. FRAP	12
3.3.6.3.2. DPPH.....	12

3.3.7. Análisis estadístico	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
4.1. ISOTERMAS DE SORCIÓN.....	13
4.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA	15
4.3. TEXTURA	17
4.4. COLOR.....	20
4.5. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y FENOLES TOTALES	22
4.5.1. Capacidad antioxidante	22
4.5.2. Contenido en fenoles totales	23
5. CONCLUSIÓN	24
6. BIBLIOGRAFÍA.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Anatomía de la naranja.	1
Figura 2. Diagrama de flujo de la producción de zumo de naranja (Rezzadori <i>et al.</i> , 2012) ...	3
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención de la materia prima de partida a partir del subproducto de naranja (Perez-Pirotto <i>et al.</i> , 2022).....	8
Figura 4. Ejemplo de cámara hermética (Martínez-Navarrete <i>et al.</i> , 1998).....	9
Figura 5. Datos de sorción de los 4 tratamientos obtenidos en las muestras a 20°C. Isotermas predichas por el Modelo de Henderson. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	13
Figura 6. Relación entre temperatura de transición vítrea (T_g) - actividad del agua (a_w)-humedad (x_w) de las muestras predicho por el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de Henderson. Las líneas negras indican los valores de actividad del agua y los valores críticos de humedad a 20 °C para el cambio de estado. Se hizo uso de la herramienta Solver (Excel) para forzar que pasara por 20°C /5°C. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	17
Figura 7a. Fuerza máxima (N) frente a a_w , tras el ensayo de punción de muestras en polvo de naranja a diferentes humedades relativas. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	18
Figura 7b. Área bajo la curva (N·mm) frente a a_w , tras el ensayo de punción de muestras en polvo de naranja a diferentes humedades relativas. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	18
Figura 8. Fotografías de las muestras tras su almacenamiento en cámaras durante 3 meses. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	19
Figura 9. Representación gráfica de las coordenadas CIEL*a*b*, de las 4 muestras en polvo a a_w de 0,1, 0,3 y 0,6. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	21
Figura 10. Diferencia de color (ΔE^*) calculada a las diferentes actividades del agua respecto a la muestra inicial. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....	22

Figura 11. Actividad antioxidante, expresado en $\mu\text{mol Trolox/g}$ de sólidos secos, para el método DPPH. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente23

Figura 12. Actividad antioxidante, expresado en $\mu\text{mol Trolox/g}$ de sólidos secos, para el método FRAP. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....23

Figura 13. Contenido en fenoles totales, expresado en mg gálico/g de sólidos secos. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente24

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Datos nutricionales de la naranja. Tablas de Composición de Alimentos (Valero Gaspar, 2007)2

Tabla 2. Tabla compendio estadístico que recoge datos de utilización total de cítricos para procesamiento y producción total de cítricos de 2010 a 2016. (FAO, 2016)3

Tabla 3. Composición química del residuo de cáscara de naranja (John *et al.*, 2017)4

Tabla 4. Composición de los ingredientes en polvo: fibra dietética total (FDT) y contenido total de azúcares (Perez-Pirotto *et al.*, 2022). T1: tratamiento con agua caliente (HW), T2: tratamiento con extrusión+agua caliente (EHW), T3: tratamiento con jet cooker (JC) y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente (JCHW)8

Tabla 5. Lista de las sales empleadas y valores de a_w a 20°C de sus disoluciones sobresaturadas (Greenspan, 1977)9

Tabla 6. Valores de los parámetros de los modelos de sorción junto al parámetro R^2 . T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....14

Tabla 7. Parámetros del modelo de Gordon y Taylor obtenidos en ingredientes en polvo. Valores críticos de humedad ($\text{CWC}_{20^\circ\text{C}/5^\circ\text{C}}$) y actividad del agua (CWA a $20^\circ\text{C}/5^\circ\text{C}$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....15

Tabla 8. Coordenada L^* , croma (C_{ab}^*) y tono (h_{ab}^*) en función de la actividad del agua. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.....20

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL FRUTO, PRODUCCIÓN, INDUSTRIALIZACIÓN Y VALORIZACIÓN

Los cítricos pertenecen a la subfamilia Aurantioideae, y a la familia Rutaceae (Berk, 2016). Es uno de los cultivos frutales más abundantes, produciéndose 143,7 millones de toneladas en el año 2020 a nivel mundial (FAO, 2021). La familia de los cítricos está conformada principalmente por naranjas dulces (*Citrus sinensis*), naranjas agrias y amargas (*Citrus aurantium*), mandarinas (*Citrus reticulata*), toronjas (*Citrus paradise*), limón (*Citrus limon*), limas (*Citrus latifolia*) y pomelos (*Citrus paraíso*). El cultivo de la naranja tuvo origen en el sudeste asiático y norte de Birmania, y más adelante se expandió a través de la ruta de la seda por Oriente. Los principales motivos de la difusión de los cítricos fueron el comercio, las guerras y la emigración. Los musulmanes tuvieron un papel muy importante en la introducción de los cítricos en el Mediterráneo. Las naranjas fueron introducidas en la Península Ibérica por los árabes en el siglo X (Berk, 2016; Valero Gaspar, 2007; Laca, 2003). En la actualidad, se cultivan principalmente en áreas tropicales y subtropicales del sudeste asiático, en los países mediterráneos de Europa y África del Norte, en América, Sudáfrica y Australia, siendo Brasil el mayor productor (Alves de Castro *et al.*, 2020; Russo *et al.*, 2021).

La naranja es un fruto redondeado, carnoso, de cáscara gruesa y color anaranjado (Fig. 1). El fruto se puede dividir por zonas. La más externa es la epidermis, que protege mecánicamente y limita la transpiración. El flavedo o epicarpio, bajo la epidermis, está conformado por pequeñas vesículas que contienen aceites esenciales, usados en colonias y aromatizantes. La siguiente capa es el albedo o mesocarpio, de color blanquecino y con apariencia esponjosa. En la parte más interna se encuentra la pulpa o endocarpio, donde se sitúan las semillas y los sacos que contienen el zumo. Las bolsas de zumo tienen una forma alargada que cubre todo el fruto, contienen ácidos orgánicos y azúcares, que combinados con agua conforman el zumo. Sus aromas, una de sus características principales, se deben a la presencia de flavonoides y limonoides olorosos, los cuales se encuentran principalmente en la piel del fruto (Valero Gaspar, 2007; Manthey, 2004; Berk, 2016).

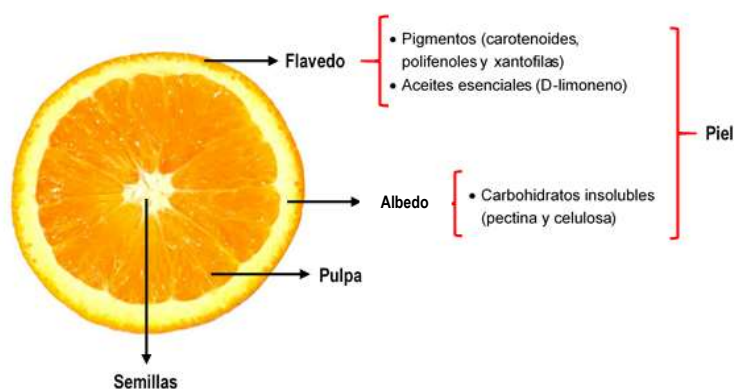


Figura 1. Anatomía de la naranja.

El mejor momento para cosechar la naranja suele ser en invierno o a mediados de otoño, pero hay que tener en cuenta las posibles variaciones tanto de temperaturas como de otros factores a lo largo del año. Es conocida como una de las frutas que más resiste a las bajas temperaturas (Valero Gaspar, 2007).

La localización de los árboles, la calidad del suelo y su fertilización generan una variabilidad en

la composición química de los cítricos. Estos frutos se caracterizan por la presencia de gran cantidad de nutrientes que benefician en gran medida la salud de los seres humanos (Rafiq et al., 2018; Roussos, 2011). En cuanto a la composición de la naranja (fracción comestible), proporciona un escaso valor calórico y un bajo contenido en grasa (Valero Gaspar, 2007). Tanto las naranjas como los productos obtenidos a partir de estas, son una fuente de vitaminas, minerales y fibra dietética, elementos esenciales para el desarrollo y bienestar nutricional. A su vez contienen compuestos biológicamente activos, que pueden ayudar a reducir el riesgo de muchas enfermedades crónicas (Rojas-Argudo, C. *et al.*, 2007; Economos & Clayis, 1999). Dentro de estos destaca el aporte de fibra, vitamina C, folatos, potasio, vitamina A, calcio, fósforo y magnesio (Tabla. 1). También contiene compuestos fenólicos, carotenoides, flavonoides y pectinas (Ghasemi *et al.*, 2009; Guimarães *et al.*, 2010; Valero Gaspar, 2007).

Tabla 1. Datos nutricionales de la naranja. Tablas de Composición de Alimentos (Valero Gaspar, 2007).

	Naranja
Peso (g) porción comestible	100
Energía (kcal)	42
Contenido en fibra (g)	2
Vitamina C (mg)	50
Folatos (µg)	37
Potasio (mg)	200
Vitamina A: Eq. Retinol (µg)	40
Calcio (mg)	36
Fósforo (mg)	28
Magnesio (mg)	12

La mayor parte de la producción de la naranja se destina a su consumo en fresco, el resto va dirigida a su industrialización. Se emplea en la producción de mermeladas, jaleas, confituras, fruta deshidratada y zumo, siendo este último el mayor destino (Fig. 2) (Berk, 2016; Sarh & Bancomext, 1993). Estos procesos industriales generan grandes cantidades de residuos compuestos por, cáscara, pulpa, pepitas, hojas, frutas que no alcanzan los requisitos de calidad y membranas de la cáscara (García-Castello *et al.*, 2011; Rivas *et al.*, 2008).



Figura 2. Diagrama de flujo de la producción de zumo de naranja (Rezzadori *et al.*, 2012).

A lo largo del 2016, la producción mundial de cítricos ascendió a 124,2 millones de toneladas, de las cuales 23,5 millones de toneladas fueron procesadas (Tabla. 2). Debido a que en su procesado sólo se aprovecha la mitad de su peso, se generaron alrededor de 11,7 millones toneladas de residuos (Sharma *et al.*, 2017). La naranja es uno de los cítricos más consumidos, lo que indicaría un porcentaje de residuos generados más elevado con respecto a otros cítricos (Guerra Baños *et al.*, 2020).

Tabla 2. Tabla compendio estadístico que recoge datos de utilización total de cítricos para procesamiento y producción total de cítricos de 2010 a 2016 (FAO, 2016).

Utilización total de cítricos para el procesamiento (miles de toneladas)							
Años	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Mundo	24397	32113	28189	25040	24913	24996	23538
Producción total de cítricos (miles de toneladas)							
Años	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Mundo	117441	123824	123002	128611	131707	130947	124246

Los residuos generados tras el procesamiento de la naranja, se caracterizan por contener bajos niveles de grasas y carbohidratos digeribles, elevado contenido en fibra, bajo contenido calórico, además son fuente de antioxidantes. A su vez contienen azúcares y aceites esenciales. La cáscara constituye el principal desperdicio, ya que corresponde aproximadamente al 50% del peso total del fruto (Sharma *et al.*, 2017; Romero-Lopez *et al.*, 2011). Existe un potencial interés en la cáscara de naranja debido a su composición (Tabla. 3) (John *et al.*, 2017).

Tabla 3. Composición química del residuo de cáscara de naranja (John *et al.*, 2017).

	Cáscara de naranja (%materia seca)
Azúcares	9,6
Grasas	4,0
Proteína	9,1
Pectina	23,0
Lignina	7,5
Celulosa	37,1
Hemicelulosa	11,0

Hoy en día el principal destino de los residuos es la alimentación animal, que constituye la solución más rentable. El resto de residuos no aprovechados se destinan a vertederos, compostaje, obtención de aceites esenciales y extracción de pectina. La cantidad de residuos es muy elevada y su vida útil es muy reducida, por lo que son altamente contaminantes y problemáticos, ya que se pudren, liberan líquidos, atraen insectos, y generan enmohecimientos y crecimiento de micotoxinas (Berk, 2016; Rafiq *et al.*, 2018; Sharma *et al.*, 2017; Yoo *et al.*, 2011). El uso de prácticas sostenibles es cada vez más necesario y representa una estrategia clave para el futuro (Alves de Castro *et al.*, 2020). En nuestras sociedades se va imponiendo el cambio de una economía lineal a una economía circular basada en “recuperación, reutilización, reciclaje”, en la cual la gestión de los subproductos hortofrutícolas es una parte fundamental. Ya se han desarrollado tecnologías para reintroducir y convertir estos subproductos en materias primas, pudiendo recuperar compuestos sujetos a un gran valor biológico, y siendo por tanto una fuente de ingresos y valor añadido; de este modo se pueden solucionar los problemas de su eliminación, todo ello con elevados beneficios para la salud y el medio ambiente (Del Rio Osorio *et al.*, 2021; Muscat *et al.*, 2021; Russo *et al.*, 2021; Berk, 2016).

La valorización de subproductos de naranja es importante, existe una búsqueda de soluciones cada vez más innovadoras a partir de gran variedad de iniciativas como el aislamiento de componentes con posibles efectos médicos y fisiológicos, en su mayoría aprovechables por sus propiedades antioxidantes (Berk, 2016), obtención de componentes ricos en fibra para alimentación, extracción de macro y micronutrientes, obtención de aceites esenciales, enzimas y producción de etanol. Estas soluciones son empleadas en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica (Chavan *et al.*, 2018; Del Rio Osorio *et al.*, 2021).

1.2. COMPUESTOS BIOACTIVOS

La dieta es importante por su implicación en la prevención y tratamiento de ciertas enfermedades como es el caso de enfermedades cardiovasculares, cerebrovasculares, obesidad, cáncer, o diabetes; además mejora la inmunidad, y reduce los niveles de colesterol sérico y regula metabolitos y hormonas (Abugri *et al.*, 2013; Muzquiz *et al.*, 2012; Rahul Mehra *et al.*, 2021). Una de las razones por las que puede ser interesante hacer uso de ingredientes procedentes de la cáscara de naranja para la obtención de nuevos alimentos, es por su alto contenido en fibra que tiene compuestos bioactivos asociados como flavonoides y polifenoles con propiedades antioxidantes (de Moraes Crizel *et al.*, 2013).

1.2.1. Fibra

La fibra dietética no se puede definir como un componente específico. A pesar de la controversia en su definición, se concluye que está conformada por una mezcla de polímeros de carbohidratos vegetales, como la celulosa, hemicelulosa, pectina, gomas, lignina, almidón resistente e inulina. La *American Association of Cereal Chemists* (2001) define la fibra dietética como: “la parte comestible de las plantas o hidratos de carbono análogos que son resistentes a la digestión y absorción en el intestino delgado, con fermentación completa o parcial en el intestino grueso. La fibra dietética incluye polisacáridos, oligosacáridos, lignina y sustancias asociadas de la planta. Promueve efectos beneficiosos fisiológicos como el laxante, y/o atenúa los niveles de colesterol en sangre y/o atenúa la glucosa en sangre” (Escudero *et al.*, 2006). Además, la fibra está relacionada con la capacidad de reducir la hiperlipidemia, aumentar la eficiencia de las heces, mejorar la fermentación colónica, mantener el nivel de insulina, reducir la hipertensión, y mantener la salud gastrointestinal (Champ *et al.*, 2003).

La fibra dietética (FD) se puede clasificar en dos grupos dependiendo de su solubilidad en agua, se clasifica en soluble (FDS) e insoluble (FDI). En cuanto a la FDS, se asocia a una mayor eficacia en el mantenimiento de la salud sistémica. Los expertos sugieren que el 20-30% de nuestra ingesta diaria de fibra debe provenir de la FDS. Debido a esto, existe una búsqueda de metodologías para conseguir aumentar los contenidos de esta en la fibra dietética total (TDF). En el caso de la naranja el porcentaje de FDI es superior al de FDS, sin embargo, la proporción de FDS es mayor que en otros productos alimentarios. La FDS incluye pectinas, gomas, fructanos de tipo inulina y algunas hemicelulosas; esta fracción de fibra se caracteriza por la resistencia a la digestión en el intestino delgado, pero es fácilmente fermentable por la microbiota del intestino grueso. Tiene beneficios sobre los lípidos séricos, reduciendo el nivel de colesterol total sérico. Por otro lado, la FDI incluye lignina, celulosa y hemicelulosas, y está asociada a los beneficios laxantes de la fibra (Rafiq *et al.*, 2018; Quiles *et al.*, 2018; Huang & Ma, 2016).

Existe una "brecha de fibra" (“*fibre gap*”) debido a que la ingesta se encuentra por debajo de las recomendaciones (Jones, 2014). En la nutrición humana hay una serie de nutrientes esenciales y es importante su consumo en cantidades adecuadas; en el caso de la fibra se recomienda un aporte de entre 20-35 g/día de diferentes fuentes. (Guerra Baños *et al.*, 2020; Romero-Lopez *et al.*, 2011; Escudero *et al.*, 2006). A partir de diferentes métodos de extracción de fibra se puede obtener un ingrediente funcional de los subproductos de la cáscara de naranja, para ser utilizado en la elaboración de alimentos (Jones, 2014). Hay estudios que hacen uso del subproducto de cáscara de naranja como ingrediente y fuente de fibra, por ejemplo, en productos de panificación, en productos a base de cereales, incluso en productos cárnicos (Mahato *et al.*, 2018; Quiles *et al.*, 2018; Romero-Lopez *et al.*, 2011).

1.2.2. Capacidad antioxidante

Un antioxidante es una molécula con la capacidad de inhibir la oxidación de otras moléculas, oxidándose el mismo. Dentro del ámbito alimentario, se trata de aquella sustancia que en bajas concentraciones retarda la oxidación de proteínas, carbohidratos, lípidos y ADN (Halliwell *et al.*, 1995; Sindhi *et al.*, 2013; Zenil Lugo *et al.*, 2014). El estrés oxidativo aparece tras una larga exposición a oxidantes o a la reducción de la capacidad antioxidante de nuestro organismo, que puede deberse a una gran cantidad de radicales libres o déficit de antioxidantes que lo contrarresten. Esto puede dar lugar a que las células se oxiden produciendo alteraciones en ellas y afecciones en las funciones. Por lo tanto, es importante encontrar agentes con la capacidad de proteger frente a la acción de los radicales libres, los cuales son muy reactivos. En ese contexto, el papel de los antioxidantes en la nutrición es un área de creciente interés; cuanto más elevado es su consumo, menor es la incidencia de ciertas enfermedades. Existe una demostrada relación entre la salud y la ingesta de frutas y verduras, ya que son fuentes ricas en fibra, vitaminas, minerales y fitoquímicos, entre ellos se encuentran los antioxidantes (Duthie *et al.*, 2018; Gülçin, 2012; Moller *et al.*, 2003).

Los cítricos tienen capacidad antioxidante (Pérez-Nájera *et al.*, 2013). En el caso de la naranja, la vitamina C contiene propiedades antioxidantes responsable de neutralizar los radicales libres y las especies nitrogenadas que protegen del daño oxidativo (Rahul Mehra *et al.*, 2021). Además, contiene otros compuestos bioactivos con capacidad antioxidante como la quercitina, provitamina A, ácido fólico y en menor cantidad la vitamina E y carotenoides que protegen a las células del estrés oxidativo. Tanto el contenido en antioxidantes como su capacidad antioxidante, están relacionados con la variedad y el grado de maduración de la fruta (Pérez-Jiménez *et al.*, 2008).

1.2.3. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios de las plantas que poseen en su estructura al menos un anillo aromático al que está unido uno o más grupos hidroxilo. Los compuestos fenólicos, pueden variar desde moléculas fenólicas simples hasta compuestos altamente polimerizados (Campos *et al.*, 2020). Son sustancias biológicamente activas con propiedades antialérgicas, antimutagénicas, antiinflamatorias, antimicrobianas, antioxidantes, antitrombóticas, cardioprotectoras y anticancerígenas. En la actualidad este grupo de compuestos presenta un gran interés nutricional, ya que contribuyen al mantenimiento de la salud humana. Una de sus propiedades a destacar es su capacidad antioxidante, ya que protegen del daño oxidativo celular (Hernández-Carrión, 2014; Martín, 2018). Se pueden clasificar en diversos grupos basados en su estructura química, que comprende fenoles simples, ácidos fenólicos, flavonoides, estilbenos, taninos (condensados e hidrolizables), ligninas y lignanos (Martins *et al.*, 2011). El grupo mayoritario son los flavonoides, donde los más representativos son las flavononas en forma glicosada (hesperidina y naringina) y las flavonas (diosmina y rutina) en su forma polimetoxilada (sinensetina, nobiletina y tangerina) (Pérez-Nájera *et al.*, 2013). Los ácidos fenólicos (ácidos hidroxibenzoicos y ácidos hidroxicinámicos) a su vez están presentes y poseen la capacidad de eliminación de radicales libres (Russo *et al.*, 2021).

En los cítricos, los polifenoles (flavonoides y ácidos fenólicos) se encuentran principalmente en la cáscara (Russo *et al.*, 2021; Campos *et al.*, 2020). Muchos de los compuestos fenólicos influyen directamente en la calidad organoléptica de los alimentos, principalmente en el color, el sabor y el aroma (Gómez-Romero *et al.*, 2010).

1.3. TECNOLOGÍAS DE EXTRACCIÓN VERDE PARA LA OBTENCIÓN DE INGREDIENTES EN POLVO A PARTIR DE SUBPRODUCTOS

Siguiendo las tendencias actuales, es importante hacer uso de tecnologías de extracción que consigan un mínimo uso de productos químicos y a su vez ser asequibles y conseguir producir extractos de alta pureza (Maphosa & Jideani, 2016). Las tecnologías de “extracción verde” están libres de disolventes y contaminantes, se basan en una serie de procesos que disminuyen el consumo de energía, permiten el uso de solventes como el agua y productos naturales renovables, por lo que se reduce la utilización de disolventes tóxicos, y así se garantiza un extracto seguro (Chemat *et al.*, 2012). Es importante encontrar una técnica de extracción rentable para conseguir los máximos niveles de aprovechamiento y conseguir productos de calidad, como por ejemplo a través de la extrusión, uso de vapor, agua caliente y altas presiones (Perez-Pirotto *et al.*, 2022). Dependiendo del tratamiento utilizado y factores como la temperatura y el tiempo de calentamiento se puede llegar a influir en la calidad y composición de los extractos (Liu & Tsai, 2012).

Tras la extracción aplicada en el subproducto, se puede llevar a cabo un proceso de secado, y así obtener ingredientes que pueden ser utilizados en la formulación de otros alimentos (Perez-Pirotto *et al.*, 2022). Los ingredientes obtenidos se caracterizan por encontrarse en forma de polvos secos y porosos; al tratarse de productos en polvo, existe una elevada higroscopicidad, por lo que la fácil humectación provoca la aparición de problemas de estabilidad durante el almacenamiento.

La higroscopicidad se define como la capacidad de adsorber la humedad presente en el ambiente (Sapper *et al.*, 2015). A su vez, los productos en polvo se caracterizan por contener carbohidratos simples en su composición, favoreciendo la pegajosidad, colapso, cristalización de los azúcares y apelmazamiento de los polvos (Mosquera *et al.*, 2010; Gutiérrez Mosquera *et al.*, 2014; Mihai Costache, 2021). Herramientas como las isotermas de sorción y el estudio de la transición vítrea son muy útiles para el diseño, modelado y optimización de procesos como el almacenamiento óptimo de las muestras, ya que en los ingredientes en polvo se producen fenómenos ligados a la pérdida de calidad. Mediante la relación $T_g - a_w - x_w$ se pueden determinar los valores críticos de contenido de agua (CWC) y actividad del agua (CWA). A partir de estas herramientas, es posible predecir el comportamiento durante el almacenamiento, controlar la vida útil y hallar las condiciones óptimas de estabilidad (Mosquera *et al.*, 2010; Moraga *et al.*, 2011).

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.1. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general del trabajo es estudiar la estabilidad y las variaciones producidas en los compuestos bioactivos y las propiedades físicas de 4 ingredientes en polvo, obtenidos a partir de la cáscara de naranja mediante el uso de diferentes tecnologías de extracción, tras su almacenamiento a diferentes humedades relativas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Analizar las relaciones $T_g - a_w - x_w$ y obtener los valores de humedad y actividad del agua críticos que aseguran el estado vítreo a la temperatura de almacenamiento.

-Estudiar la evolución en las propiedades mecánicas y ópticas debido a la adsorción de agua y el paso del tiempo.

-Evaluar la evolución de la capacidad antioxidante y del contenido en fenoles totales debido a la adsorción de agua y el paso del tiempo.

2.3. PLAN DE TRABAJO

Para alcanzar estos objetivos, se plantea el siguiente plan de trabajo:

1-Preparar cámaras con distintas humedades relativas conocidas y controladas, para la obtención de muestras con diferente humedad.

2-Construir y modelizar la isoterma de sorción de agua a temperatura ambiente.

3-Estudiar la temperatura de transición vítrea de las muestras y modelizarla en función de la humedad.

4-Analizar la textura de las muestras acondicionadas a diferentes humedades relativas.

5-Analizar el color (coordenadas CIEL*a*b*) de las muestras acondicionadas a diferentes humedades relativas.

6- Determinar el contenido en fenoles totales y la capacidad antioxidante en las muestras acondicionadas a diferentes humedades relativas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIA PRIMA

Este trabajo se llevó a cabo mediante el uso de ingredientes en polvo obtenidos a partir de la cáscara de naranja, subproducto de la producción industrial de zumos. Los ingredientes en polvo fueron obtenidos por Pérez-Pirotto *et al.* (2022) a partir de cuatro tratamientos diferentes de extracción (Fig. 3), cuya composición a su vez fue previamente estudiada por Perez-Pirotto *et al.*, 2022 (Tabla. 4).

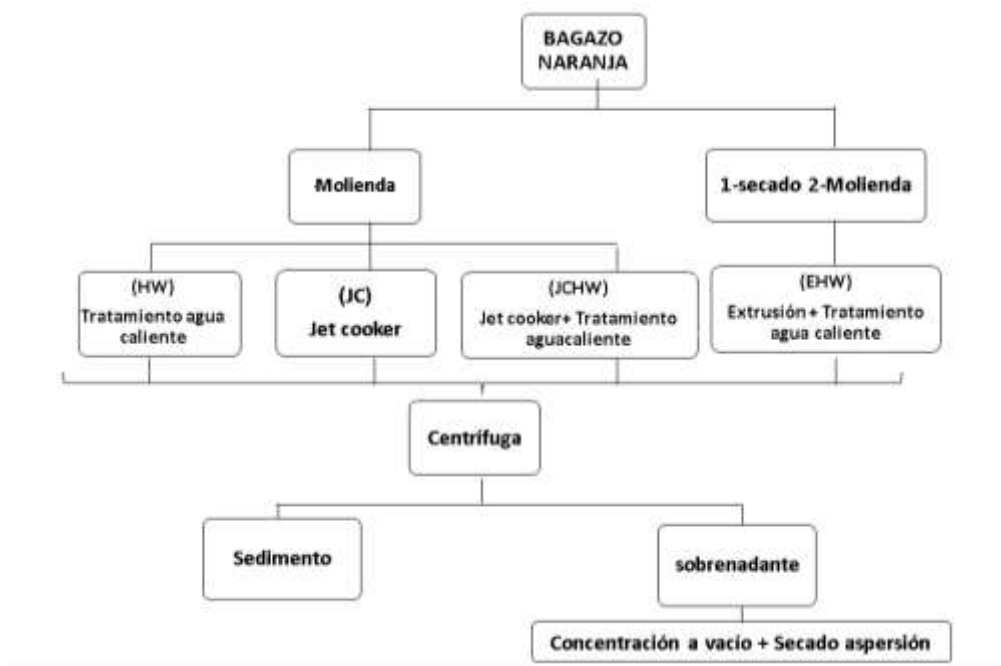


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención de la materia prima de partida a partir del subproducto de naranja (Perez-Pirotto *et al.*, 2022).

Tabla 4. Composición de los ingredientes en polvo: fibra dietética total (FDT) y contenido total de azúcares (Perez-Pirotto *et al.*, 2022). T1: tratamiento con agua caliente (HW), T2: tratamiento con extrusión+agua caliente (EHW), T3: tratamiento con jet cooker (JC) y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente (JCHW).

	FDT (g/100g base seca)	Azúcares (g/100g base seca)
HW (T1)	9,48 ± 0,45	64,15 ± 0,20
EHW (T2)	20,20 ± 3,69	46,15 ± 0,05
JC (T3)	10,25 ± 0,89	64,24 ± 0,13
JCHW (T4)	13,03 ± 1,80	60,37 ± 0,31

La cáscara de naranja se sometió a cuatro tecnologías diferentes de extracción ecológicas (sin contaminantes y sin solventes): Tratamiento 1 (T1) agua caliente (HW), Tratamiento 2 (T2) extrusión+agua caliente (EHW), Tratamiento 3 (T3) jet cooker (JC) y Tratamiento 4 (T4) jet cooker+agua caliente (JCHW). En la muestra 2 la cáscara se sometió a un secado, a continuación, una molienda y finalmente un tratamiento de extrusión con agua caliente. Las muestras 1, 3 y 4 pasaron directamente por la molienda y a continuación se ensayaron tres tratamientos diferentes. La muestra 1 fue sometida a un tratamiento con agua caliente (Gutiérrez Barrutia *et al.*, 2019), con agua a 75°C durante 45 minutos, con agitación mecánica. La muestra 3 pasó por un

tratamiento de jet cooker, donde se inyectó vapor a la muestra, industrialmente se utiliza para preparar dispersiones acuosas de almidón (Felker *et al.*, 2018). Por último, en la muestra 4 se combinaron los dos tratamientos, primero se realizó el paso por el jet cooker y a continuación se realizó una extracción con agua caliente (Gutiérrez Barrutia *et al.*, 2019; Felker *et al.*, 2018).

Las 4 muestras se centrifugaron, y se separó el sedimento y el sobrenadante. La parte sobrenadante se sometió a una concentración a vacío y posteriormente a un secado por aspersión con proteína de suero como agente encapsulante. Se obtuvieron 4 ingredientes en polvo (fracción soluble) a partir de cáscara de naranja.

3.2. ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Con el objetivo de estudiar su evolución en función del nivel de humectación, los ingredientes en polvo de naranja fueron introducidos dentro de cámaras herméticas (Fig. 4), a 20°C, las cuales contenían disoluciones sobresaturadas de sales conocidas (Tabla. 5). Se realizó un control de peso de las muestras y se confirmó la saturación de las sales semanalmente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico entre las muestras y el ambiente, siendo su actividad del agua (a_w) igual a la humedad relativa (HR)/100. Tras pasar 3 meses fueron analizadas.

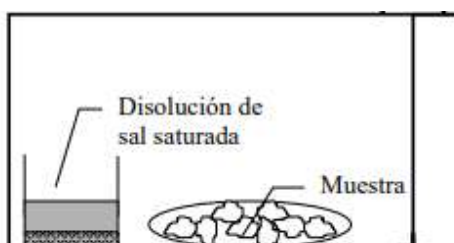


Figura 4. Ejemplo de cámara hermética (Martínez-Navarrete *et al.*, 1998).

Tabla 5. Lista de las sales empleadas y valores de a_w a 20°C de sus disoluciones sobresaturadas (Greenspan, 1977).

Sal	a_w
LiCl	0,113
CH ₃ COOK	0,230
MgCl ₂	0,330
K ₂ CO ₃	0,430
Mg(NO ₃) ₂	0,520
CuCl ₂	0,680

3.3. DETERMINACIONES ANALÍTICAS

3.3.1. Humedad

El contenido de humedad inicial de los ingredientes en polvo, se obtuvo empleando el método oficial de la AOAC (2000) para alimentos ricos en azúcares. Este método determina la pérdida de peso en las muestras a través de la desecación en estufa a vacío 60°C (Vacio term, J.P. Selecta) hasta alcanzar un peso constante. La variación de peso se midió en una balanza analítica AE 100 (Mettler Toledo) de precisión 0,01 mg.

La humedad en las muestras equilibradas a diferentes humedades relativas se obtuvo a partir de la humedad inicial de la muestra control y la diferencia de peso hasta alcanzar el equilibrio en cada una de las cámaras (Ec. 1).

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

Donde: w_e : humedad en el equilibrio (g agua/ g sólidos secos); m_i : masa inicial (g); x_{wi} : fracción másica de agua inicial (g agua/ g producto); Δm : incremento de peso hasta alcanzar el equilibrio termodinámico con el entorno.

3.3.2. Isotermas de sorción

Para la construcción de las isotermas de sorción, se utilizaron las humedades en el equilibrio (w_e : g agua/g sólidos secos) y las respectivas a_w . Los datos de sorción fueron ajustados al modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1938), GAB (Guggenheim, Anderson and de Boer) (Van den Berg & Bruin, 1981), Henderson (Henderson., 1952) y Caurie (Caurie, 1970).

BET (Ec. 2). Donde w_0 : humedad de la monocapa (g agua/g sólidos secos); C: constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción.

$$W_e = \frac{w_0 C a_w}{(1 - a_w)(1 + (C - 1) \cdot a_w)} \quad (2)$$

GAB (Ec. 3). Donde w_0 : humedad de la monocapa (g agua/g sólidos secos); C: constante característica del material relacionada con el calor desprendido en el proceso de sorción; K: constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa.

$$W_e = \frac{w_0 C K a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (3)$$

Henderson (Ec. 4). Donde n y f: parámetros característicos del alimento.

$$W_e = 0,01 \left[\frac{-\log(1 - a_w)}{10f} \right]^{(1/n)} \quad (4)$$

Caurie (Ec. 5). Donde r: constante característica del material y w_s : contenido de humedad de seguridad (g agua/g sólidos secos).

$$W_e = \exp \cdot \left(a_w \cdot \ln(r) - \frac{1}{4,5 \cdot w_s} \right) \quad (5)$$

3.3.3. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea, considerada en el punto medio, se analizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DCS), utilizando el equipo TA DSC25 (XXX) y nitrógeno comprimido como refrigerante. Se pesó en balanza analítica AE 100 (Mettler Toledo) de precisión 0,01 mg, aproximadamente (5-15 mg) de muestra en crisoles de aluminio cerrados herméticamente. Se colocó en el horno del calorímetro (P/N SSC000C008, Seiko Instruments Inc., Tokyo, Japón) un crisol con muestra previamente sellado y un crisol vacío actuando como material de referencia. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y un rango de temperaturas de -100 °C a 100 °C, variando de acuerdo al contenido de humedad de la muestra.

Para el ajuste de los datos de la temperatura de transición vítrea se utilizó el modelo de Gordon y Taylor (Ec. 6) (Gordon y Taylor ,1952).

$$T_g = \frac{(1 - x_w)T_{g(s)} + Kx_w \times T_{g(w)}}{(1 - x_w) + Kx_w} \quad (6)$$

Donde x_w : fracción másica de agua (g agua/g producto), T_g : temperatura de transición vítrea (°C), $T_g(w)$: temperatura de transición vítrea del agua en estado amorfo (-135°C), $T_g(s)$: temperatura de transición vítrea de los sólidos anhídridos (°C) y k : constante del modelo.

3.3.4. Textura

Se llevó a cabo un test de punción empleando un texturómetro TA-XT Plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems Ltd., Godalming, UK). Los ingredientes en polvo fueron introducidos en recipientes cilíndricos de 13,5 mm de diámetro y 9,2 mm de altura. Para la punción se usó una sonda de 4 mm de diámetro, con una velocidad de ensayo de 1 mm/s, hasta alcanzar un porcentaje de deformación del 50%, situando la sonda en una posición central. Los parámetros analizados fueron: la fuerza máxima $F_{m\acute{a}x}$ (N) y el Área (N.mm). Las medidas se realizaron por triplicado.

3.3.5. Color

El color fue evaluado empleando un espectro colorímetro CR-400 Minolta (Japón). Se utilizó como referencia el iluminante D65 y el observador 10°. El color fue valorado a partir de las coordenadas de color en el espacio CIEL*a*b*. En este sistema de medida la coordenada L^* representa la luminosidad en una escala del 0 al 100 desde el negro hasta el blanco; a^* (+) rojo o (-) verde y b^* (+) amarillero (-) azul (Talens Oliag, 2017). El croma (C_{ab}^*) y el tono (h_{ab}^*) de los ingredientes en polvo fue calculado empleando las ecuaciones (Ec. 7) (Ec. 8), respectivamente. A su vez las diferencias de color (ΔE^*) fueron calculadas tomando como referencia el color de los ingredientes en polvo previamente a ser introducidos en las cámaras herméticas, empleando la (Ec. 9) (Telis & Martínez-Navarrete, 2010). Se realizaron 4 repeticiones por cada muestra.

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

$$h_{ab}^* = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (8)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (9)$$

3.3.6. Contenido en compuestos fenólicos y Capacidad antioxidante

3.3.6.1. Preparación de extractos

Los extractos fueron preparados introduciendo de 100 a 150 mg de muestra (ingredientes en polvo) en un tubo Eppendorf y añadiendo 1mL de etanol 96%. Se homogeneizó con ayuda de un vórtex y se centrifugó a 4°C durante 10 minutos a 10000 rpm. Se recogieron 0,9 mL de sobrenadante y se colocaron en aforados de 10 mL protegidos de la luz. Se repitió la operación de homogenización y centrifugado con el precipitado obtenido, añadiendo 0,9 mL de etanol 96%. Finalmente, el nuevo sobrenadante se mezcló con el previamente reservado y se repitió la misma operación de homogenización y centrifugado. Se aforó el sobrenadante total a 10 mL con etanol 96%. Los extractos se almacenaron, protegidos de la luz, a -18°C. Cada extracción se realizó por duplicado.

3.3.6.2. Contenido en fenoles totales

Para determinar el contenido en fenoles totales, se mezcló 1 mL extracto (o dilución estándar) con 6 mL de agua bidestilada, seguidamente se añadió 0,5 mL del reactivo Folin-Ciocalteu y se agitó en vórtex. La reacción tuvo lugar en oscuridad durante 3 minutos. A continuación, se añadió 1 mL de carbonato sódico 20% saturado (Na_2CO_3) y se agregó 1,5 mL de agua bidestilada. Los tubos se agitaron una vez más. Esta preparación se dejó 90 minutos en oscuridad. Una vez pasado este tiempo, se midió la absorbancia a 765 nm en un espectrofotómetro (UV-VIS 1000, CECIL) en cubetas de plástico. Para la calibración se utilizó una curva patrón de ácido gálico con concentraciones entre 20 y 150 ppm. Los resultados se expresaron como equivalentes de mg de ácido gálico por g de sólidos secos.

3.3.6.3. Capacidad antioxidante

La capacidad antioxidante se midió mediante el método de FRAP (poder antioxidante de la reducción férrica) y el método DPPH (2,2-Difenil-1-Picrilhidrazilo).

3.3.6.3.1. FRAP

Se siguió el método descrito por (Benzie & Strain, 1996; Pulido *et al.*, 2000). En primer lugar, se preparó el reactivo FRAP a partir de la mezcla a partes iguales de tampón acetato sódico, de solución TPTZ y de solución FeCl_3 . En cada cubeta se colocaron 30 μL de agua destilada, 30 μL del extracto y 900 μL de reactivo FRAP. Las cubetas fueron incubadas durante 30 min en un baño a 37 °C protegidas de la luz. Se midió la absorbancia a una longitud de onda de 595 nm empleando un espectrofotómetro (UV-VIS 1000, CECIL). Para la curva patrón se hizo uso de Trolox con concentraciones (0, 25, 50, 75, 100, 150, 200 μM). Los resultados se expresaron en μmol Trolox por g de sólidos secos. Las determinaciones se realizaron por duplicado en cada uno de los extractos.

3.3.6.3.2. DPPH

La capacidad antioxidante por el método del radical DPPH se determinó siguiendo el análisis descrito por (Chiari *et al.*, 2014; Shah *et al.*, 2016) con ciertas modificaciones. En tubos de ensayo se añadieron 1 mL de extracto + 4 mL de reactivo DPPH (40 $\mu\text{g}/\text{mL}$) y se agitó en vórtex. A continuación, se dejó reaccionar en oscuridad durante 30 min y finalmente se midió la absorbancia a una longitud de onda de 517 nm espectrofotómetro (UV-VIS 1000, CECIL), en cubetas de plástico de 4,5 mL. Para la curva patrón se hizo uso de Trolox con concentraciones (0, 25, 50, 75, 100, 150, 200 μM). Los resultados se expresaron en μmoles de Trolox por g de sólidos secos. Las determinaciones se realizaron por duplicado en cada extracto.

3.3.7. Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo empleando el programa Statgraphics Centurion XV mediante el análisis de la varianza (ANOVA simple), y las mínimas diferencias significativas de Fischer se calcularon con un nivel de significación del 95% ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ISOTERMA DE SORCIÓN

Las humedades de partida de los ingredientes en polvo fueron de $4,99 \pm 0,22$ g/100 g sólidos secos en la muestra de extracción con agua caliente (T1), $4,12 \pm 0,03$ g/100 g sólidos secos en extrusión + extracción con agua caliente (T2), $4,42 \pm 0,03$ g/100 g sólidos secos en jet cooker (T3) y $5,43 \pm 0,35$ g/100 g sólidos secos en jet cooker + extracción con agua caliente (T4).

En la figura 5 se representa el contenido de humedad presente en el alimento, g agua/ g sólidos secos, frente a la actividad del agua en condiciones isotérmicas en equilibrio higroscópico con el ambiente, obteniendo así los puntos que definen las isoterms de sorción de los ingredientes en polvo. No se realizó estadística para comparar las muestras, pero a pesar de que T2 es la más diferente en cuanto a su composición no se ven diferencias importantes en las isoterms. La adsorción de agua en las 4 muestras fue muy similar, las mínimas diferencias de adsorción pueden estar relacionadas con las desigualdades composicionales entre los ingredientes en polvo. En cuanto al contenido en fibra en los diferentes tratamientos, la muestra T2 mostró el mayor contenido en fibra (mayor peso molecular), a continuación, la muestra T4 y finalmente las muestras T3 y T1 mostraron el contenido más bajo en fibra dietética total (Tabla. 4). Los compuestos de mayor peso molecular contienen una menor capacidad de adsorción de agua, son menos higroscópicos, y ayudan a disminuir la higroscopicidad. A su vez, favorecen los altos valores de temperatura de transición vítrea (T_g) en los ingredientes en polvo; cuanto mayor es la T_g menor es su higroscopicidad (Sapper *et al.*, 2015). Esto explica que los ingredientes en polvo con mayor contenido en fibra dietética total adsorbieran una menor cantidad de agua.

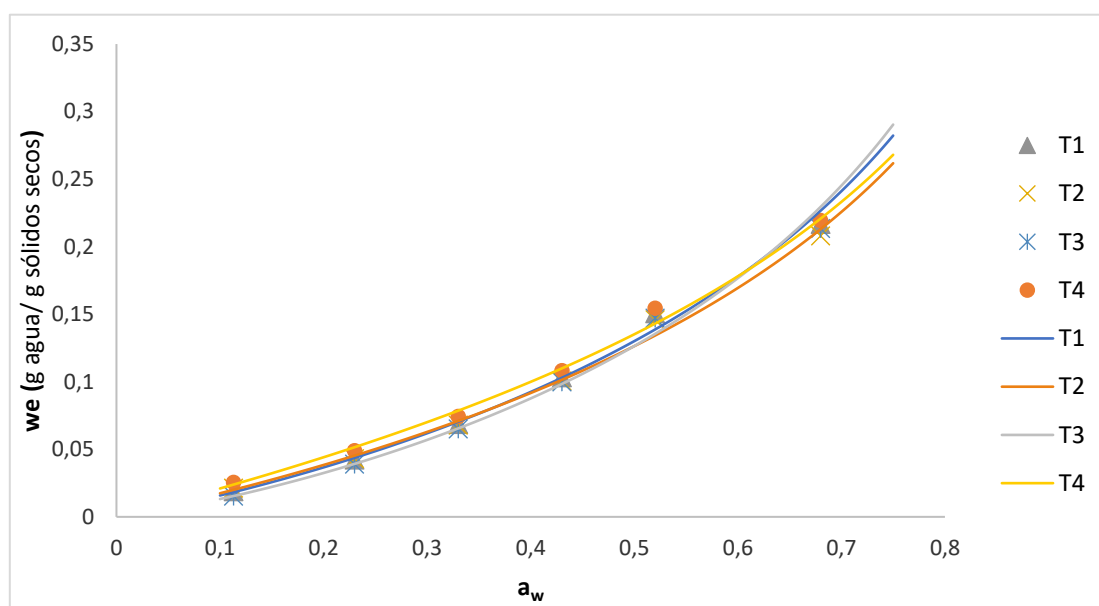


Figura 5. Datos de sorción obtenidos en las muestras a 20°C. Isotherms predichas por el Modelo de Henderson. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

En la tabla 6 se muestran los parámetros de los modelos de sorción ajustados. A su vez, se muestran los coeficientes de regresión (R^2); que estos sean próximos a la unidad indica un buen ajuste de cada modelo.

Tabla 6. Valores de los parámetros de los modelos de sorción junto al parámetro R². T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

		T1	T2	T3	T4
GAB	<i>k</i>	No ajusta	0,823	No ajusta	0,903
	<i>C</i>		1,356		2,057
	* <i>w_o</i>		0,152		0,116
	R ²		0,939		0,893
BET	* <i>w_o</i>	0,121	0,098	0,158	0,094
	<i>C</i>	1,240	1,785	0,756	2,356
	R ²	0,976	0,915	0,811	0,947
Henderson	<i>f</i>	-1,519	-1,571	-1,440	-1,666
	<i>n</i>	0,895	0,952	0,833	1,012
	R ²	0,997	0,996	0,997	0,995
Caurie	<i>r</i>	72,509	56,746	97,413	45,045
	* <i>w_s</i>	0,053	0,054	0,050	0,056
	R ²	0,962	0,970	0,953	0,975

* g agua/ g sólido secos.

El modelo de BET fue ajustado hasta una a_w de 0,4, ya que a valores más altos las hipótesis en las que se basa el modelo fallan. Este intervalo de ajuste da lugar a una limitación, ya que se quiere estudiar a su vez el comportamiento en actividades del agua de 0,5 y 0,6. La clasificación de Brunauer clasifica las isothermas de sorción en cuatro tipos según su valor *C* (constante de Guggenheim), uno de los parámetros característicos del modelo de BET (Brunauer *et al.*, 1940). Como se ve representado en la figura 5, el modelo de isoterma en las muestras T1, T2 y T3 correspondió al tipo III, con un valor de $C < 2$ en los tres casos. En la muestra T4, $C > 2$ por lo que la isoterma correspondió al tipo II. Las isothermas de tipo II, son las que se encuentran con mayor frecuencia en los alimentos, incluida la fruta. La isoterma de tipo III, se asocia a un comportamiento típico de productos ricos en compuestos de bajo peso molecular (Martínez-Navarrete *et al.*, 1998; Mosquera *et al.*, 2010). Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores que trabajaron con fresa (Moraga *et al.*, 2004) y pulpa de borjón (Mosquera *et al.*, 2010). El contenido en humedad de la monocapa (w_o) es otro de los parámetros característicos del modelo, y es un valor importante con respecto a la estabilidad del producto en polvo; éste indica la cantidad de agua que se adsorbe en la superficie de los alimentos (Mosquera *et al.*, 2012). Varió de 0,121 y 0,158 en el caso de T1 y T3 respectivamente a 0,094 y 0,098 para T4 y T2. Las muestras con mayor contenido en fibra dietética total, tuvieron valores menores. Se ha encontrado que este valor es un contenido de agua óptimo para la estabilidad de los alimentos con bajo contenido en agua, ya que es un parámetro crítico durante el almacenamiento del producto para mantener la calidad física, química y sensorial de los alimentos deshidratados (Mutlu *et al.*, 2020).

El modelo de GAB contiene los parámetros w_o y *C*, con el mismo significado que en BET, y se añade *K*, que se trata de la constante relacionada con el calor de sorción de la multicapa (Martínez-Navarrete *et al.*, 1998). Vemos que w_o es menor que en BET, pero en *C* ocurre lo contrario. Este modelo no ajustó a los ingredientes en polvo obtenidos en las muestras T1 y T3.

El modelo de Henderson es empírico, sus parámetros *f* y *n* carecen de sentido físico.

El modelo de Caurie es un modelo semiempírico el cual se ajusta al intervalo de a_w 0-0,85. El parámetro w_s se trata del contenido de humedad de seguridad que proporciona la máxima

estabilidad al alimento deshidratado durante el almacenamiento. Este parámetro tiene un sentido físico similar a w_0 de GAB y BET, donde w_s fue menor que w_0 en todos los casos. Los valores de w_s fueron similares entre muestras, para las muestras T2 y T4 los valores fueron superiores.

Los modelos de BET y GAB son interesantes ya que hacen posible conocer el valor del contenido de humedad de la monocapa. Las isotermas de Henderson y Caurie tuvieron el mejor ajuste, ya que sus R^2 fueron los más próximos a la unidad.

Tras comparar los cuatro modelos ajustados, se seleccionó el modelo de Henderson como el más apropiado para predecir el comportamiento de las muestras frente a la sorción de agua a 20 °C en el intervalo de a_w estudiado. Dicho modelo se seleccionó por el valor de R^2 obtenido, y porque todos los datos ajustaron correctamente a la curva. La isoterma de sorción predicha por el modelo seleccionado se presenta en la Figura 5.

4.2. TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA

La estabilidad a su vez está relacionada con otro parámetro que es la T_g (°C). Se trata de un punto crítico que hace referencia al paso de un estado termodinámico vítreo con un orden molecular, a un estado gomoso de mayor movilidad de las moléculas, lo que lleva asociado una menor estabilidad (Schebor, 2000). Permite estudiar las condiciones de almacenamiento óptimo, para así poder mantener propiedades sensoriales, controlar problemas de colapso, pegajosidad, cristalización de azúcares, apelmazamiento en su estructura y prolongar su vida útil (Gutiérrez Mosquera *et al.*, 2014; Mosquera *et al.*, 2010).

Una vez analizados los termogramas obtenidos por DSC, se observó la tendencia decreciente de la T_g asociada con el aumento de la humedad. La relación T_g-x_w fue modelizada haciendo uso del modelo de Gordon y Taylor (Ec. 6), cuyos parámetros se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros del modelo de Gordon y Taylor obtenidos en ingredientes en polvo. Valores críticos de humedad (CWC a 20°C/5°C) y actividad del agua (CWA a 20°C/5°C). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

Gordon y Taylor				
	T1	T2	T3	T4
T_{gs} (°C)	26,57	38,36	19,43	29,40
k	3,48	3,64	3,01	3,52
R²	0,986	0,970	0,989	0,988
CWC (20°C)	0,0120	0,0315	-*	0,0169
CWA (20°C)	0,080	0,173	-*	0,082
CWC (5°C)	0,042	0,061	0,033	0,047
CWA (5°C)	0,232	0,307	0,209	0,225

* La muestra anhidra a 20°C ya está en estado gomoso, por lo que habría que almacenarla a una temperatura menor para que esté en estado vítreo.

En la Figura 6 se representan los datos T_g - a_w - x_w , donde se observa la tendencia decreciente de la T_g conforme se produce la humectación de las muestras. Cuando los valores de T_g alcanzan valores inferiores a la temperatura de almacenamiento, el material en estado vítreo pasará a estado gomoso, reduciendo sus condiciones de estabilidad (Moraga *et al.*, 2011). Las diferencias observadas en la T_g están relacionadas con las diferencias en el peso molecular entre muestras (Tabla. 4) (Mosquera *et al.*, 2012). Las muestras T1 y T3 contienen un elevado contenido en azúcares de bajo peso molecular, los cuales presentan una baja temperatura de transición vítrea. La muestra T3 fue el ingrediente en polvo que mostró el contenido más alto en azúcares y menor cantidad de fibra dietética. Por el contrario, en la muestra T2 su peso molecular fue el más elevado y su T_g fue mayor a las demás muestras. De las cuatro muestras, la muestra T2 fue la más estable (valores críticos más elevados, mayor T_g), esto se debe principalmente a la mayor cantidad de fibra en su composición (mayor peso molecular). Las muestras menos estables fueron la T1 y la T3 cuyo contenido en fibra fue el menor.

Mediante la modelización conjunta del modelo de Gordon y Taylor y el modelo de Henderson se obtuvieron los valores críticos de humedad y de actividad del agua asociados al cambio de estado de los ingredientes en polvo a temperatura ambiente (Tabla.7).

A la temperatura de 20 °C, los valores críticos de humedad y a_w asociados al cambio de estado fueron para el caso de T1, la CWA que aseguraría su estabilidad es del 8,0%, y su CWC sería de 0,012 g de agua/g de producto. En el caso de T2, la CWA que aseguraría su estabilidad es del 17,3%, y su CWC sería de 0,0315 g de agua/g de producto. En el caso de T4, la CWA que aseguraría el estado vítreo es del 8,2%, y su CWC sería de agua de 0,0169 g de agua / g de producto. Los valores de CWC se encontraron con una cantidad de humedad inferior a la de la monocapa (w_0) modelado por el modelo BET, esto señala que el contenido de agua no asegura que la calidad de los ingredientes en polvo se conserve durante el almacenamiento. Como en las muestras T1, T2 y T3 los valores de CWC fueron inferiores a la humedad inicial de los ingredientes en polvo, para poder obtener ingredientes con un menor contenido en humedad el proceso de secado deberá verse modificado.

Para mantener las muestras en estado vítreo a 20 °C, habrá que reducir la actividad del agua a valores inferiores a sus CWA durante el almacenamiento o reducir el contenido de humedad inicial de los ingredientes en polvo. Con estos procesos se consigue aumentar su T_g y por tanto su vida útil. En el caso de la muestra T3 a esta temperatura, el polvo ya se encontró en estado gomoso. Por lo tanto, deberá almacenarse en refrigeración para garantizar su estado vítreo o será necesario ajustar el proceso de secado hasta alcanzar una humedad inferior a su CWC.

Si durante el periodo de almacenamiento hubiésemos aplicado condiciones de refrigeración (5 °C), al disminuir la temperatura se produciría un aumento en los valores críticos de humedad y actividad del agua, se retrasaría el colapso de los ingredientes en polvo (estado gomoso) y se garantizaría su estabilidad (estado vítreo). Se encontraría en estado vítreo en condiciones de a_w 0,1 y 0,2 en las muestras T1, T3 y T4, y hasta a_w de 0,3 en la muestra T2. Estas variaciones se ven afectadas principalmente por el contenido en agua y el peso molecular de las muestras en polvo.

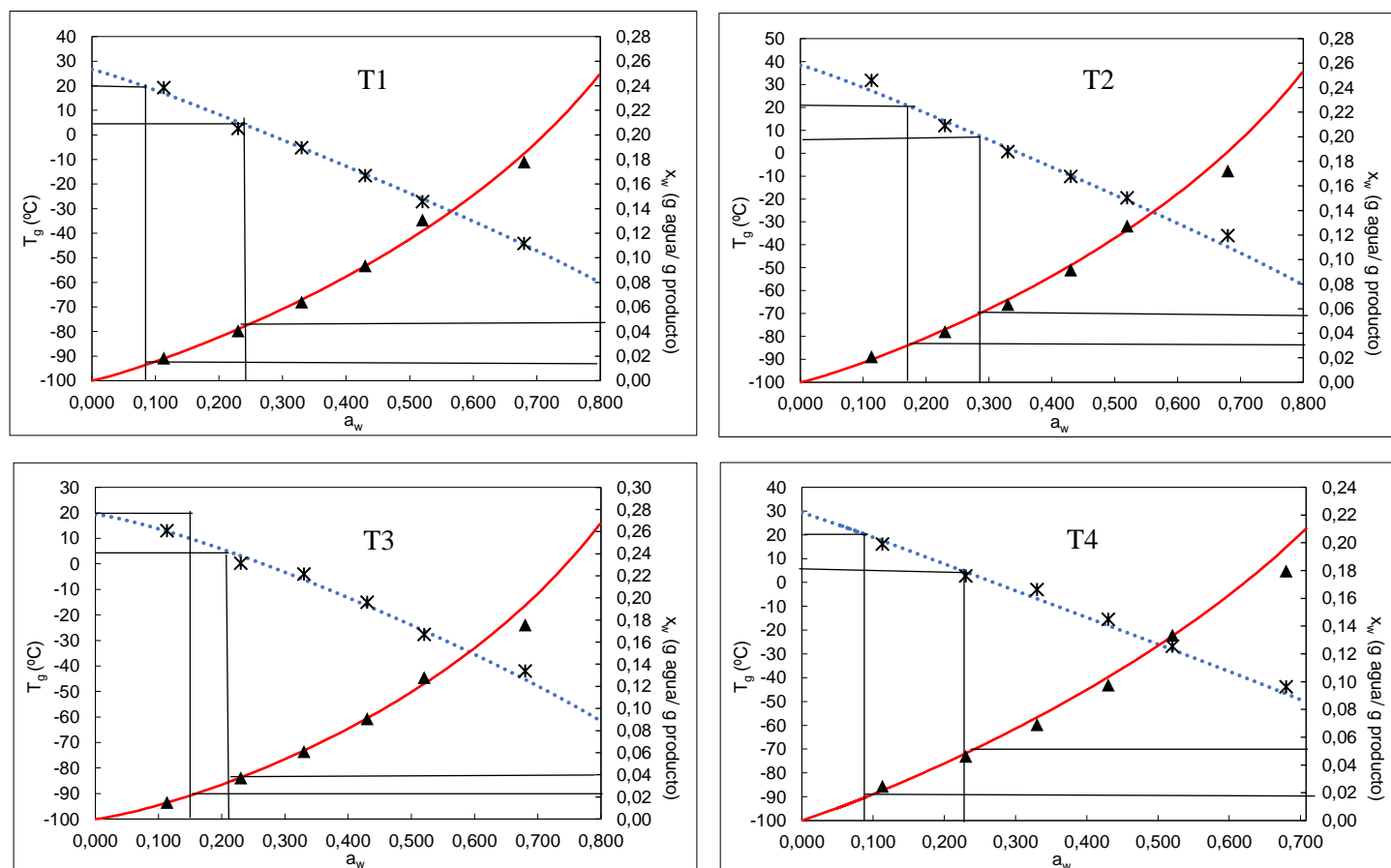


Figura 6. Relación entre temperatura de transición vítrea (T_g) - actividad del agua (a_w)-humedad (x_w) de las muestras predicho por el modelo de Gordon y Taylor y el modelo de Henderson. Las líneas negras indican los valores de actividad del agua y los valores críticos de humedad a 20 °C y 5°C para el cambio de estado. Se hizo uso de la herramienta Solver (Excel) para forzar que pasara por 20°C /5°C. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

4.3. TEXTURA

En las figuras 7a y 7b se representan los valores promedios obtenidos de fuerza máxima (N) y área(N·mm) tras llevar a cabo el ensayo de punción en los ingredientes en polvo.

La humectación de los ingredientes en polvo por encima de su CWC o CWA provocó en primer lugar un endurecimiento y posteriormente un colapso en su estructura, posiblemente asociado al cambio de estado de vítreo a gomoso. Debido al colapso, se produjo un descenso significativo ($p < 0,05$) tanto en la fuerza máxima como en el área. Estos valores críticos variaron en función del peso molecular de las diferentes muestras. Las muestras T1 y T3 tuvieron pesos moleculares menores (Tabla. 4), esto se reflejó en que alcanzaron antes el estado gomoso. Por el contrario, las muestras T2 y T4 tuvieron mayores pesos moleculares, por lo que alcanzaron más tarde el estado gomoso. A pesar de estar en estado gomoso la cinética de cambio es lenta y los problemas resultaron evidentes a partir de una a_w de 0,3 para todas las muestras excepto para la muestra T2, en la que se desplazó a una a_w de 0,4. A partir de estas a_w , se generó una capa superficial de humedad y por lo tanto un apelmazamiento y endurecimiento de las muestras, esto explica los picos de fuerza máxima que ocasionaron un aumento significativo ($p < 0,05$). Los picos de fuerza máximos se produjeron a a_w de 0,4 en las muestras T1 y T3, y a a_w de 0,5 en T2 y T4. Tras alcanzar el pico de fuerza máxima, se observó una disminución significativa ($p < 0,05$) decreciente de la fuerza ejercida. Puede hacer referencia al ablandamiento de los ingredientes en polvo debido al efecto plastificante del agua tras estos aumentar su nivel de adsorción, tal y como ha sido descrito

en otros estudios (Moraga *et al.*, 2011).

Las variaciones en la textura producidas en las diferentes muestras pueden estar asociadas a su movilidad molecular. En la muestra T2, se produjo el pico de fuerza más tarde, se encontró asociado a que su CWA y su T_g fueron mayores que en los demás tratamientos, por lo que tardó más en alcanzar el estado gomoso. En las otras muestras los valores de CWA y T_g fueron menores, desde la a_w 0,1 a 20°C se encontraron en estado gomoso, esto explica que en las muestras T1 y T3 se produjera el pico de fuerza antes. El pico de fuerza máxima en la muestra T4 se produjo a una a_w mayor, a pesar de que su CWA y T_g fueron similares a las de la muestra T1; esto puede deberse a las diferencias en la composición de los ingredientes en polvo (Tabla. 4), ya demostrado por Telis & Martínez-Navarrete (2009). Para muestras con pesos moleculares más altos (T2 y T4), la disminución de la fuerza máxima se observó con actividades del agua más altas.

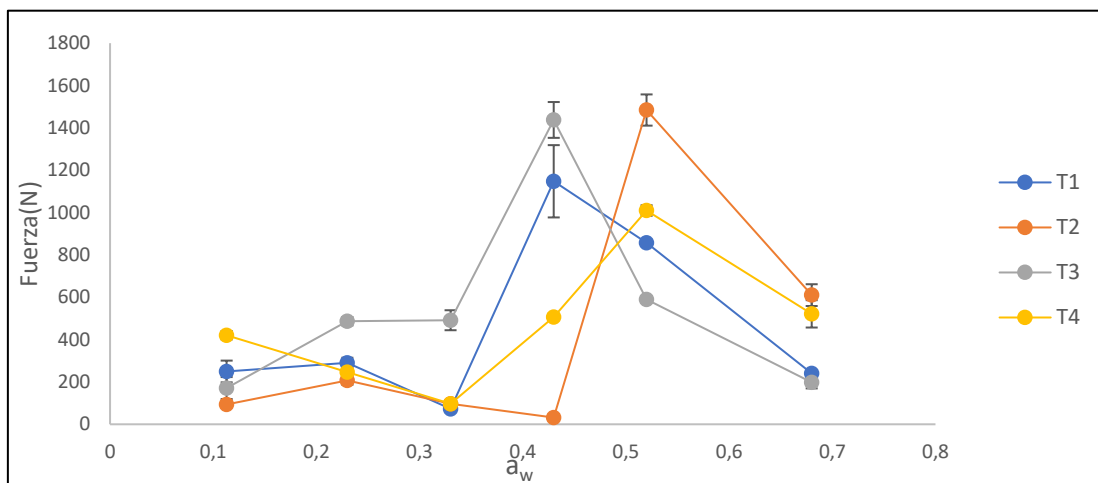


Figura 7a. Fuerza máxima (N) la curva frente a a_w , tras el ensayo de punción de ingredientes en polvo de naranja a diferentes humedades relativas. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

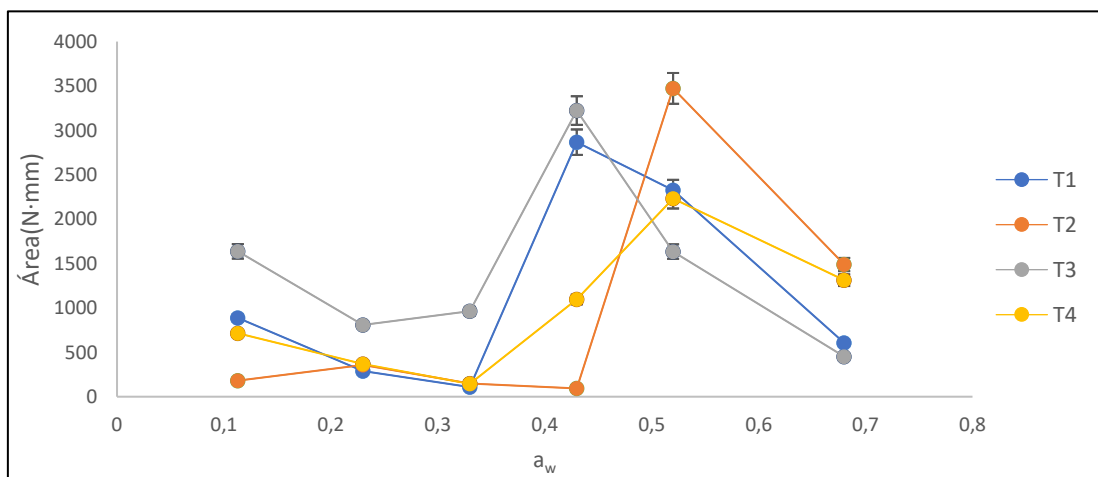


Figura 7b. Área bajo la curva (N·mm) frente a a_w , tras el ensayo de punción de ingredientes en polvo de naranja a diferentes humedades relativas. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

En la Figura 8, se puede analizar la evolución de la textura de una manera visual. Inicialmente se observa un polvo suelto y fino, conforme se fue humectando se generaron grumos, se disgregó y se compactó. Finalmente, adquirió una apariencia pegajosa y más apelmazada.



Figura 8. Fotografías de los ingredientes en polvo tras su almacenamiento en cámaras durante 3 meses. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

4.4. COLOR

En la tabla 8 se muestran los valores medios con sus respectivas desviaciones estándar de la coordenada L*, tono (h_{ab}*) y croma (C_{ab}*) de los ingredientes en polvo equilibrados a las diferentes humedades relativas.

Tabla 8. Coordenada L*, tono (h_{ab}*) y croma (C_{ab}*) en función de la actividad del agua. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

T1				T2		
Cámaras	L*	h _{ab} *	C _{ab} *	L*	h _{ab} *	C _{ab} *
0,1	82,39 ± 0,14 ^a	91,61 ± 0,08 ^a	20,90 ± 0,14 ^a	74,74 ± 0,04 ^a	84,82 ± 0,11 ^a	22,58 ± 0,06 ^a
0,2	81,09 ± 0,21 ^b	90,25 ± 0,12 ^b	22,07 ± 0,13 ^b	72,98 ± 0,24 ^b	83,71 ± 0,12 ^b	23,43 ± 0,17 ^b
0,3	77,03 ± 0,21 ^c	87,87 ± 0,13 ^c	25,06 ± 0,03 ^c	69,33 ± 0,17 ^c	81,61 ± 0,23 ^c	25,45 ± 0,06 ^c
0,4	61,71 ± 0,57 ^d	82,09 ± 0,48 ^d	26,33 ± 0,19 ^d	61,81 ± 0,56 ^d	78,44 ± 0,07 ^d	24,98 ± 0,41 ^d
0,5	39,83 ± 0,27 ^e	70,95 ± 0,72 ^e	20,54 ± 0,18 ^a	54,64 ± 0,76 ^e	74,46 ± 0,23 ^e	24,60 ± 0,22 ^e
0,6	34,73 ± 0,83 ^f	68,79 ± 1,25 ^f	18,56 ± 0,45 ^e	39,54 ± 0,71 ^f	66,27 ± 0,24 ^f	17,24 ± 0,15 ^e
T3				T4		
Cámaras	L*	h _{ab} *	C _{ab} *	L*	h _{ab} *	C _{ab} *
0,1	80,16 ± 0,05 ^a	90,64 ± 0,38 ^a	22,13 ± 0,06 ^a	81,18 ± 0,12 ^a	91,81 ± 0,12 ^a	20,00 ± 0,09 ^a
0,2	79,38 ± 0,14 ^b	89,73 ± 0,04 ^b	22,78 ± 0,03 ^b	79,43 ± 0,20 ^b	90,63 ± 0,04 ^b	21,09 ± 0,10 ^b
0,3	66,98 ± 0,67 ^c	83,99 ± 0,39 ^c	26,35 ± 0,40 ^c	75,66 ± 0,30 ^c	88,09 ± 0,31 ^c	23,37 ± 0,06 ^c
0,4	54,44 ± 0,67 ^d	77,98 ± 0,85 ^d	24,58 ± 0,52 ^d	68,36 ± 0,31 ^d	84,32 ± 0,39 ^d	24,15 ± 0,16 ^d
0,5	36,23 ± 0,41 ^e	68,13 ± 0,68 ^e	19,38 ± 0,32 ^e	53,98 ± 1,69 ^e	77,85 ± 0,13 ^e	22,79 ± 0,54 ^c
0,6	32,54 ± 0,41 ^f	66,84 ± 0,20 ^f	16,60 ± 0,66 ^f	35,53 ± 1,19 ^f	67,18 ± 0,43 ^f	14,77 ± 0,70 ^e

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95%.

En la coordenada L* conforme aumentó la a_w se produjo una disminución progresiva significativa (p<0,05) en los cuatro ingredientes en polvo, que se debió principalmente al oscurecimiento producido por el pardeamiento no enzimático. Respecto al tono h_{ab}*, se observó que a actividades del agua más bajas los valores se encontraron entre el inicio del segundo y el final del primer cuadrante en el diagrama cromático CIE L*a*b* (Fig. 9), por lo que las muestras fueron de color amarillo. Conforme aumentó el contenido en agua se produjo un viraje en el ángulo de tono hacia el primer cuadrante, virando a colores anaranjados. A a_w de 0,6 se encontraron tonalidades más pardas. Las variaciones tanto en la luminosidad como en el tono se produjeron más rápidamente comparadas con otros estudios donde los valores se mantienen más constantes, como en el caso del caqui (Alberca Ortiz, 2018). La composición de los ingredientes en polvo provocó que las reacciones de deterioro se desarrollaran a a_w inferiores. Las variaciones pueden observarse a su vez en la Figura 8. Finalmente, el croma (C_{ab}*) se mostró ascendente hasta a_w de 0,5 en las muestras T1 y T4, y hasta a_w 0,4 en las muestras T2 y T3, donde se apreció una disminución significativa (p<0,05). Los valores máximos se encontraron en las cámaras 0,3 y 0,4, esto indica que los colores fueron más puros a esas actividades del agua.

El tipo de tratamiento aplicado a cada ingrediente en polvo y su contenido en azúcares afectó directamente al color. En cuanto al contenido en azúcares en los diferentes tratamientos (Tabla. 4), la muestra T2 con menor cantidad en azúcares, tuvo menor pardeamiento no enzimático por lo que su luminosidad fue más alta y se produjo una menor evolución a tonos anaranjados. Las muestras T3 y T1, con contenido más alto en azúcares, presentaron mayor pardeamiento con

colores rojizos-pardos y luminosidades más bajas conforme se fueron humectando. Finalmente, en la muestra T4 con contenido en azúcares más bajo que T1 y T3, el tratamiento más prolongado a temperaturas más altas favoreció las reacciones de Maillard y la caramelización (Perez-Pirotto *et al.*, 2022).

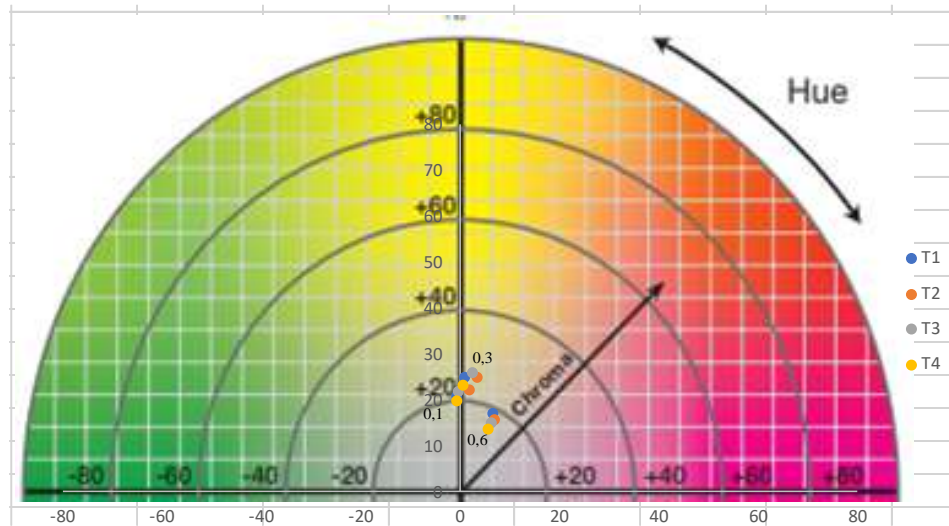


Figura 9. Representación gráfica de las coordenadas CIE L*a*b*, de las 4 muestras en polvo a a_w de 0,1, 0,3 y 0,6. T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

En la figura 10 se representa la diferencia de color de las muestras, calculada con respecto a la muestra inicial. Conforme aumentó la a_w las diferencias de color aumentaron de manera creciente, los valores se encontraron por encima de 1,5 por lo que son perceptibles. Se observa que a $a_w < 0,4$ las diferencias fueron menores, salvo en la muestra T3 en la que ligeramente fueron mayores, debido principalmente a que su movilidad molecular fue la más elevada (estado gomoso). A partir de a_w de 0,4, los cambios empezaron a ser notables, las diferencias de color se encontraron por encima de 10 con respecto a la muestra inicial. Esto se debe a que las reacciones de pardeamiento no enzimático suelen iniciarse a a_w de 0,2-0,3, y a partir de a_w 0,6 estas reacciones son considerables en el alimento (Belitz *et al.*, 2009).

En estado gomoso la velocidad de deterioro es mayor, lo que da lugar a la aparición de colores pardos en los alimentos (Moraga *et al.*, 2011). Esto explica porqué la muestra T3 mostró mayores diferencias de color con respecto a la muestra inicial, que el resto de muestras.

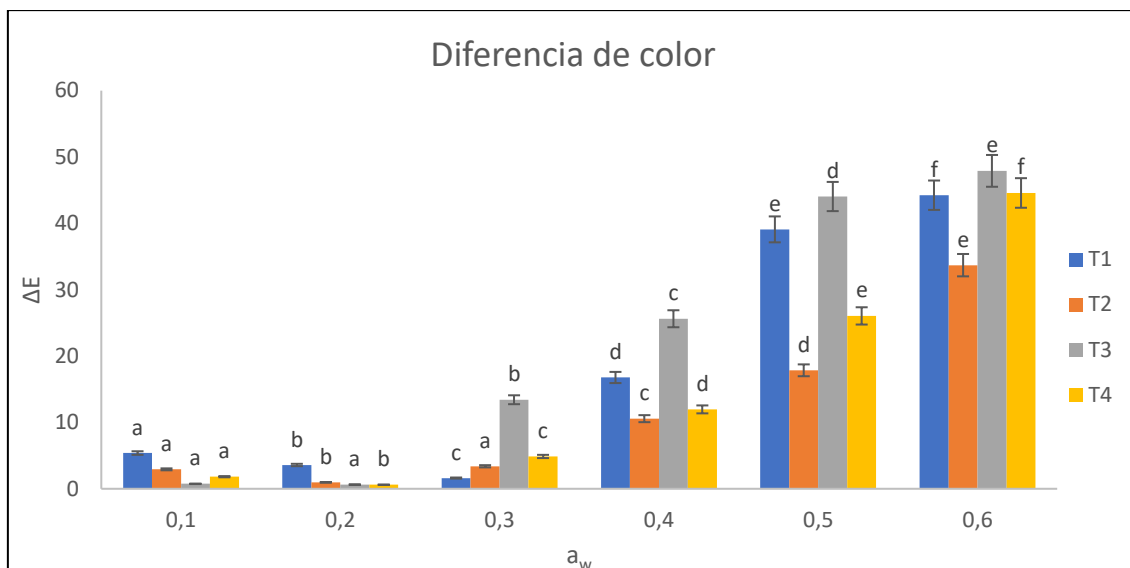


Figura 10. Diferencia de color (ΔE^*) calculada a las diferentes actividades del agua respecto a la muestra inicial. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

4.5. CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y FENOLES TOTALES

4.5.1. Capacidad antioxidante

En la Figura 11 y 12 se muestra la capacidad antioxidante de las muestras analizadas mediante los métodos DPPH y FRAP. En los resultados obtenidos para cada muestra se observó en general una bajada de la capacidad antioxidante conforme aumentó la humedad en las muestras. El descenso observado se debió a que, a mayor contenido en agua, hay mayor velocidad en las reacciones de deterioro, produciendo mayor degradación de los compuestos con capacidad antioxidante (Moraga *et al.*, 2012). Se observa un aumento significativo ($p < 0,05$) en actividades del agua 0,3-0,4. De acuerdo a estudios ya existentes en frutas como el pomelo y la baya (Fang & Bhandari, 2011; Moraga *et al.*, 2012), se puede deber a que a existe una mayor disponibilidad de agua libre, se produce la movilidad de los diferentes sustratos facilitando la extracción con respecto al resto de muestras almacenadas a diferente actividad del agua (Moraga *et al.*, 2012).

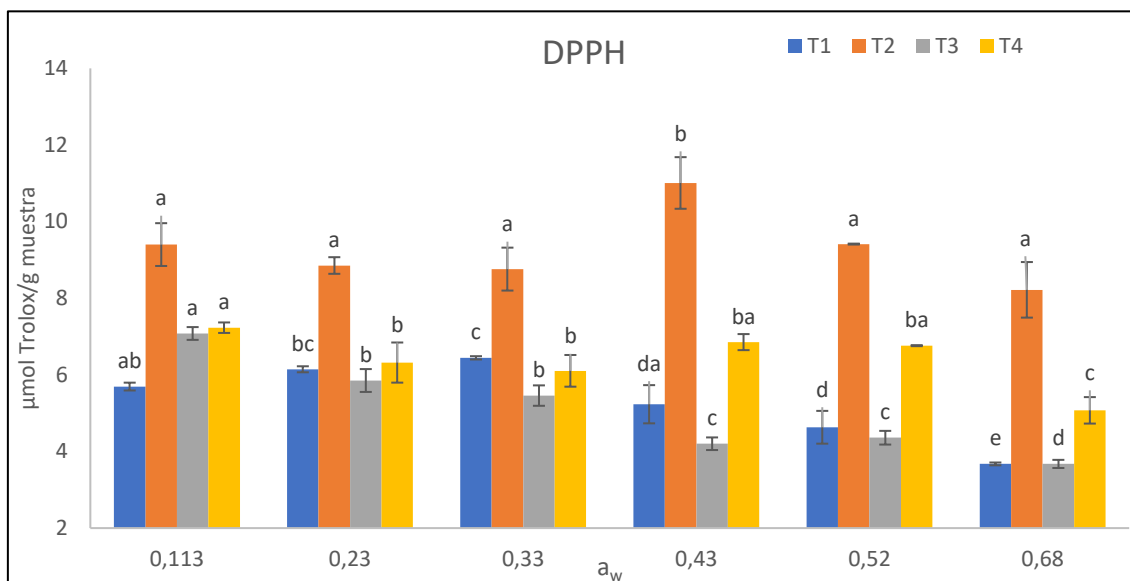


Figura 11. Actividad antioxidante, expresado en $\mu\text{mol Trolox/g}$ de sólidos secos, para el método DPPH. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

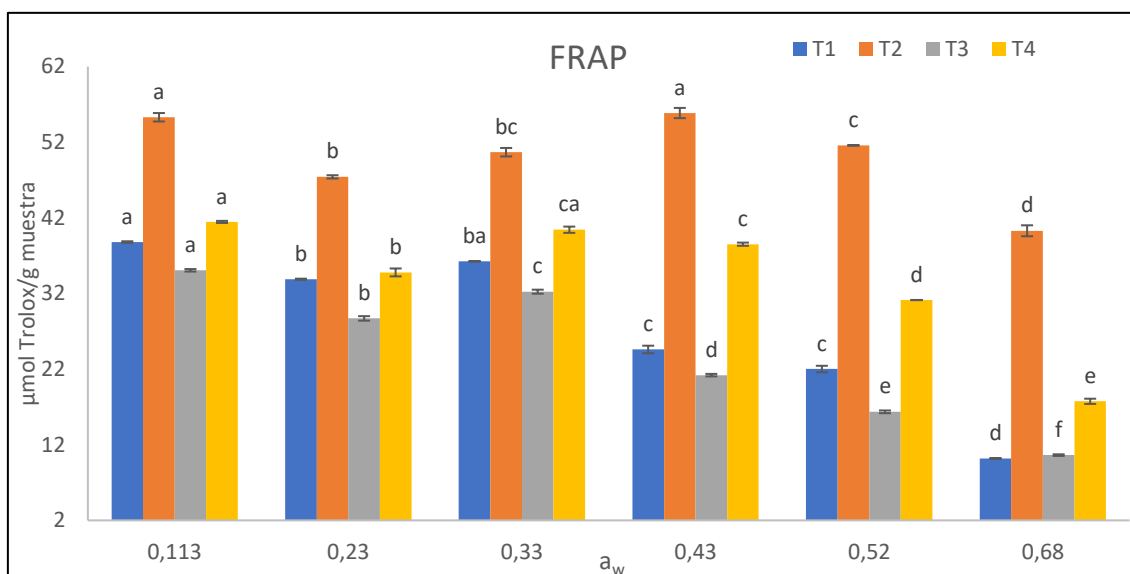


Figura 12. Actividad antioxidante, expresado en $\mu\text{mol Trolox/g}$ de sólidos secos, para el método FRAP. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

4.5.2. Contenido en fenoles totales

En la Figura 13 se muestra el contenido en compuestos fenólicos totales en las muestras, tras ser almacenadas durante 3 meses. En general, se observa una bajada en el contenido en fenoles totales conforme aumentó el contenido en agua, rompiéndose esta tendencia en las muestras T2 y T4, y apreciándose un aumento significativo ($p < 0,05$) de fenoles totales a actividades del agua 0,3-0,4 respectivamente. La justificación de este comportamiento sería la misma descrita en el apartado anterior.

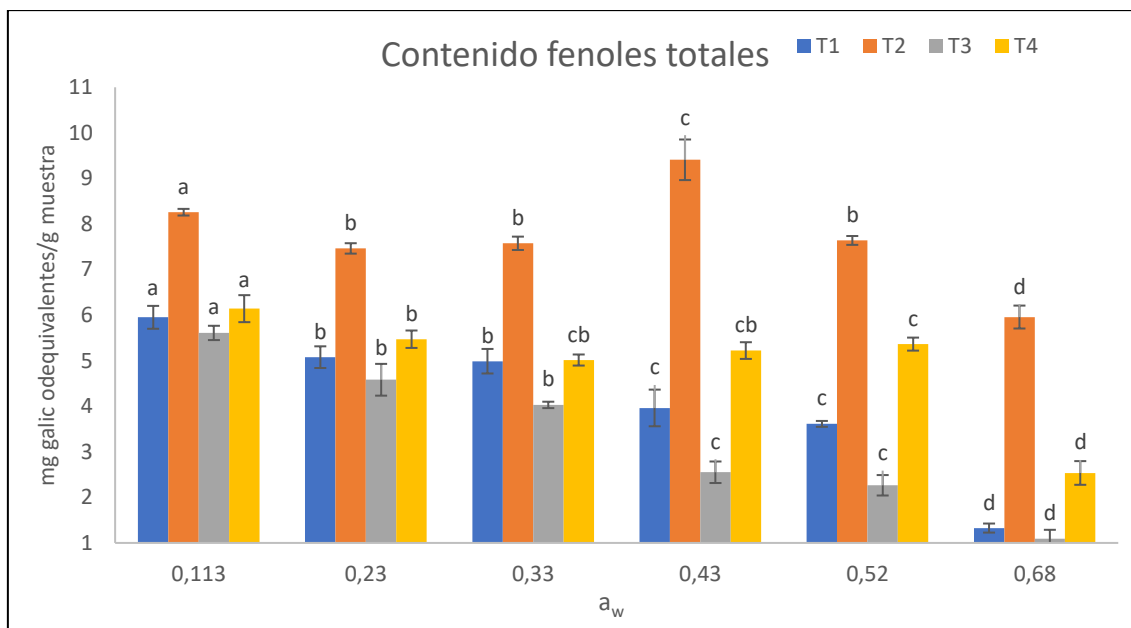


Figura 13. Contenido en fenoles totales, expresado en mg gálico/g de sólidos secos. Letras diferentes en la misma muestra indican diferencias estadísticamente significativas entre actividades del agua ($p < 0,05$). T1: tratamiento con agua caliente, T2: tratamiento con extrusión+agua caliente, T3: tratamiento con jet cooker y T4: tratamiento con jet cooker+agua caliente.

Tanto en la capacidad antioxidante como en el contenido en fenoles totales, la muestra T2 obtuvo los valores más altos, mientras que en la muestra T3 resultaron ser los más bajos. Esto se puede deber a que, en los tratamientos más agresivos térmicamente (la extrusión (T2) y jet cooker+agua caliente (T4)), se rompen las fibras y se liberan los componentes antioxidantes que no se pueden extraer cuando están unidos a la fibra. Además, las temperaturas más altas pueden dar como resultado la formación de compuestos de Maillard, como reductonas y melanoidinas (Perez-Pirotto *et al.*, 2022).

5-CONCLUSIÓN

Los resultados de este trabajo indican que los diferentes métodos de extracción influyen directamente en las propiedades y la estabilidad de los ingredientes en polvo obtenidos.

Los parámetros de estabilidad obtenidos confirman la problemática de este tipo de productos en polvo. Su alta superficie específica disponible para adsorber agua hace que sean muy higroscópicos, dando lugar a problemas de colapso y pérdida de compuestos bioactivos como consecuencia de su humectación.

Para evitar estos problemas de deterioro es necesario asegurar el estado vítreo del producto durante su almacenamiento. Sin embargo, los puntos críticos de humedad y actividad del agua que provocan el cambio de estado de los ingredientes obtenidos son muy bajos, siendo mayores en el producto obtenido por extrusión y agua caliente. En esta muestra, con mayor contenido en fibra, las reacciones de deterioro se ven reducidas, se mantienen en mejores condiciones sus características de color y textura, y la pérdida de compuestos bioactivos es menor.

Para aumentar la estabilidad de los ingredientes, especialmente los obtenidos por el resto de tecnologías de extracción estudiadas (agua caliente, jet cooker o combinación de ambas), sería recomendable su almacenamiento en refrigeración.

En general, los ingredientes en polvo obtenidos a partir de la cáscara de naranja son una posible

alternativa para crear valor añadido a la cadena productiva de cítricos. Sin embargo, se requiere mayor investigación para comprobar las posibles aplicaciones en la formulación de alimentos.

6-BIBLIOGRAFIA

- Abugri, D. A., Tiimob, B. J., Apalangya, V. A., Pritchett, G., & McElhenney, W. H. (2013). Bioactive and nutritive compounds in Sorghum bicolor (Guinea corn) red leaves and their health implication. *Food Chemistry*, 138(1), 718–723.
- Alberca Ortiz, R., (2018) Valorización del destrío postcosecha de caqui mediante el desarrollo de un producto de alto valor nutritivo. Valencia: Univesitat Politècnica de València.
- Alves de Castro, L. A., Lizi, J. M., das Chagas, E. G. L., de Carvalho, R. A., & Vanin, F. M. (2020). From orange juice by-product in the food industry to a functional ingredient: Application in the circular economy. *Foods*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/foods9050593>
- AOAC. (2000). Association of Official Analytical Chemists Method 934.06. Journal of AOAC International, Arlington, VA.
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). Food chemistry. In *Food Chemistry*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7>
- Benzie, I. F. F., & Strain, J. J. (1996). The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. In *ANALYTICAL BIOCHEMISTRY* (Vol. 239).
- Berk, Z. (2016). By-products of the citrus processing industry. In *Citrus Fruit Processing* (pp. 219–233). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803133-9.00010-2>
- Brunauer, S., Deming, L., Deming, E., & Teller, E. (1940). Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. In *Proc. Roy. Soc* (Vol. 69, Issue 1). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Campos, D. A., Gómez-García, R., Vilas-Boas, A. A., Madureira, A. R., & Pintado, M. M. (2020). Management of fruit industrial by-products a case study on circular economy approach. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25020320>
- Caurie, M. (1970). A practical approach to water sorption isotherms and the basis for the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods, *Journal of Food Science & Technology*, 6, 85-93.
- Champ, M., Langkilde, A.-M., Brouns, F., Kettlitz, B., & Collet, Y. L. B. (2003). Advances in dietary fibre characterisation. 1. Definition of dietary fibre, physiological relevance, health benefits and analytical aspects. *Nutrition Research Reviews*, 16(01), 71. <https://doi.org/10.1079/nrr200254>
- Chavan, P., Singh, A. K., & Kaur, G. (2018). Recent progress in the utilization of industrial waste and by-products of citrus fruits: A review. In *Journal of Food Process Engineering* (Vol. 41, Issue 8). Blackwell Publishing Inc. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12895>
- Chemat F, Vian MA, Cravotto G. (2012). Green extraction of natural products: concept and principles. *Int J Mol Sci.*;13(7):8615-27. doi: 10.3390/ijms13078615. Epub 2012 Jul 11. PMID: 22942724; PMCID: PMC3430255.

- Chiari, B. G., Trovatti, E., Pecoraro, É., Corrêa, M. A., Cicarelli, R. M. B., Ribeiro, S. J. L., & Isaac, V. L. B. (2014). Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. *Industrial Crops and Products*, 52, 389–393. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.011>
- De Moraes Crizel, T., Jablonski, A., de Oliveira Rios, A., Rech, R., & Hickmann Flôres, S. (2013). Dietary fiber from orange byproducts as a potential fat replacer. *LWT - Food Science and Technology*, 53(1), 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.02.002>
- Del Rio Osorio, L. L., Flórez-López, E., & Grande-Tovar, C. D. (2021). The potential of selected agri-food loss and waste to contribute to a circular economy: Applications in the food, cosmetic and pharmaceutical industries. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 2). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules26020515>
- Duthie, S. J., Duthie, G. G., Russell, W. R., Kyle, J. A. M., Macdiarmid, J. I., Rungapamestry, V., Stephen, S., Megias-Baeza, C., Kaniewska, J. J., Shaw, L., Milne, L., Bremner, D., Ross, K., Morrice, P., Pirie, L. P., Horgan, G., & Bestwick, C. S. (2018). Effect of increasing fruit and vegetable intake by dietary intervention on nutritional biomarkers and attitudes to dietary change: a randomised trial. *European Journal of Nutrition*, 57(5), 1855–1872. <https://doi.org/10.1007/s00394-017-1469-0>
- Economos, C., & Clayis, William. D. (1999). Nutritional and health benefits of citrus fruits. *FAO*.
- Escudero Álvarez González Sánchez, E. P., & Escudero, E. (2006). La fibra dietética Correspondencia. *Nutr. Hosp*, 61–72.
- Fang, Z., & Bhandari, B. (2011). Effect of spray drying and storage on the stability of bayberry polyphenols. *Food Chemistry*, 129, 1139–1147.
- FAO. (2016). Citrus fruit fresh and processed *Statistical bulletin* (2016).
- FAO. (2021). Citrus fruit fresh and processed *Statistical bulletin* (2020).
- Felker, F. C., Kenar, J. A., Byars, J. A., Singh, M., & Liu, S. X. (2018). Comparison of properties of raw pulse flours with those of jet-cooked, drum-dried flours. *LWT*, 96, 648–656. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.06.022>
- García-Castello, E. M., Mayor, L., Chorques, S., Argüelles, A., Vidal-Brotóns, D., & Gras, M. L. (2011). Reverse osmosis concentration of press liquid from orange juice solid wastes: Flux decline mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.005>
- Ghasemi, K., Ghasemi, Y., & Ali Ebrahimzadeh, M. (2009). Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of 13 citrus species peels and tissues. In *Pak. J. Pharm. Sci* (Vol. 22, Issue 3).
- Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 81A(1), 89.
- Gómez-Romero, M., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2010). Metabolite profiling and quantification of phenolic compounds in methanol extracts of tomato fruit. *Phytochemistry*, 71(16), 1848–1864. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.08.002>

- Gordon, M., & Taylor, J. S. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2(9), 493–500.
- Guerra Baños, E. C., Baños Dorantes, M. I., Luna-Jiménez, A. L., González-Cortés, N., & Jiménez-Vera, R. (2020). Caracterización de Harina de Naranja (*Citrus x sinensis*) para Uso Alimentario. *European Scientific Journal ESJ*, 16(6). <https://doi.org/10.19044/esj.2020.v16n6p12>
- Guimarães, R., Barros, L., Barreira, J. C. M., Sousa, M. J., Carvalho, A. M., & Ferreira, I. C. F. R. (2010). Targeting excessive free radicals with peels and juices of citrus fruits: Grapefruit, lemon, lime and orange. *Food and Chemical Toxicology*, 48(1), 99–106.
- Gülçin, I. (2012). Antioxidant activity of food constituents: An overview. In *Archives of Toxicology* (Vol. 86, Issue 3, pp. 345–391). <https://doi.org/10.1007/s00204-011-0774-2>
- Gutiérrez Barrutia, M. B., Curutchet, A., Arcia, P., & Cozzano, S. (2019). New functional ingredient from orange juice byproduct through a green extraction method. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(5). <https://doi.org/10.1111/jfpp.13934>
- Gutiérrez Mosquera, L. F., Arias Giraldo, S., Garzón Jiménez, D., Marcela López Velasco, D., & Osorio Alturo, A. (2014). Transición vítrea en alimentos: sistemas binarios agua-carbohidratos. *Revista Vector*, 21–28.
- Halliwell, B., Aeschbacht, R., Loligert, J., & Aruoma, O. I. (1995). The Characterization of Antioxidants. *Fd Chem. Toxk'*, 33(7), 601–617.
- Henderson S.M, (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agric. Eng.* 33: 29-32.
- Hernández-Carrión, M. (2014). Obtención de ingredientes funcionales para la formulación de alimentos enriquecidos con extractos vegetales. Influencia del tratamiento de conservación con algunos compuestos bioactivos. Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universitat Politècnica de València. 3-51pp.
- Huang, Y. L., & Ma, Y. S. (2016). The effect of extrusion processing on the physiochemical properties of extruded orange pomace. *Food Chemistry*, 192, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.039>
- John, I., Muthukumar, K., & Arunagiri, A. (2017). A review on the potential of citrus waste for D-Limonene, pectin, and bioethanol production. In *International Journal of Green Energy* (Vol. 14, Issue 7, pp. 599–612). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/15435075.2017.1307753>
- Jones, J. M. (2014). CODEX-aligned dietary fiber definitions help to bridge the “fiber gap.” *Nutrition Journal*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/1475-2891-13-34>
- Laca, R.L. (2003). The production of cultivated citrus northern Africa and the Iberian Peninsula to Europe
- Liu, S.-C., & Tsai, C.-W. (2012). Effects of Heating Time on the Antioxidative Capacities of Citrus Fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) By-products. In *Food Sci. Technol. Res* (Vol. 18, Issue 4).
- Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., & Cho, M. H. (2018). Citrus waste derived nutra-/pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 40, pp. 307–316). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.11.015>

- Manthey, J. A. (2004). Fractionation of orange peel phenols in ultrafiltered molasses and mass balance studies of their antioxidant levels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(25), 7586–7592. <https://doi.org/10.1021/jf049083j>
- Maphosa, Y., & Jideani, V. A. (2016). Dietary fiber extraction for human nutrition—A review. *Food Reviews International*, 32(1), 98–115. <https://doi.org/10.1080/87559129.2015.1057840>
- Martínez-Navarrete, N., Fito, P., Andrés, A., & Chiralt, A. (1998). Termodinámica y cinética de sistema alimento entorno. Valencia, España: Universitat Politècnica de valencia.
- Martín, D. A. (2018). Los compuestos fenólicos, un acercamiento a su biosíntesis, síntesis y actividad biológica. *Revista de Investigación Agraria y ambiental*, 9(1), 81–104. <https://doi.org/10.22490/21456453.1968>
- Martins, S., Mussatto, S. I., Martínez-Avila, G., Montañez-Saenz, J., Aguilar, C. N., & Teixeira, J. A. (2011). Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. In *Biotechnology Advances* (Vol. 29, Issue 3, pp. 365–373). <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.01.008>
- Mihai Costache, A. (2021). Propiedades tecnofuncionales del coproducto del zumo de naranja en polvo para su uso como ingrediente en la alimentación humana. Valencia: Universitat Politècnica de València.
- Moller, P., Vogel, U., Pedersen, A., Dragsted, L. O., Sandström, B., & Loft, S. (2003). No Effect of 600 Grams Fruit and Vegetables Per Day on Oxidative DNA Damage and Repair in Healthy Nonsmokers 1. <http://aacrjournals.org/cebpa/article-pdf/12/10/1016/1741741/ce1003001016.pdf>
- Moraga, G., Martínez-Navarrete, N., & Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: Influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62, 315–321.
- Moraga, G., Talens, P., Moraga, M. J., & Martínez-Navarrete, N. (2011). Implication of water activity and glass transition on the mechanical and optical properties of freeze-dried apple and banana slices. *Journal of Food Engineering*, 106(3), 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.05.009>
- Moraga Ballesteros, G.; Igual Ramo, M.; García Martínez, EM.; Mosquera, LH.; Martínez Navarrete, N. (2012). Effect of relative humidity and storage time on the bioactive compounds and functional properties of grapefruit powder. *Journal of Food Engineering*. 112(3):191-199. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2012.04.002.
- Mosquera, L. H., Moraga, G., Martínez, N., Chiralt, A., San, V. ", Mártir, V., & Valencia, ". (2010). Isotermas de sorción y transición vítrea de la pulpa de borjón (Borojoa patinoi Cuatr.).
- Mosquera, L. H., Moraga, G., & Martínez-Navarrete, N. (2012). Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International*, 47(2), 201–206.
- Muscat, A., de Olde, E. M., Ripoll-Bosch, R., van Zanten, H. H. E., Metze, T. A. P., Termeer, C. J. A. M., van Ittersum, M. K., & de Boer, I. J. M. (2021). Principles, drivers and

- opportunities of a circular bioeconomy. In *Nature Food* (Vol. 2, Issue 8, pp. 561–566). Springer Nature. <https://doi.org/10.1038/s43016-021-00340-7>
- Mutlu, C., Koç, A., & Erbaş, M. (2020). Some physical properties and adsorption isotherms of vacuum-dried honey powder with different carrier materials. *Lwt*, 134(August). <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110166>
- Muzquiz, M., Varela, A., Burbano, C., Cuadrado, C., Guillamón, E., & Pedrosa, M. M. (2012). Bioactive compounds in legumes: Pronutritive and antinutritive actions. implications for nutrition and health. In *Phytochemistry Reviews* (Vol. 11, Issues 2–3, pp. 227–244). <https://doi.org/10.1007/s11101-012-9233-9>
- Pérez-Jiménez, J., Arranz, S., Tabernero, M., Díaz- Rubio, M. E., Serrano, J., Goñi, I., & Saura-Calixto, F. (2008). Updated methodology to determine antioxidant capacity in plant foods, oils and beverages: Extraction, measurement and expression of results. *Food Research International*, 41(3), 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.12.004>
- Pérez-Nájera, V., Lugo-Cervantes, E., Gutiérrez-Lomelí, M., & Del-Toro-Sánchez, C. L. (2013). Extracción de compuestos fenólicos de la cáscara de lima (*Citrus limetta* Risso) y determinación de su actividad antioxidante. *BIOtecnia*, 15(3), 18.
- Perez-Pirotto, C., Cozzano, S., Hernando, I., & Arcia, P. (2022). Different green extraction technologies for soluble dietary fibre extraction from orange by-product. *International Journal of Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1111/ijfs.15756>
- Pulido, R., Bravo, L., & Saura-Calixto, F. (2000). Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(8), 3396–3402. <https://doi.org/10.1021/jf9913458>
- Quiles, A., Campbell, G. M., Struck, S., Rohm, H., & Hernando, I. (2018). Fiber from fruit pomace: A review of applications in cereal-based products. In *Food Reviews International* (Vol. 34, Issue 2, pp. 162–181). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/87559129.2016.1261299>
- Rafiq, S., Kaul, R., Sofi, S. A., Bashir, N., Nazir, F., & Ahmad Nayik, G. (2018). Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. In *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences* (Vol. 17, Issue 4, pp. 351–358). King Saud University.
- Rahul Mehra, Dr. Harish Kumar, Dr. Naveen Kumar, & Dr. Krishan Kumar. (2021). Potentials of Functional Food Bioactive Components in Human Health. In *Research Trends in Food Technology and Nutrition*. AkiNik Publications. <https://doi.org/10.22271/ed.book.1232>
- Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioproducts Processing*, 90(4), 606–614. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2012.06.002>
- Rivas, B., Torrado, A., Torre, P., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2008). Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7), 2380–2387. <https://doi.org/10.1021/jf073388r>
- Rojas-Argudo, C., Palou, L., Cano, A., Del Río, M.A., González-Mas, M.A., Bermejo, A., (2007). Efecto de la aplicación de rayos x a dosis moderadas sobre componentes bioactivos de mandarinas clemenules. *Rev. Iber. Tecnología Postcosecha* Vol 8(2):74-81.
- Romero-Lopez, M. R., Osorio-Diaz, P., Bello-Perez, L. A., Tovar, J., & Bernardino-Nicanor, A.

- (2011). Fiber concentrate from orange (*Citrus sinensis* L.) bagase: Characterization and application as bakery product ingredient. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(4), 2174–2186. <https://doi.org/10.3390/ijms12042174>
- Roussos, P. A. (2011). Phytochemicals and antioxidant capacity of orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck cv. Salustiana) juice produced under organic and integrated farming system in Greece. *Scientia Horticulturae*, 129(2), 253–258.
- Russo, C., Maugeri, A., Lombardo, G. E., Musumeci, L., Barreca, D., Rapisarda, A., Cirmi, S., & Navarra, M. (2021). The second life of citrus fruit waste: A valuable source of bioactive compounds. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 19). MDPI.
- Sapper, M., Martínez-Navarrete, N., & Camacho, M. M. (2015). Medida de las propiedades físicas de productos de fruta en polvo. Universitat Politècnica de València.
- Sarh, & Bancomext. (1993). La industria de la naranja en México.
- Schebor, C. C. (2000). Estudios sobre la transición vítrea y la estabilidad de biomateriales de la estabilidad de biomateriales de baja humedad a baja humedad. Universidad de Buenos Aires.
- Shah, B. R., Zhang, C., Li, Y., & Li, B. (2016). Bioaccessibility and antioxidant activity of curcumin after encapsulated by nano and Pickering emulsion based on chitosan-tripolyphosphate nanoparticles. *Food Research International*, 89, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.08.022>
- Sharma, K., Mahato, N., Cho, M. H., & Lee, Y. R. (2017). Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. In *Nutrition* (Vol. 34, pp. 29–46). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.09.006>
- Sindhi, V., Gupta, V., Sharma, K., Bhatnagar, S., Kumari, R., & Dhaka, N. (2013). Potential applications of antioxidants – A review. *Journal of Pharmacy Research*, 7(9), 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.jopr.2013.10.001>
- Talens Oliag, P. (2017). Evaluación del color y tolerancia de color en alimentos a través del espacio CIELAB. Universitat Politècnica de València.
- 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(5), 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2009.12.007>
- Valero Gaspar, T. (2007). La alimentación española: características nutricionales de principales alimentos de nuestra dieta (P. y A. Ministerio de Agricultura, Ed.; 2º edition).
- Van den Berg, C., & Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. *Water Activity: Influences on Food Quality*, 1–61.
- Yoo, J. H., Lee, H. B., Choi, S. W., Kim, Y. B., Sumathy, B., & Kim, E. K. (2011). Production of an antimicrobial compound by *Bacillus subtilis* LS 1-2 using a citrus-processing byproduct. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(6), 1400–1405.
- Zenil Lugo, N., Colinas León, Ma. T., Bautista Bañuelos, C., Vázquez Rojas, T. R., Lozoya Saldaña, H., & Martínez Damián, Ma. T. (2014). Total phenols and antioxidant capacity estimated with DPPH/ABTS assays in roses on preservative solutions. *In Rev. Mex. Cienc. Agríc* (Vol. 5).