



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***“FUNCIONES TERMODINÁMICAS DIFERENCIALES E  
INTEGRALES PARA ESTABLECER CONDICIONES DE  
ALMACENAMIENTO DE MICROCÁPSULAS DE ACEITE  
DE Pimienta dioica L. MERRIL”***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:  
ANDREA GUZMÁN MARTÍNEZ**

**DIRECTOR:  
DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO**

**TOLUCA, MÉXICO, FEBRERO 2019**



**OFICIO**

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN.....	11
1. ANTECEDENTES.....	14
1.1. PIMIENTA .....	14
1.1.1. Descripción botánica y taxonómica .....	14
1.1.2. Producción.....	16
1.1.3. Usos.....	17
1.2. ADITIVOS ALIMENTICIOS .....	18
1.3. MICROENCAPSULADO .....	20
1.3.1. Formación de emulsiones .....	23
1.3.2. Proceso de secado.....	25
1.3.3. Secado por aspersión .....	27
1.4. AGENTES ENCAPSULANTES .....	30
1.5. ESTABILIDAD DE AGENTES ENCAPSULANTES .....	32
1.5.1. Isotermas de adsorción .....	34
1.5.2. Actividad de agua .....	39
1.5.3. Termodinámica.....	40
JUSTIFICACIÓN.....	43
OBJETIVOS .....	44
HIPÓTESIS.....	45

---

---

2. METODOLOGÍA.....	47
2.1. MATERIALES PARA MICROENCAPSULACIÓN.....	47
2.2. METODOLOGÍA.....	47
2.2.1. Formulación de emulsiones de agua en las microcápsulas.....	47
2.2.2. Secado por aspersión.....	49
2.2.3. Isotermas de adsorción de agua en las microcápsulas.....	49
2.2.4. Propiedades termodinámicas de las microcápsulas.....	51
2.2.4.1 Propiedades termodinámicas diferenciales.....	52
2.2.4.2. Propiedades termodinámicas integrales.....	53
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	56
3.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN MICROCÁPSULAS.....	56
3.2. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DIFERENCIALES DE LAS MICROCÁPSULAS.....	60
3.3. PROPIEDADES TERODINÁMICAS INTEGRALES DE LAS MICROCÁPSULAS.....	65
CONCLUSIONES.....	70
REFERENCIAS.....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Producción de pimienta gorda en México en el periodo 2010-2017.	17
Figura 1.2	Morfología de diferentes tipos de microcápsulas.	22
Figura 1.3	Secador por aspersión.	29
Figura 1.4	Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción (Contenido de humedad vs actividad de agua).	37
Figura 3.1	Isothermas de adsorción de microcápsulas con la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% (a) Relación 2:1 (b) Relación 4:1.	58
Figura 3.2	Calores isostéricos de las microcápsulas en función del contenido de humedad (a) Relación 2:1, (b) Relación 4:1.	62
Figura 3.3	Entropía diferencial en función del contenido de humedad (a) Relación 2:1 (b) Relación 4:1 a 25°.	64
Figura 3.4	Energía libre de Gibbs de la mezcla GM17-MD66-PSL17 con relación: (a) 2:1 (b) 4:1.	66
Figura 3.5	Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25 °C.	67

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Superficie cultivada y producción de Pimienta dioica en México por año agrícola.	16
Tabla 1.2	Características y propiedades de biopolímeros.	33
Tabla 1.3	Modelos de isothermas de adsorción.	36
Tabla 2.1	Formulaciones de las emulsiones aceite en agua.	48
Tabla 2.2	Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.	50
Tabla 3.1	Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas con relación 2:1.	56
Tabla 3.2	Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas con relación 4:1.	57
Tabla 3.3	Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas con relación 4:1.	69

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue realizar un análisis termodinámico de microcápsulas de aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill obtenidas mediante secado por aspersión, para establecer condiciones de almacenamiento de estas.

Para asegurar que se obtendrían microcápsulas con propiedades funcionales deseadas es decir protegerlas de procesos deteriorativos y, al mismo tiempo, poder establecer condiciones de estabilidad para prolongar la vida de anaquel de las microcápsulas se emplearon tres tipos de biopolímeros como agentes encapsulantes o materiales de pared: goma de mezquite (GM), proteína de suero de leche (PSL) y maltodextrina DE-10 (MD). La goma de mezquite es un agente emulsionante y estabilizante; la proteína de suero de leche es un excelente emulsionante, y la maltodextrina es considerada como buen material para proteger lípidos contra la oxidación.

Una vez seleccionados los agentes encapsulantes se procedió a formular emulsiones del tipo aceite en agua (O/W), mezclas ternarias en las siguientes relaciones: GM17%-MD66%-PSL17% m/m y GM17%-MD17%-PSL66% m/m con una fracción de la fase volumétrica dispersa  $\phi_{O/W} = 0.10$  y con dos relaciones de material de pared a material encapsulado (2:1 y 4:1) a las que posteriormente se les adiciono la fase oleosa (aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill). Estas emulsiones se secaron por aspersión empleando un secador a nivel planta piloto con una temperatura de entrada de 170 °C, una temperatura de salida de 85 °C, una presión de atomización de 4 bar y un flujo de alimentación de 40 mL/min.

Una vez obtenidas las microcápsulas formadas, estas se colocaron en cajas Pretri dentro de un desecador con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a temperatura ambiente por un periodo de 3 semanas para reducir la humedad relativa de los polvos (~2%); posteriormente se determinaron experimentalmente isothermas de adsorción de humedad en las microcápsulas con temperaturas de 25, 35 y 45 °C

utilizando el método termogavimétrico de celdas de equilibrio. El proceso de adsorción se ajustó con la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) ya que se ha sugerido como el modelo más versátil para explicar el proceso de adsorción en los alimentos. El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio (E) fue menor del 5%. Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB ( $M_0$ ,  $C$ ,  $K$ ) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software Polymath versión 5.1.

Finalmente se llevó a cabo un análisis termodinámico de las microcápsulas GM17%-MD66%-PSL17% y GM17%-MD17%-PSL66% con las dos relaciones de material de pared a material encapsulado (2:1 y 4:1), determinando las propiedades termodinámicas (entalpía, entropía y energía libre) diferenciales e integrales a 25, 35 y 45 °C, con las que se analizaron los cambios que sufren estos sistemas microencapsulados en el proceso de adsorción.

Se determinó el punto o zona de estabilidad máxima (entropía integral), la cual se comparó con las condiciones correspondientes a los valores de humedad de monocapa obtenidos a través de la ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). Los valores obtenidos con esta ecuación difieren de los de entropía mínima.

Las condiciones de estabilidad máxima de las microcápsulas se obtuvieron a una  $a_w$  de 0.551, un contenido de humedad de 13.79 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C para GM17%-MD66%-PSL17%, y para el caso de las microcápsulas GM17%-MD17%-PSL66%, estas se deben almacenar a una  $a_w$  de 0.713, un contenido de humedad de 19.63 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C.

Se concluyó que los microencapsulados más estables fueron los formulados con la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% como agente encapsulante tanto para la relación de material de pared a material encapsulado de 2:1 como de 4:1 y debido a que la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% exhibió el valor de entropía integral más bajo que el arreglo GM17%-MD17%-PSL66% se puede considerar como un mejor material de pared.



## INTRODUCCIÓN

Los aditivos alimentarios son ingredientes que se adicionan con la finalidad de potencializar al aroma, color o sabor de estos. Se consideran como aditivos alimenticios a los saborizantes, colorantes, oleorresinas, aceites esenciales, entre otros; desafortunadamente estos materiales se degradan fácilmente al exponerlos a condiciones ambientales drásticas

Debido a las megatendencias de consumo globales, el uso de aditivos alimentarios es motivo de controversia, ya que algunos consumidores creen que todos son productos químicos, lo que les confiere la connotación de ser artificiales y, por lo tanto dañinos, tratándose especialmente de conservadores y colorantes. En realidad, sin ellos muchos alimentos no estarían disponibles a lo largo del año; otros no tendrían color, sabor o textura atractivos; a algunos les faltarían nutrimentos y otros más no soportarían el transporte de largas distancias; además, en muchos casos la falta de aditivos pondría en riesgo la inocuidad de los alimentos.

Los aceites esenciales son los responsables de impartir a las especias su aroma y sabor; estos aceites se obtienen por diferentes métodos de extracción para ser utilizados en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, entre otros usos. En la actualidad, uno de los aceites esenciales con mayor demanda en el mercado y una buena comercialización en nuestro país es el de pimienta gorda (*Pimenta dioica* L. Merrill) el cual contiene principalmente cineol, mirceno, sabineno y en mayor proporción eugenol.

Sin embargo, estos aceites al contener componentes volátiles son susceptibles a degradarse en presencia de factores ambientales como la humedad, luz, oxígeno; por lo que es importante protegerlos para ser usados como productos funcionales, mediante una membrana que disminuya el efecto de los procesos deteriorativos.

Una manera de proteger aditivos alimenticios es mediante la microencapsulación; la selección del método se determina en función del tamaño de partícula requerida, la sustancia

a encapsular, la aplicación del material, el agente encapsulante a utilizar y los costos de proceso. En particular la microencapsulación mediante secado por aspersión resulta una buena opción ya que permite obtener productos estables y funcionales con un menor costo que por otras técnicas de encapsulación; además se emplea ampliamente para la preparación de aditivos estables secos, aceites esenciales y sabores.

Una microcápsula consta de material activo recubierto por una membrana o material de pared de origen polimérico, entre los biopolímeros mayormente utilizados se encuentran las gomas vegetales, proteínas, almidones modificados y maltodextrinas. Sin embargo no todos los biopolímeros cuentan con las características necesarias para la obtención de productos funcionales, por lo que se sugiere llevar a cabo mezclas de ellos que permitan lograr con mayor facilidad la protección del material que se pretende encapsular, como se describe en el presente trabajo. Los agentes encapsulantes son seleccionados cuidadosamente tomando en cuenta las siguientes características: baja viscosidad a altas concentraciones, alta solubilidad, buenas propiedades emulsificantes, entre otras; para proteger al material activo durante el secado.

Otro aspecto importante de las microcápsulas es determinar las condiciones de almacenamiento y estabilidad más adecuadas que garanticen la vida del producto a largo plazo, para ello es necesario evaluar las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , y  $\Delta S$ ) que describen la estabilidad de las microcápsulas a partir del proceso de adsorción del agua.



# ANTECEDENTES

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 PIMIENTA

De las plantas aromáticas, la que más ha sobresalido por sus propiedades como saborizante y aromatizante, desde la antigüedad hasta nuestros días, ha sido la pimienta. La Pimienta Dioica es la variedad que más se produce en México. En el interior de la República se conoce con diversos nombres como: Pimienta gorda, Pimienta Jamaica, Malagueta, Pimentón, Pimiento de Tabasco; Du-tedan (l. cuicatleca, Oax.); Patalolote (Oax.); U´cum, U´cun, U´cum (l. totonaca, región El Tajín, Ver.); Xococóchitl (l. nahuatl) (ASERCA, 2001).

Esta variedad es nativa de Mesoamérica y ha sido cultivada ampliamente y naturalizada en varias partes del mundo. Se desarrolló en forma silvestre en las Antillas así como en varias partes del centro y sur de América: Cuba, Jamaica, sureste de México y se extiende desde Veracruz y Oaxaca a Chiapas, Guatemala, Belice, Honduras, Nicaragua y El Salvador (ASERCA, 2001).

La especia es un producto vegetal, aromático, fragante, de origen tropical que imparte a los alimentos un cierto sabor, aroma y estímulo picante. La pimienta gorda mexicana con nombre genérico *Pimenta dioica* (L.) Merril (syn: *P. officinalis* Lindl., *Myrtus pimenta* L., *M. dioica* L.) (Krishnamoorthy & Rema, 2004), se conoce como *Allspice* (todas las especies) por sus olores y sabores característicos a canela y clavo con un toque de nuez moscada (Pino & Borges, 1999).

#### 1.1.1 Descripción botánica y taxonómica

Es un árbol siempre verde poligamodioico perteneciente a la familia Myrtaceae (Krishnamoorthy & Rema, 2004). El árbol llega a medir hasta 25 metros de altura y tiene un diámetro de 40 centímetros; la corteza es lisa y muy olorosa, y se desprende en placas muy delgadas y alargadas de color café verdoso o amarillento (Monroy-Rivera, 2011). Su clasificación taxonómica es la siguiente:

- ◆ Reino: Plantae
- ◆ División: Magnoliophytina
- ◆ Clase: Magnoliopsida
- ◆ Subclase: Rosidae
- ◆ Orden: Myrtales
- ◆ Familia: Myrtaceae
- ◆ Subfamilia: Myrtoideae
- ◆ Género: Pimienta
- ◆ Especie: Pimienta dioica (L). Merrill

Las flores son estructuralmente hermafroditas, pero funcionalmente dioicas es decir pueden ser masculino o femenino, de color blanco, aromáticas, con un diámetro de 8–10 mm (Krishnamoorthy & Rema, 2004). Crecen en espigas axilares de 6 a 12 cm de largo, con las ramas cimosas (ASERCA, 2001). La parte que se utiliza como especie es el fruto que está compuesto por bayas negras redondeadas de 1 cm de diámetro aproximadamente. De color café a café rojizo es algo rugosa al tacto, debido a la presencia de abundantes glándulas oleosas protuberantes (Krishnamoorthy & Rema, 2004).

El árbol de la pimienta dioica (L.) Merrill se puede desarrollar en climas de tipo cálido húmedo con lluvias todo el año; cálidos húmedos y subhúmedos con lluvias en verano; requiere de una temperatura de 22 a 29 °C y precipitaciones que oscilan entre 1,000 y 2,500 milímetros anuales. Prospera sobre suelos arcillosos derivados de margas calcáreas, suelos negro rocoso, profundo, lateríticos con textura migajón-arcilloso, arbumíferos y gley (ASERCA, 2001). Registra el mejor desarrollo en altitudes de 0 a 300 metros sobre el nivel del mar; a mayores altitudes, la calidad de la pimienta disminuye, y se vuelve susceptible al ataque de la roya, cuyo agente causal es el hongo *Puccinia psidii* Winter (Monroy-Rivera, 2011).

### 1.1.2 Producción

Aproximadamente el 80% de toda la pimienta importada por los EE UU, procede del hemisferio occidental, principalmente del Caribe, América Central y México (Krishnamoorthy & Rema, 2004).

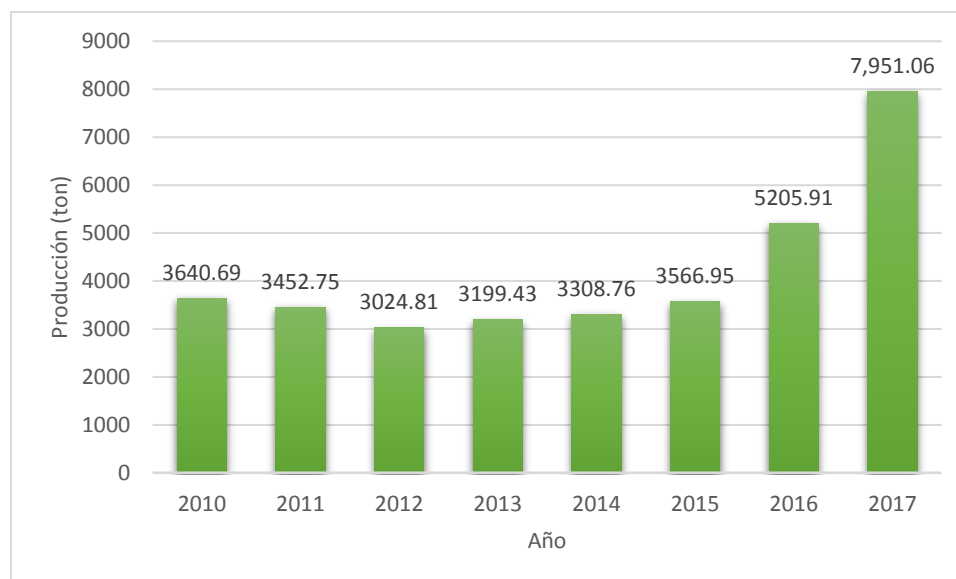
Los datos estadísticos muestran que el cultivo de esta especie se realiza en el país bajo la modalidad de riego y temporal. La cosecha se realiza tres o cuatro meses después de la floración sin embargo, si las condiciones ambientales no lo permiten este periodo de tiempo se puede alargar. El fruto se cosecha verde, justo antes de que se torne púrpura generalmente se realiza en los meses de agosto a octubre en los estados de Veracruz, Tabasco, Puebla y Chiapas.

En la Tabla 1.1 se describe la producción de Pimienta dioica por estado y por año agrícola en la República Mexicana. Por su participación en la producción de este cultivo destacan los estados de Veracruz con 6,013.60 toneladas y Puebla con 891.13 toneladas. Otros estados que participan con menor volumen son Tabasco, Chiapas, Oaxaca y Campeche.

*Tabla 1.1 Superficie cultivada y producción de Pimienta dioica en México por año agrícola.*

<b>Entidad Federativa</b>	<b>Superficie sembrada (ha)</b>	<b>Superficie cosechada (ha)</b>	<b>Producción (Ton)</b>	<b>Valor producción (miles de Pesos)</b>
Campeche	196.50	0.00	0.00	0.00
Chiapas	435.00	435.00	180.52	4,722.23
Oaxaca	15.00	15.00	6.05	187.67
Puebla	213.00	194.00	891.13	9,365.07
Tabasco	1,197.00	1,197.00	859.76	34,314.82
Veracruz	1,377.00	1,279.00	6,013.60	67,651.50
<b>Total</b>	<b>3,433.50</b>	<b>3,120.00</b>	<b>7,951.06</b>	<b>116,241.29</b>

Fuente: (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP), 2017)



**Figura 1.1.** Producción de pimienta gorda en México en el periodo 2010-2017.

Durante 2017 se sembraron un total de 3,433.5 hectáreas, 5.5% más respecto al ciclo agrícola anterior obteniendo 7,951.06 toneladas de producción nacional, lo que significa un incremento de 52.73% respecto de 2016.

### 1.1.3 Usos

Espicias enteras, especias molidas, aceite de bayas, aceite de hojas y oleorresina son los principales productos obtenidos del pimiento. En tiempos antiguos, los mayas usaban la pimienta dioica para embalsamar y preservar los cuerpos de sus líderes. La pimienta dioica tuvo popularidad a principios del siglo XX. Se informa que durante la Segunda Guerra Mundial, la escasez de la especia se produjo en Europa y su popularidad nunca fue recuperada (Tainter & Grenis, 1993). El uso principal de la pimienta es en la industria alimentaria (65– 70%); se utiliza una pequeña cantidad para uso doméstico (5-10%), para la producción de aceite de bayas de pimiento (20-25%), para extracción de oleorresina (1-2%) y en la industria farmacéutica y de perfumes (Krishnamoorthy & Rema, 2004).



La pimienta Jamaica contiene sus aceites tanto en las hojas como en la propia baya. Green y Espinosa (1988) reportaron que el contenido de aceite esencial varía de acuerdo a la procedencia del fruto, comportándose de la siguiente manera: Jamaica (4.1 - 5.3 %), Granada (3.7 - 4.4 %), Belice (2.5 - 4.0 %), Honduras (1.3 - 4.1 %) y México (1.4 - 2.9 %). (Cruz-Olivares *et al.*, 2006). Los principales componentes del aceite esencial de la *Pimenta dioica* L. Merrill, son el cineol, mirceno, sabineno, que le dan un sabor suave y el eugenol como componente mayoritario, el cual se ha encontrado hasta en un 54.3% (Rodríguez *et al.*, 1999).

El extracto de *Pimenta dioica* presenta un potente efecto analgésico y antipirético gracias a la presencia del compuesto químico eugenol que actúa inhibiendo la liberación de prostaglandinas (Benítez *et al.*, 1998). El Eugenol es un derivado fenólico conocido comúnmente como esencia de clavo, que también puede extraerse de la pimienta, hojas de laurel, canela, alcanfor y otros aceites. Es de consistencia líquida y aceitosa, de color amarillo claro, con aroma característico, poco soluble en agua y soluble en alcohol (González, 2002).

Los aceites esenciales son los que imparten a las especias su aroma particular y también se conocen como “aceites volátiles” (Hirasa & Takemasa, 2002). Estos aceites se obtienen por diferentes métodos de extracción, por ejemplo con disolventes orgánicos, arrastre con vapor, con fluidos supercríticos como CO<sub>2</sub> (Lindsay, 2010) o en la industria alimentaria donde la hidrodestilación es la técnica mayor utilizada.

## 1.2 ADITIVOS ALIMENTICIOS

Se entiende por aditivos, aquellas sustancias que se añaden a los alimentos y bebidas, con el objeto de proporcionar o intensificar aroma, color o sabor; prevenir cambios indeseables o modificar en general su aspecto físico. Queda prohibido su uso para ocultar defectos de calidad, encubrir alteraciones y adulteraciones en la materia prima o en el producto terminado, disimular materias primas no aptas para el consumo humano, ocultar técnicas y procesos defectuosos de elaboración, manipulación, almacenamiento y transporte, reemplazar ingredientes en los productos que induzcan a error o engaño sobre la verdadera

composición de los mismos, y alterar los resultados analíticos de los productos en que se agreguen (Secretaría de Gobernación SEGOB, 2014).

Para cumplir con las normas cada sustancia considerada como aditivo deberá desempeñar alguna función o impartir un atributo útil que justifique su uso, en México existen más de 3 000 aditivos permitidos en la industria alimentaria, todos ellos cumplen con alguna de las siguientes funciones:

- a) *Incrementar el valor nutritivo*: vitaminas, aminoácidos, minerales, pre y probióticos, sustitutos de grasa.
- b) *Conservar la frescura*: acidulantes, conservadores, antioxidantes, antiaglomerantes, secuestrantes.
- c) *Mejoran las propiedades sensoriales*: potenciadores de sabor, sal, azúcar, saborizantes, jarabes de glucosa y fructosa, polioles, colorantes, edulcorantes, espesantes, espumantes, gelificantes, emulsionantes.
- d) *Ayudan en la producción y procesamiento*: enzimas, almidones, polvos para hornear y acondicionadores de panificación.

Estos aditivos se comercializan y se aplican como polvos, soluciones dispersiones, emulsiones, pastas, microencapsulados y hasta nanoencapsulados (Badui, 2012); y se encuentran en los alimentos como resultado de una adición intencional durante las etapas producción, almacenamiento o envasado (Badui, 2013).

Los aditivos alimentarios se pueden clasificar en *sustancias que impiden alteraciones químicas biológicas* (antioxidantes y conservantes), *sustancias estabilizadoras de las características físicas* (emulsionantes, espesantes, gelificantes, antiespumantes, humectantes, antiglutinantes y reguladores de pH), *sustancias correctoras de las cualidades plásticas* (reguladores de la maduración y panificación) y *sustancias modificadoras de los caracteres organolépticos* (colorantes, potenciadores del sabor, edulcorantes y saborizantes) (Baranauskiene et al., 2007).

También pueden ser clasificados por su naturaleza química en (Badui, 2012):

1. *Naturales*: los que provienen de alimentos que se han consumido por siglos, son obtenidos de fuentes naturales y han mostrado ser inocuos.
2. *Sintéticos*: elaborados químicamente para asemejar a los que están presentes en los alimentos naturales.
3. *Artificiales*: desarrollados totalmente en el laboratorio mediante procesos químicos y de los cuales aún no se han identificado productos similares en la naturaleza.

Antes de ser aprobados, los sintéticos y artificiales pasan por ensayos de funcionalidad y toxicidad para definir su aplicación y su máxima concentración (Badui, 2012).

### 1.3 MICROENCAPSULADO

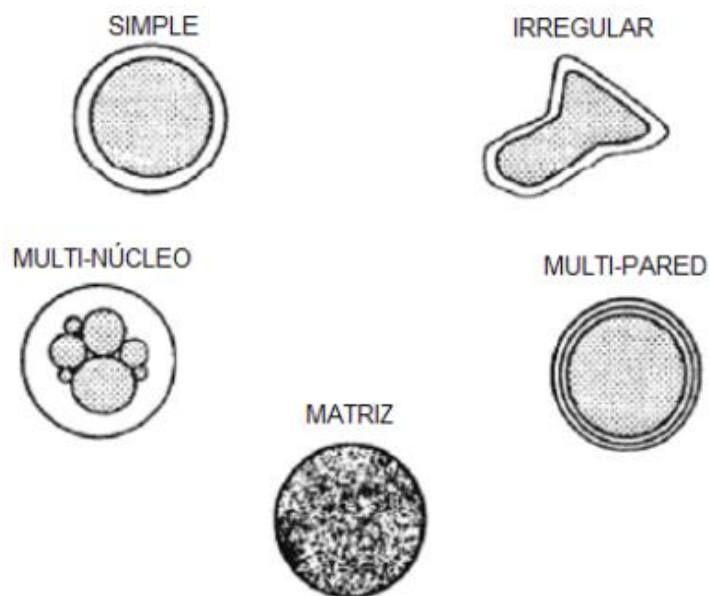
La microencapsulación puede ser definida como el revestimiento de pequeñas partículas de líquidos, sólidos o gases con una delgada capa protectora de material de barrera o pared, la cual inhibe la volatilización de compuestos aromáticos y protege al material encapsulado contra condiciones ambientales adversas, como lo son los efectos de la luz, humedad, oxígeno y el deterioro químico, contribuyendo a incrementar la vida de anaquel del producto y promoviendo la liberación controlada del encapsulado (Shahidi & Han, 1993).

La microencapsulación tiene numerosas aplicaciones en diversas áreas entre las que se encuentran las industrias farmacéutica, agrícola, médica y alimentaria, siendo útil en la encapsulación de aceites esenciales, colorantes, aromas, edulcorantes, entre otros. Algunas de las razones del uso de la microencapsulación son: brindar protección al producto del ambiente que lo rodea (temperatura, humedad, radiación ultravioleta y de productos peligrosos o tóxicos), disminuir la evaporación y el control de la velocidad de emisión del material del núcleo bajo condiciones deseadas, recubrir las propiedades no deseadas del componente activo (ocultar olor o sabor y propiedades químicas tales como pH o actividad catalítica) (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

En el caso de fármacos cuya liberación se lleve a cabo en el estómago o en el intestino, la microencapsulación permite una máxima absorción de los compuestos con un mínimo de reacciones adversas, además protege a los probióticos de los bacteriófagos y de los ambientes adversos, como la congelación y las soluciones gástricas, y facilita la manufacturación de productos fermentados debido a que proporciona condiciones más constantes (Martín *et al.*, 2009).

En la industria alimentaria, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para proteger los ingredientes alimentarios contra el deterioro, las pérdidas volátiles o la interacción prematura con otros ingredientes (Shu *et al.*, 2006). Se han encapsulado varios materiales en la industria alimentaria, incluidos aminoácidos, vitaminas, minerales, antioxidantes, colorantes, enzimas y edulcorantes (Shahidi & Han, 1993). La encapsulación se puede emplear para retener el aroma en un producto alimenticio durante el almacenamiento, proteger el sabor de las interacciones indeseables con los alimentos, minimizar las interacciones sabor-sabor, proteger contra las reacciones inducidas por la luz y / o la oxidación, aumenta la vida útil de los sabores y / o permite una liberación controlada (Reineccius, 1991; Tari & Singhal, 2002).

La mayoría de las microcápsulas son esferas con diámetros comprendidos entre unos micrómetros hasta algunos milímetros. Tanto el tamaño como la forma de las micropartículas dependen de los materiales y métodos utilizados para prepararlas. Dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del núcleo, la composición del material de pared (monómero y/o polímero) y la técnica de microencapsulación, se pueden obtener diferentes tipos de partículas: esferas simples cubiertas de una película uniforme, partículas de núcleo irregular, microcápsulas de pared múltiple, partículas de núcleos múltiples y microcápsulas de varios núcleos atrapados en una matriz continua del material de pared (Figura 1.1) (Gharsallaoui *et al.*, 2007).



**Figura 1.2.** Morfología de diferentes tipos de microcápsulas. (Gharsallaoui A. , Roudaut, Chambin, Voilley, & Saurel, 2007).

Existen diversos métodos para la producción de microcápsulas, en general, se pueden dividir en tres grupos (Souza & Oliveira, 2012; Madene *et al.*, 2006):

- a) *Procesos físicos*: secado por aspersión, extrusión, cristalización.
- b) *Procesos químicos*: polimerización interfacial e inclusión molecular.
- c) *Procesos fisicoquímicos*: coacervación simple o compleja (separación de la fase acuosa), evaporación de solvente en la emulsión (separación de la fase orgánica), solidificación de la emulsión.

La selección del método de encapsulación está en función del tamaño de partícula requerida y las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y la sustancia a encapsular, las aplicaciones para el material, de los mecanismos de liberación y costos (Ré, 1998). No obstante, la tecnología más utilizada a nivel industrial en la microencapsulación es el secado por aspersión debido a su simplicidad y a que es apropiado para materiales sensibles al calor, ya que el tiempo de exposición a temperaturas elevadas es muy corto (Martín *et al.*, 2009).

El proceso de microencapsulación comprende cuatro etapas: 1. Selección de agentes encapsulantes; 2. Formulación de emulsiones; 3. Secado por aspersión; 4. Estudio de estabilidad de las microcápsulas; sin embargo las dos etapas principales son: la emulsificación y el secado (Ré, 2006; Shaikh *et al.*, 2006).

### 1.3.1 Formación de emulsiones

Una emulsión es un sistema que contiene dos fases líquidas, de las cuales una es dispersada en forma de glóbulos en la otra. Consta de dos líquidos inmiscibles generalmente agua-aceite y el diámetro de las gotas por lo general excede los 0.1  $\mu\text{m}$  (Shinoda & Friberg, 1994; Dalglish, 2004). Estos sistemas se consideran heterogéneos ya que se constituyen de dos fases una fase denominada interna o dispersa (de naturaleza acuosa u oleosa) y otra conocida como fase externa o dispersante. Los sistemas de emulsiones, se conforman por el agente emulsionante (emulsificante) y el agente estabilizante (biopolímeros, proteínas o polisacáridos), dando lugar a la dispersión, humectamiento, hinchamiento y disolución de los biopolímeros (Chanamai & McClements, 2001).

A continuación se describen las características más importantes que determinan las propiedades de una emulsión (Walstra, 1987; McClements, 2015; Baranauskieneú *et al.*, 2007; Dalglish, 2004; Hill *et al.*, 1998):

- a) *Tipo de Emulsión.* Esta característica determina, con qué líquido puede diluirse una emulsión. El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante. Una emulsión aceite-en-agua (oil-in-water, O/W) consiste de gotas de aceite dispersas en una fase acuosa y una emulsión agua-en-aceite (water-in-oil, W/O) formada por gotas de agua dispersas en una fase oleosa.
  
- b) *Distribución de tamaño de las gotas.* Esta propiedad repercute de un modo importante en la estabilidad física de la emulsión, por lo tanto es importante controlar, predecir,

medir y reportar el tamaño de las gotas en la emulsión; con gotas más pequeñas ( $1\mu\text{m}$ ) se forman emulsiones estables. Si el tamaño de las gotas es igual, la emulsión se considera monodispersa, si presenta rangos diferentes de tamaño esta es polidispersa.

- c) *Fracción volumétrica de la fase dispersa ( $\phi$ ):* La concentración de las gotas en la emulsión se describe por la fracción volumétrica de la fase dispersa ( $\phi$ ) que equivale al volumen de las gotas ( $V_D$ ) entre el volumen total de la emulsión ( $V_E$ ), ( $\phi=V_D / V_E$ ), esta propiedad es importante debido a que la concentración de las gotas influye en la apariencia, textura, sabor, estabilidad y costos de las emulsiones base de los productos alimenticios. En la mayor parte de los alimentos,  $\phi$  oscila entre 0.01 y 0.4, en la mayonesa, es de 0.8, que es un valor superior al máximo para el empaquetamiento de esferas rígidas, aproximadamente 0.7; esto significa que las gotas de aceite tienden a estar algo distorsionadas.
- d) *Tensión superficial:* Dos líquidos inmiscibles no se mezclan porque hay una repulsión entre ellos por la existencia de una tensión interfacial, la composición y grosor de la película superficial en torno a las gotas determina la tensión superficial. La interfase de la gota consiste en una región estrecha que rodea cada gota emulsificada y contiene una mezcla de aceite, agua y emulsificante. La región interfacial solo es significativa si representa una fracción del volumen total de la emulsión cuando el tamaño de la gota es menor a  $1\mu\text{m}$ . La composición y estructura de la región interfacial está determinada por el tipo y la concentración de la especie de superficie activa presentes, así como de la presencia de agentes espesantes, de esta manera la reología del área interfacial influye en la estabilidad de la emulsión en cuanto a la separación gravitacional, la coalescencia y la floculación, además de determinar la velocidad a la cual las moléculas salen o entran de las gotas.
- e) *Composición de la fase continúa.* Está propiedad determina las relaciones entre el disolvente y el tensoactivo y por lo tanto las interacciones coloidales presentes.

Un emulsificante es una molécula anfifílica que tiene un grupo hidrofílico, el cual posee alta afinidad por el agua y un grupo lipofílico que tiene alta afinidad por el aceite y determinan las características de un emulsificante, el cual tiene propiedades funcionales que son determinadas por su estructura química. Los emulsificantes son moléculas con superficie activa que absorben hacia la superficie de gotas formadas durante la homogeneización, formando una membrana protectora que evita que las gotas que vienen acercándose se aglomeren (Hasenhuettl & Hartel, 2008; McClements, 2015). La selección del emulsificante se basa de acuerdo a su costo, calidad, tiempo de vida, compatibilidad con otros ingredientes, propiedades fisicoquímicas del producto final, facilidad de manejo y distribución (Kim & Morr, 1996; Bayram *et al.*, 2005).

La homogeneización es el proceso para convertir dos líquidos inmiscibles en una emulsión o para reducir el tamaño de las gotas en una emulsión existente. Este proceso involucra la violenta disrupción de las gotas y el movimiento rápido de las moléculas de superficie activa del líquido hacia la región interfacial ya que se trata de un proceso altamente dinámico. A nivel industrial usualmente se utilizan dispositivos (homogeneizadores) que someten a los líquidos a una intensa agitación mecánica. (Hill *et al.*, 1998; McClements, 2015).

### **1.3.2 Proceso de secado**

La operación de secado o deshidratación puede considerarse como la evaporación de un líquido volátil (normalmente agua), de un sólido en presencia de un gas no condensable (generalmente aire) (Martínez de la Cuesta & Rus, 2004). El secado es una técnica de conservación de alimentos que se basa en la remoción de agua bajo condiciones controladas de un alimento sólido a niveles en los que el crecimiento microbiano es inhibido o la posibilidad de una reacción química adversa es minimizada (McCabe *et al.*, 2007). La remoción de agua reduce el contenido de humedad y la actividad de agua, por lo que afecta la fluidez y la pegajosidad e incrementa la estabilidad de almacenamiento debida al efecto de la temperatura de transición vítrea y el comportamiento de cristalización del producto deshidratado (Souza & Oliveira, 2012).



El proceso de secado consiste en la transferencia de calor y masa de manera simultánea, esto ocasiona cambios en la estructura, composición física y química de la sustancia, que dependen de los mecanismos de transporte aplicados. Por consiguiente el método de secado y las condiciones aplicadas se relaciona directamente con la microestructura y morfología de los alimentos, así como la calidad final del producto (Oikonomopoulou et al., 2011). Como proceso de conservación, el secado se usa debido a la necesidad de proveer mejores propiedades físicas del material para un fácil manejo o para disminuir su peso y por lo tanto reducir los costos de transporte (Smith, 2011; Casp & Abril, 2003).

Secar un producto respecto al manejo del material en su estado original tiene ventajas como:

- ◆ Aumentar el tiempo de vida del producto.
- ◆ Facilitar el manejo del producto.
- ◆ Reducir el espacio de almacenamiento.
- ◆ Disminuir el peso.
- ◆ Reducir los costos de almacenamiento y transporte.

Entre los diferentes tipos de secado que existen, el secado por aspersión es uno de los procesos comerciales ampliamente usados para la producción de aditivos alimenticios microencapsulados (saborizantes, colorantes, aceites, etc.) (Smith, 2011). Otro de los métodos utilizados para el procesamiento en la industria de los alimentos, es la liofilización, considerada una de las técnicas más avanzadas para secar productos de alto valor sensibles al calor, ya que previene el apelmazamiento y produce materiales con alta porosidad, calidad nutricional inigualable, mejor sabor y aroma, mayor retención de color y sabor, y mejores propiedades de rehidratación. Éste método se lleva a cabo en dos etapas: la primera consiste en congelar el producto y la segunda en remover el hielo mediante sublimación; debido a que el método incluye el procesamiento a temperaturas bajas, sus productos se consideran mejores que los obtenidos bajo técnicas convencionales, además, la deshidratación casi completa, minimiza las reacciones de deterioro como el oscurecimiento no enzimático, la desnaturalización de proteínas y las reacciones enzimáticas que causan la degradación

química del producto. Durante la liofilización, la sublimación genera cambios significativos en la forma y el volumen de los productos alimenticios, la estructura es altamente afectada por el tamaño de los cristales de hielo formados durante la etapa de congelación dependiendo de la velocidad y la temperatura de congelamiento, además, dependiendo de las condiciones del proceso, los cristales de hielo que subliman crean poros o espacios de características variables (Oikonomopoulou *et al.*, 2011).

### 1.3.3 Secado por aspersión

El secado por aspersión es una operación de proceso continuo que involucra diferentes etapas: atomización, mezclado de rocío y aire, evaporación, separación de productos (Reineccius, 2004), y transforma un fluido (solución, dispersión o pasta) en un material sólido, atomizándolo en forma de gotas minúsculas en un medio de secado caliente, dando como producto un polvo o pequeñas esferas (Rodríguez-Huezo *et al.*, 2006).

Los sólidos que se secan pueden presentar diferentes formas, escamas, gránulos, cristales, polvos, hojas o laminas continuas y poseen propiedades diferentes. La distribución del tamaño de partícula obtenido por este método en general es menor a 100  $\mu\text{m}$ , lo cual depende de las condiciones del proceso. El líquido que ha de vaporizarse puede estar sobre la superficie del sólido, completamente en el interior del sólido como en el caso de la eliminación del disolvente de una lámina de un polímero, parte en el exterior y parte en el interior (McCabe *et al.*, 2007).

Al disminuir el contenido de agua, el secado por aspersión se utiliza para garantizar la estabilidad microbiológica de los productos, evitar la degradación biológica, y obtener un producto con características específicas, como la solubilidad instantánea (Gharsallaoui *et al.*, 2007).

El secado por aspersión ofrece algunas ventajas como (Hecht & King, 2000; Kwapinska & Zbicinski, 2005; Madene *et al.*, 2006; Treybal, 1997):

- ◆ Secado extremadamente rápido para los productos sensibles al calor.

- ◆ Tamaño y densidad de la partícula controlados dentro de ciertos límites
- ◆ Costos relativamente bajos de operación.
- ◆ Una excelente retención de volátiles.
- ◆ Excelente estabilidad del producto terminado.
- ◆ Capacidad de operar de forma continua.
- ◆ Produce un polvo muy fino, generalmente en el intervalo de 10 a 100  $\mu\text{m}$  de diámetro.
- ◆ El proceso es flexible, adaptable y produce partículas de excelente calidad.
- ◆ Permite formar matrices con diferentes materiales de barrera por microencapsulación.

En la operación de secado por aspersión intervienen cinco elementos esenciales: calentador de aire, cámara de secado, sistema para dispersar el material que se va a secar, sistema de recolección de partículas secas y soplantes para mover el aire a través del sistema (Mujumdar, 2004).

En la figura 1.3 se muestra un esquema de un secador por aspersión. El líquido que se va a secar se atomiza y se introduce en una cámara grande de secado, en donde las gotas se dispersan en una corriente de aire caliente. Las partículas del líquido se evaporan rápidamente y se secan antes de que puedan llegar a las paredes del secador; el polvo seco que se obtiene cae al fondo cónico de la cámara y luego es extraído mediante una corriente de aire hasta un colector de polvos. La parte principal del gas saliente también se lleva al colector de polvos, como se muestra antes de ser descargado (Treybal, 1997).

Los secadores por aspersión se utilizan para gran variedad de productos, que incluyen materiales tan diversos como sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, productos farmacéuticos, alimenticios como leche, huevos, café soluble, lo mismo que jabón y productos detergentes (Treybal, 1997). El secado por aspersión también puede ser utilizado como un método de encapsulación, a fin de proteger de la degradación, controlar la liberación del material ocluido o para separar un componente reactivo dentro de la formulación.

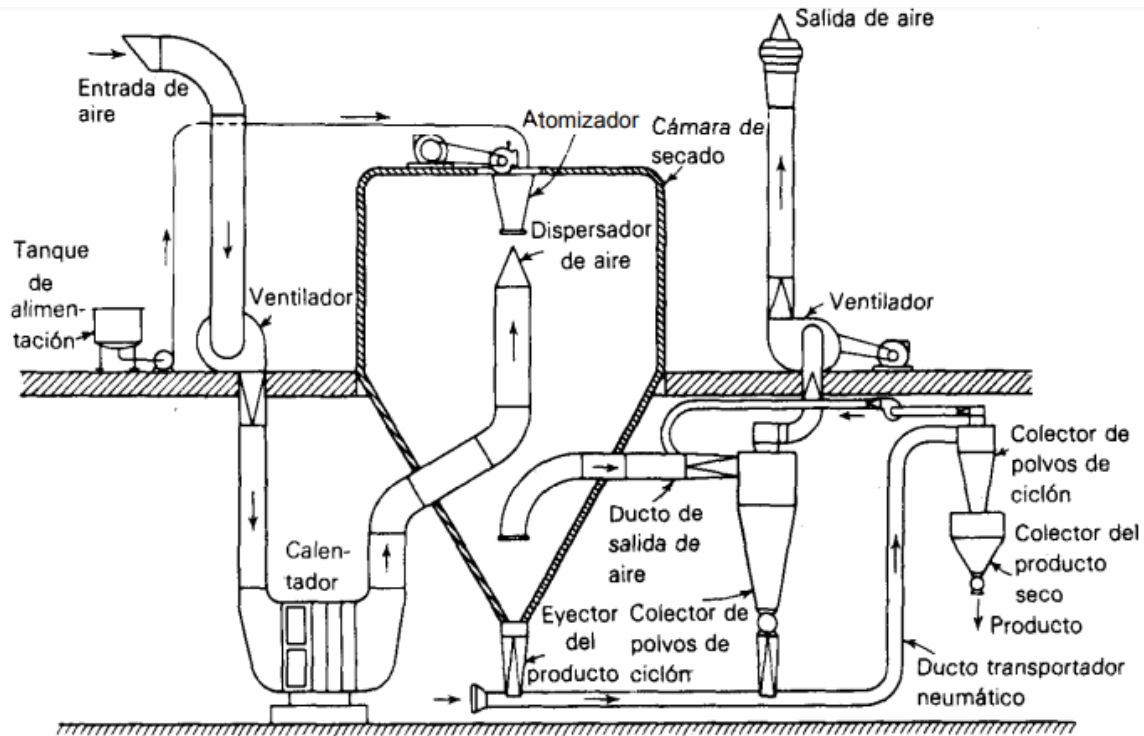


Figura 1.3 Secador por aspersión. (Treybal, 1997)

El material a encapsular se dispersa en un acarreador coloidal (gelatina, almidón modificado, dextrinas o maltodextrinas, gomas arábica) y se adiciona un emulsificante, posteriormente la mezcla se homogeneiza para formar una emulsión aceite en agua, la cual se alimenta al atomizador. Dentro del secador, se evapora la fase acuosa, encapsulando el ingrediente activo dentro de un hidrocoloide o en una película proteínica (Bangs & Reineccius, 1990; Onwulata & Holsinger, 1995; Ré, 2008).

En general, las microcápsulas producidas por secado por aspersión son del tipo matriz, es decir que es una capsula que contiene material activo cubierto por una membrana, al contenido interior se le denomina núcleo, fase interna, relleno o agente activo y a la capa exterior, se le llama material portador, coraza, capa, red, matriz o agente encapsulante, la cual puede variar en su espesor o en el número de capas y generalmente no reacciona con el material a encapsular (Ré, 1998; Ré, 2008).

Dentro de la operación unitaria del secado por aspersión, la elección del agente encapsulante es fundamental, debido a que el material influirá en la estabilidad de la disolución y/o emulsión antes del secado, fluidez, estabilidad mecánica y la vida de anaquel después del secado. Los saborizantes son añadidos a los alimentos de ahí que, un requisito fundamental es que el material de pared debe ser comestible y no tóxico, éste puede seleccionarse de una gran variedad de polímeros sintéticos o naturales (biopolímeros), dependiendo del agente activo a encapsularse y las características deseadas en las microcápsulas finales (Desai & Park, 2005).

#### **1.4 AGENTES ENCAPSULANTES**

Los agentes encapsulantes, materiales de barrera o de pared, juegan un papel importante dentro del proceso de encapsulación, estos materiales de barrera deben ser seleccionados cuidadosamente, tomando en cuenta la naturaleza química de activo, el proceso de encapsulación y el uso que tendrá el producto final; ya que la eficacia de encapsulación depende en gran parte del agente encapsulante. Generalmente son biopolímeros, los cuales están constituidos por macromoléculas que pueden contener nutrientes especiales para consumo humano por sus propiedades funcionales, están diseñados para proteger el material activo de factores que pueden provocar su deterioro, para prevenir una interacción prematura entre el material activo y otros ingredientes, para limitar las pérdidas volátiles y también la liberación controlada o sostenida en las condiciones deseadas (Shahidi & Han, 1993; Kwapinska & Zbicinski, 2005; Vaidya *et al.*, 2006).

Uno de los requisitos fundamentales de los agentes encapsulantes es que el material de pared tenga buenas propiedades reológicas a altas concentraciones de sólidos, sea de fácil manipulación durante el proceso de encapsulación, posea la capacidad de estabilizar, dispersar o emulsificar el material activo comestible, no sea tóxico, este libre de olores fuertes y tenga influencia en la estabilidad de la emulsión antes de secar, influya en el tamaño de partícula, en las propiedades de flujo y mecánicas, para que el proceso de secado sea más

rápido y la vida útil del material deshidratado se incrementa (Ré, 1998; Beristain *et al.*, 1999; Pedroza-Islas *et al.*, 1999).

La variedad de materiales que pueden emplearse para la microencapsulación se ha ampliado gradualmente en la medida en que surgen nuevos biomateriales y se perfilan nuevas aplicaciones de esta técnica. De modo general, los materiales capaces de constituirse en micropartículas se clasifican en tres categorías: 1) *grasas*, 2) *proteínas* y 3) *polímeros*. Debido a su gran versatilidad, la familia de los polímeros es la más utilizada en la microencapsulación de sustancias. Dentro de ella se encuentran polímeros naturales, semisintéticos y sintéticos (Reineccius, 1991).

En esta amplia variedad de materiales se encuentran las gomas (agar, alginato de sodio, carragenina, arábica, mezquite), carbohidratos (almidón y derivados, dextranos, ciclodextrinas, carboximetilcelulosa, jarabes de maíz, sacarosa), celulosas (etilcelulosa, metilcelulosa, acetilcelulosa, carboximetil celulosa, nitrocelulosa), lípidos (ceras, parafinas, diglicéridos, aceites, grasas, monoglicéridos, cera de abejas), proteínas (gluten, caseína, albumina, suero de leche, zeína) (Estevinho *et al.*, 2013; Krishnan *et al.*, 2005; Madene *et al.*, 2006; Gharsallaoui *et al.*, 2007):

- a) *Gomas*: Son agentes espesantes, blandos e insípidos, con baja viscosidad, con características emulsificantes y proporcionan una excelente protección a componentes volátiles.
- b) *Carbohidratos*: Son materiales con baja viscosidad, alto contenido de sólidos y excelente solubilidad.
- c) *Celulosa*: Gomopolímero de alto peso molecular, lineal e insoluble, de unidades  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos. Compuesto orgánico más abundante en la Tierra, componente mayoritario de las paredes celulares de las plantas.

- d) *Lípidos*: Constituyen un grupo diverso de compuestos, generalmente solubles en disolventes orgánicos pero con escasa solubilidad en agua.
  
- e) *Proteínas*: Poseen propiedades funcionales para estabilizar una emulsión, son buenos emulsificantes y agentes formadores de películas.

Los materiales más utilizados para la microencapsulación en la industria alimentaria son los materiales del tipo skin-forming (por ejemplo, maltodextrina, proteínas de suero de leche). Además, debido a sus buenas propiedades de emulsificación y su capacidad para crear una película impermeable fuerte alrededor de las gotas para microencapsulación de aromas, se utiliza goma arábica (Soottitawat *et al.*, 2003; Wandrey *et al.*, 2010).

Un material acarreador no puede proporcionar una buena protección, por lo que generalmente se usa una mezcla de ellos. Una mezcla de maltodextrina y goma arábica puede crear una buena protección después del secado por aspersión (Frascareli *et al.*, 2012; Janiszewska & Witrowa, 2009).

Algunas de las características y propiedades de los biopolímeros empleados en este trabajo se describen en la Tabla 1.2.

Algunos otros materiales para la encapsulación son los aceites hidrogenados, como el aceite de girasol, de palma, de algodón y de soya, los cuales son excelentes formadores de películas capaces de cubrir las partículas individuales, proporcionando una encapsulación uniforme (Estevinho *et al.*, 2013).

## 1.5 ESTABILIDAD DE AGENTES ENCAPSULANTES

Los biopolímeros para ser considerados como potenciales agentes encapsulantes en sistemas dispersos (emulsiones, microcápsulas, películas, geles) deben de poseer propiedades térmicas eficientes, alta solubilidad, baja viscosidad a altas concentraciones, alta tensión interfacial y

**Tabla 1.2** Características y propiedades de biopolímeros.

<b>Biopolímero</b>	<b>Características y propiedades</b>
Proteína de suero de leche	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Soluble en pH bajo</li><li>○ Apropriada para productos acidificados.</li><li>○ Posee una buena capacidad de gelatinización sin calor.</li><li>○ Aumenta la viscosidad</li><li>○ Útil para llegar a una buena estabilización de moléculas de grasa solubles y en productos congelados.</li></ul>
Goma de mezquite	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Material heterogéneo que tiene afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas.</li><li>○ Alta solubilidad en agua.</li><li>○ Viscosidad relativamente baja.</li><li>○ Estabilizador de aromas en las emulsiones de aceite en agua.</li><li>○ Posee tensoactividad.</li></ul>
Maltodextrina	<ul style="list-style-type: none"><li>○ Producto de la hidrólisis del almidón.</li><li>○ Insípida.</li><li>○ Bajo poder de emulsificación</li><li>○ Excelente al contribuir al cuerpo o volumen de sistemas alimenticios.</li><li>○ Se dispersa fácil y rápidamente en agua.</li><li>○ Reduce los problemas de adherencia y aglomeración durante el almacenamiento.</li></ul>

Fuente: (Fennema *et al.*, 2010; Montenegro *et al.*, 2012)

tener la capacidad de formar membranas biopoliméricas lo suficientemente robustas para retardar mecanismos de desestabilización y de degradación de los materiales a encapsular (Pérez-Alonso *et al.*, 2003). En la tabla 1.2 se describen algunas de las características y propiedades de los biopolímeros empleados en este trabajo como agentes emulsificantes y encapsulantes.



La goma arábica en emulsiones aceite en agua (o/w) es el agente estabilizante más efectivo al reducir la tensión interfacial entre el aceite y el agua, además de facilitar la formación de finas gotas de aceite que constituyen capas interfaciales que estabilizan la emulsión con el incremento de la viscosidad en la fase acuosa (McClements, 2015; Fennema *et al.*, 2010). Por otro lado Beristain *et al.* (1999) han reportado que las maltodextrinas no tienen la habilidad para estabilizar sabores, proveen un incremento de viscosidad a las emulsiones cuando se usan en altas concentraciones. Por su bajo poder de emulsificación, no son buenos agentes de retención de saborizantes, cuando son usadas sin la combinación de otro agente.

### 1.5.1 Isotermas de Adsorción.

La estabilidad de los alimentos microencapsulados está fuertemente influenciada por las características de sorción (adsorción y/o desorción) de humedad del producto. En la mayoría de las ocasiones, las isotermas de sorción no representan un verdadero estado de equilibrio termodinámico, existiendo un estado de pseudo-equilibrio (Telis-Romero *et al.*, 2005).

La isoterma de sorción de humedad es una relación entre la actividad del agua ( $a_w$ ) y el contenido de humedad del producto a una temperatura dada. Es útil en el análisis de procesos que afectan la estabilidad física, bioquímica y microbiológica de los alimentos (Tsami *et al.*, 1990). Las isotermas de sorción son útiles para obtener información sobre la unión fisicoquímica del agua durante el almacenamiento de alimentos secos (Hill & Rizvi, 1982).

Las funciones termodinámicas se calculan fácilmente a partir de las isotermas de sorción, lo que facilita una interpretación minuciosa del proceso de la isoterma y proporciona una visión más detallada de los mecanismos de adsorción (Rizvi & Benado, 1984). El cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) proporciona una medida de las variaciones de energía que ocurren en la mezcla de moléculas de agua con sorbente durante los procesos de adsorción. La entropía ( $\Delta S$ ) puede estar relacionada con las fuerzas de enlace o fuerzas repulsivas en el sistema y se asocia con las disposiciones espaciales en la interfaz agua-sorbente (McMinn *et al.*, 2005).

Las isotermas de sorción proporcionan información importante sobre la estabilidad del producto en relación con la actividad microbiana y enzimática (Karel, 1975). Esta es la razón por la cual las isotermas de sorción de alimentos y productos agrícolas han sido ampliamente estudiadas; la lista de las isotermas medidas, incluso a principios de la década de 1980, contaba con más de mil (Iglesias & Chirife, 1982). Estas propiedades dan información sobre el mecanismo de sorción y las interacciones entre los componentes de los alimentos y el agua. También ayudan a establecer el contenido final de la humedad y permitir la estimación de las necesidades energéticas de los procesos de secado (Martinelli *et al.*, 2007).

Dependiendo de si se trata de un proceso de adsorción o desorción, la  $a_w$  puede ser diferente. La diferencia entre la adsorción y desorción se llama histéresis. El contenido de humedad en monocapa tiene una importancia significativa para la estabilidad física y química de los materiales hidratados (Pahlevanzadeh & Yazdani, 2004).

Se ha utilizado un gran número de modelos teóricos y empíricos para describir las isotermas de sorción. Van den Berg y Bruin (1981) clasificaron los 77 modelos más importantes en tres grupos: teórico (48), parcialmente teórico (15) y totalmente empírico (14) (Blahovec & Yanniotis, 2009).

La ecuación crucial entre los modelos teóricos es la isoterma de Langmuir, que se basa en las fuerzas que actúan entre la superficie del producto y el agua condensada del vapor como una capa monomolecular. Las extensiones de la idea subyacente de Langmuir a capas multimoleculares dan como resultado las isotermas BET y GAB que son capaces de describir isotermas de forma sigmoideal comúnmente observadas en el caso de alimentos y otros materiales de origen biológico (Blahovec & Yanniotis, 2009).

Los criterios utilizados para seleccionar el modelo más adecuado de absorción son el grado de ajuste a los datos experimentales y el significado físico del modelo. Las propiedades de la calidad de los alimentos en polvo son útiles para el diseño y control del proceso, para la manipulación, y las operaciones de almacenamiento y control de calidad del producto

Tabla 1.3 Modelos de isotermas de adsorción.

	Modelo	Ecuación	Referencia
Empírica	Henderson	$M = \left[ \frac{-\ln(1 - a_W)}{A} \right]^{\frac{1}{B}}$	(Martinelli <i>et al.</i> , 2007)
	Oswin	$M = A \cdot \left[ \frac{a_W}{(1 - a_W)} \right]^B$	(Martinelli <i>et al.</i> , 2007)
Semi-Empírica	Lewicki (dos parámetros)	$M = A \left( \frac{1}{a_W} - 1 \right)^{B-1}$	(Pahlevanzadeh & Yazdani, 2004)
	Halsey	$M = \left[ -\frac{A}{T \cdot \ln a_W} \right]^{1/B}$	(Pahlevanzadeh & Yazdani, 2004)
Teórica	GAB	$M = \frac{M_0 \cdot C_G \cdot K \cdot a_W}{(1 - K \cdot a_W) \cdot (1 - K \cdot a_W + C_G \cdot K \cdot a_W)}$	(Moraes <i>et al.</i> , 2008)
	BET	$M = \frac{M_0 \cdot C_B \cdot a_W}{(1 - a_W) \cdot (1 - a_W + C_B \cdot a_W)}$	(Moraes <i>et al.</i> , 2008)

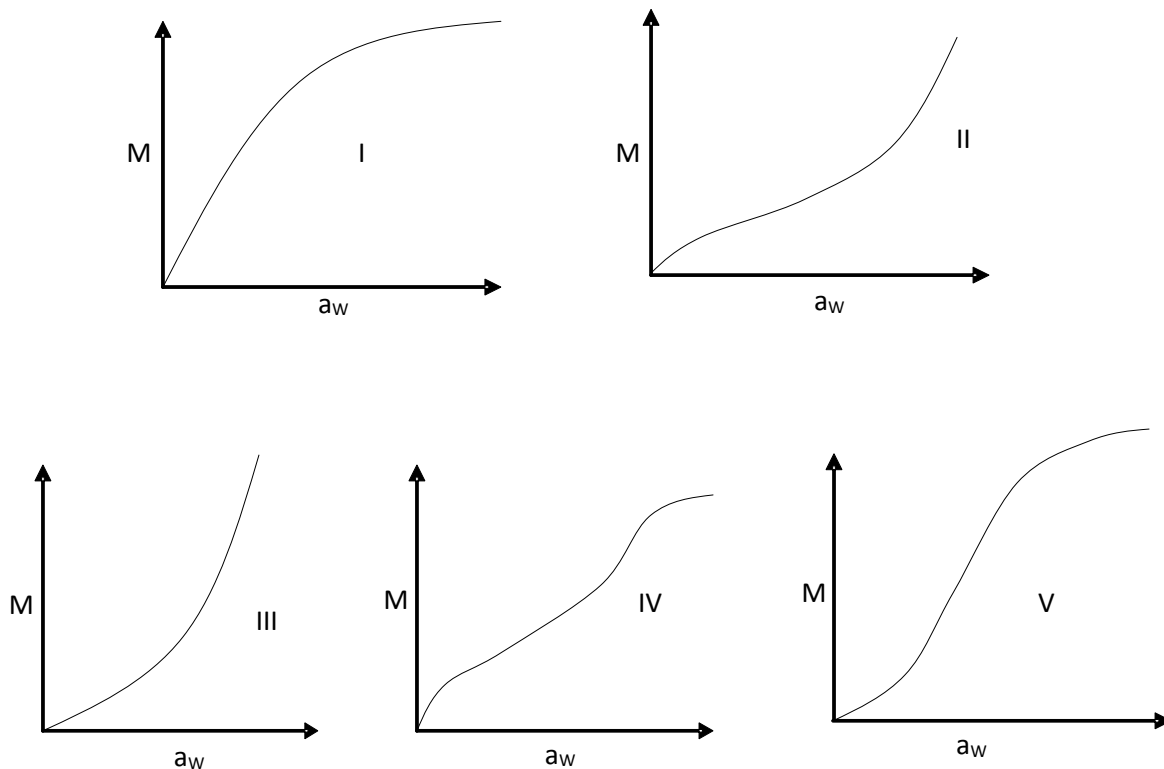
donde:

- A y B son constantes para las ecuaciones de Oswin, Henderson, Lewicki y Hasley.
- M es el contenido de humedad en [kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.].
- T es la temperatura en °K.
- M<sub>0</sub> es el contenido de humedad en la monocapa (es el contenido de agua correspondiente a la saturación de todos los sitios primarios, por una molécula de agua).

- $C_G$ ,  $K$  y  $C_B$  son constantes para GAB y BET.

(Martinelli *et al.*, 2007). Los modelos de isothermas de adsorción más comunes se ilustran en la Tabla 1.3.

Brunauer (1945) clasificó las isothermas de equilibrio para la adsorción de vapores en cinco formas principales, se muestra en la Figura 1.4. La clasificación de Brunauer (I) se clasificó como el tipo Lagmuir y se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la formación de la monocapa completa. Muestran un



**Figura 1.4** Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción (Contenido de humedad vs actividad de agua)

aumento característico en la actividad del agua al aumentar el contenido de humedad, y la primera derivada de esta gráfica aumenta con el contenido de humedad. Las isothermas tipo I se han observado en adsorbentes microporosos como el carbón vegetal o animal, sílica gel y mallas moleculares, en los que los capilares tienen un ancho de sólo unos cuantos diámetros moleculares.

Las isothermas de adsorción sigmoideal, como las ecuaciones BET y / o GAB, representan el tipo II de la clasificación de Brunauer. Este tipo tiene en cuenta la existencia de multicapas en la superficie interna de un material. La ecuación de BET llamada así en honor a Brunauer, Emmett y Teller se encontró que se representa en sólidos no porosos (Brunauer *et al.*, 1938).

Las isothermas de tipo III en la clasificación de Brunauer son relativamente raras (Adamson, 1976). Se caracterizan porque el contenido de humedad aumenta con la actividad del agua de tal manera que el primer derivado del contenido de humedad también aumenta al aumentar la actividad del agua. Este tipo de isoterma de adsorción se observa con frecuencia en el caso de sólidos solubles en agua, por ejemplo, azúcares, y se describe mediante fórmulas similares a la Ley de Raoult. Además la forma de las isothermas de tipo III también sugiere la formación de multicapas.

Las isothermas de tipo III, aunque semejantes a las de tipo II, dado que se han observado en sólidos no porosos, son relativamente raras. La forma de las isothermas de tipo III también sugiere la formación de multicapas. Los tipos IV y V se consideran que manifiestan la condensación capilar, en vista de que se nivelan cuando se conducen estudios de desorción; los adsorbentes porosos presentan isothermas de esta forma.

Las isothermas de adsorción más complicadas son las clases IV y V de la clasificación de Brunauer se observan con frecuencia en el caso de condensación capilar (Adamson, 1976), donde la adsorción depende sensiblemente de la distribución y de las dimensiones de los poros.

### 1.5.2 Actividad de Agua.

La actividad del agua ha sido considerada como uno de los factores más influyentes en la seguridad y estabilidad de los alimentos y, junto con la temperatura, controla las propiedades físicas y químicas de los polvos. La adsorción de agua es un proceso importante durante el almacenamiento de alimentos en polvo y puede provocar cambios en sus propiedades antioxidantes que pueden afectar la calidad y estabilidad de muchos productos alimenticios (Pitalua *et al.*, 2010).

El agua en los alimentos se mide generalmente en términos de la actividad del agua ( $a_w$ ), esta es una propiedad termodinámica vinculada a la disponibilidad de agua definida en el equilibrio (Rascónel *et al.*, 2015).

El concepto de actividad del agua es una medida de la disponibilidad de agua en el producto y podría definirse adicionalmente como la relación de la presión de vapor de agua ( $p$ ) ejercida por el material alimentario a la presión de vapor del agua pura ( $p_0$ ), a la misma temperatura (Labuza, 1986).

$$a_w = \frac{p}{p_0} \tag{1.1}$$

Donde;

$a_w$  =actividad del agua

$p$  =Presión de vapor del agua en solución

$p_0$  =Presión de vapor del agua pura

Por lo tanto, cuando un alimento húmedo está en equilibrio con su entorno, la presión de vapor de agua del alimento es igual a la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera, y

así, la actividad del agua en el alimento es igual a la humedad relativa de equilibrio del aire. Para un producto alimenticio a una temperatura dada, una gráfica del contenido de humedad en equilibrio por unidad de masa seca versus humedad relativa se conoce como una isoterma de adsorción o desorción (Vázquez *et al.*, 1999).

Cuando los alimentos se mantienen a diferentes contenidos de humedad adsorben o desorben humedad, dependiendo de la actividad acuosa, si la  $a_w$  es menor a la humedad del ambiente, el producto adsorberá y en el caso opuesto la desorberá. Los cambios en el medio ambiente - calor, luz, presión, pH, aditivos, y modificación del tamaño de partícula, pueden alterar el estado molecular del agua y por lo tanto influenciar las reacciones de los componentes y sus propiedades funcionales de los productos alimenticios (Sánchez-Sáenz, 2011).

### 1.5.3 Termodinámica.

Las propiedades termodinámicas de los alimentos relacionan la concentración de agua en los alimentos con su presión parcial, lo que es crucial en los análisis de los fenómenos de transporte de masa y calor durante el secado (Aviara *et al.*, 2002). Determinan el punto final al que se debe deshidratar los alimentos para lograr un producto estable con un contenido de humedad óptimo, y producen la cantidad mínima teórica de energía requerida para eliminar una cantidad determinada de agua de los alimentos. Las propiedades también proporcionan una visión de la microestructura asociada con el alimento, así como la interpretación teórica de los fenómenos físicos que ocurren en la interfaz entre el alimento y el agua (Rizvi, 1986).

Ciertos parámetros termodinámicos pueden estimarse a partir de las isotermas de sorción y esta información es útil para comprender la unión fisicoquímica del agua cuando el producto se somete a diferentes temperaturas y condiciones de humedad relativa (Azua & Beristain, 2006). Propiedades como la entalpía ( $\Delta H$ ), la entropía ( $\Delta S$ ) y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) son útiles para explicar las reacciones y los fenómenos a nivel molecular en los materiales. Estas propiedades representan la cantidad de energía, el orden o estado excitado y el

equilibrio químico de las moléculas de agua dentro del material, respectivamente (Brovchenko & Oleinikova, 2008).

Los cambios en algunas propiedades termodinámicas con respecto al contenido de agua y la temperatura pueden proporcionar una buena descripción de los mecanismos de absorción de agua y pueden usarse para estimar puntos de transición entre ellos (Karel, 1975). Además, las interacciones hidrófobas e hidrófilas entre el agua y otras moléculas pueden explicarse a partir de la relación lineal de los mecanismos entrópicos y entálpicos y la interacción poro-agua (Azuara & Beristain, 2006; Labuza *et al.*, 1985).

- a) *La energía libre ( $\Delta G$ )*, necesaria para transferir una molécula de agua del estado de vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad agua-alimento seco e indica el grado de espontaneidad del proceso de adsorción (Beristain *et al.*, 2002).
  
- b) *La entalpía ( $\Delta H$ ) integral neta*, proporciona una medida de la fuerza de la unión sólido-humedad. Se determina mediante una técnica similar a la del calor isostérico, pero a una presión de propagación constante en lugar de un contenido de humedad constante (Benado & Rizvi, 1985).  
La entalpía diferencial de sorción es una cantidad molar diferencial derivada de la dependencia de la temperatura de la isoterma que indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre moléculas de agua (Beristain *et al.*, 2002).
  
- c) *La entropía ( $\Delta S$ ) integral* describe el grado de desorden, o aleatoriedad del movimiento, de las moléculas de agua. Cuantifica la movilidad de las moléculas de agua adsorbidas e indica el grado en que la interacción agua-sustrato supera la de las moléculas de agua (Mazza & Maguer, 1978; Lago *et al.*, 2013). Hay muchos estudios en la literatura que utilizan el punto de entropía integral mínima como una



herramienta útil para predecir el punto de estabilidad máxima de los alimentos deshidratados y con esto las mejores condiciones de almacenamiento (Rascón *et al.*, 2011; Viganó *et al.*, 2012; Domínguez *et al.*, 2007; Bonilla *et al.*, 2010; Beristain & Azuara 1990). Mientras que la variación de la entropía puede usarse para interpretar procesos de disolución, cristalización e hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos (Beristain *et al.*, 2002).

Se ha observado una relación lineal entre la entropía y el cambio de entalpía en una variedad de procesos (Chodera & Mobley 2013; Rudra *et al.* 2008). Azuara & Beristain (2006) propusieron que mientras la adsorción de agua ocurre en los microporos, el proceso de adsorción es controlado por la entropía.

La capacidad de predecir el contenido de humedad durante el almacenamiento en una variedad de condiciones es muy importante para reducir el costo y el tiempo de ciclo de desarrollo del producto (Arslan & Togrul, 2005). El análisis termodinámico de la absorción requiere el conocimiento del comportamiento de las isoterms en función de la temperatura. La ecuación de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) es un modelo de película condensada y de absorción multicapa localizada. Es ampliamente considerado como el mejor modelo teórico para los fenómenos de sorción en los alimentos, porque proporciona información valiosa sobre los cambios relacionados con la energía de sorción del sistema (Sánchez-Sáenz *et al.*, 2011).

## JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill ha logrado adquirir un alto valor agregado, ya que se utiliza en la industria alimentaria, farmacéutica, cosmética y de perfumes, siendo Veracruz, Tabasco, Oaxaca y Chiapas los principales productores. Debido a la creciente necesidad de comercializar con aceites esenciales de alta calidad, es necesario brindarles protección, con la finalidad de alargar su vida de anaquel y mejorar su estabilidad, la cual está en función de la presencia de factores ambientales.

Dentro de las tecnologías empleadas en la Industria Alimentaria para la protección de aceites esenciales se encuentra la microencapsulación mediante secado por aspersion, que utiliza biopolímeros como agentes encapsulantes. Con el surgimiento constante de nuevos biopolímeros con propiedades funcionales mejoradas y por motivos económicos, son escasos los desarrollos tecnológicos que contemplan el uso de tan sólo un biopolímero para conformar productos más estables, con propiedades funcionales de procesamiento deseado y de menor costo en comparación con otras técnicas de microencapsulación.

Para obtener microcápsulas con alta retención de aceite esencial es necesario llevar a cabo una selección adecuada de biopolímeros puros o mezclas de ellos, la cual se puede realizar mediante un análisis *a priori*, como lo es un estudio térmico de materiales de barrera, el cual puede ser corroborado mediante la evaluación de la estabilidad de las microcápsulas empleando análisis cinéticos y termodinámicos.

## OBJETIVO GENERAL

Analizar termodinámicamente microcápsulas de aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill obtenidas mediante secado por aspersión, para establecer condiciones de almacenamiento de las microcápsulas.

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener microcápsulas de *Pimenta dioica* L. Merrill mediante el proceso de secado por aspersión a partir de emulsiones aceite en agua a diferentes relaciones entre el material de barrera y el material que se encapsula.
- Determinar propiedades termodinámicas diferenciales e integrales ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , y  $\Delta S$ ) que describan la estabilidad de las microcápsulas, a partir del proceso de adsorción del agua en los microencapsulados.

## **HIPÓTESIS**

Los parámetros termodinámicos (actividad de agua, entropía integral y temperatura) presentan una relación directa con el contenido de humedad de microcápsulas de *Pimenta dioica* L. Merrill al establecer condiciones de estabilidad máxima.

# **METODOLOGÍA**

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 MATERIALES PARA MICROENCAPSULACIÓN

Se utilizaron los siguientes biopolímeros como agentes encapsulantes para la microencapsulación:

- Goma de mezquite (GM) (*Prosopis laevigata*) que fue recolectada del Estado de San Luis Potosí, México, en forma de lágrimas; y se purificó de acuerdo a Vernon-Carter *et al.* (1996).
- Maltodextrina con un equivalente de dextrosa DE 10 (MD) fue adquirida en la compañía Complementos Alimenticios S.A. de C.V. (México, D.F.).
- Concentrado de proteína de suero de leche con 80% de proteína en base seca (PSL) (WPC; Hilmar<sup>TM</sup> 8000, Hilmar Ingredients, Hilmer, CA, EUA).

Agua destilada fue proporcionada por la planta de Ingeniería Química de la UAEMéx. El aceite esencial de pimienta dioica y estándar de eugenol se adquirieron en Proveedora Química Farmacéutica, S.A. de C.V. (PROQUIFA, Ciudad de México).

### 2.2 METODOLOGÍA

#### 2.2.1 Formulación de emulsiones aceite en agua (o/w)

Se formularon 4 tipos de emulsiones aceite en agua (O/W), empleando como agentes encapsulantes mezclas ternarias de *goma de mezquite (GM)*, *maltodextrina DE 10 (MD)* y *proteína de suero de leche (PSL)*, en las siguientes relaciones: GM17%-MD66%-PSL17% m/m y GM17%-MD17%-PSL66% m/m.

Las emulsiones se prepararon con una fracción volumétrica dispersa ( $\phi_{o/w} = 0.10$ ) y dos relaciones de agente encapsulante a material encapsulado (2:1 y 4:1) para producir 200 g de emulsión en base al procedimiento de emulsificación de Rodríguez-Huezo *et al.* (2004).

Se adicionó la fase oleosa, es decir, 20 g de aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill gota a gota a la fase acuosa usando un homogeneizador Ultra-turrax T50 basic (IKA-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, EUA) en un baño con hielo para mantener la temperatura por debajo de 30°C.

**Tabla 2.1** Formulaciones de las emulsiones aceite en agua.

Emulsiones aceite en agua (O/W)		
Formulación	F1	F2
Relación de fases continua: dispersa	2:1	4:1
Fracción volumétrica de la fase dispersa ( $\phi_{o/w}$ )	0.10	0.10
Sólidos totales	30%	50%
	<b>Cantidad (g)</b>	
<b>Fase Continua "W"</b>	<b>180</b>	<b>180</b>
Mezcla de biopolímeros	40	80
Agua	140	100
<b>Fase dispersa "O"</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
Aceite esencial de <i>Pimenta dioica</i> L. Merrill	20	20
<b>Total de emulsión</b>	<b>200</b>	<b>200</b>

---

---

### 2.2.2 Secado por aspersión

Se alimentaron las emulsiones O/W gota a gota por medio de un dosificador a un secador por aspersión a nivel planta piloto Nichols/Niro (Turbo Spray PLA, NY, EUA) a una temperatura de entrada del aire de  $170 \pm 5$  °C, una temperatura de salida del aire de  $85 \pm 5$  °C, inyectando aire comprimido a 4 bar y un flujo de alimentación de 40 mL/min.

### 2.2.3 Isotermas de adsorción de agua en las microcápsulas

Las microcápsulas formadas en el apartado 2.2.2 se colocaron en cajas petri y posteriormente se colocaron en un desecador de vidrio a temperatura ambiente conteniendo  $P_2O_5$  durante 3 semanas para reducir al mínimo la humedad relativa (~2%) de los polvos. Las isotermas de adsorción de agua en las microcápsulas se determinaron a 25, 35 y 40 °C, utilizando el método gravimétrico de celdas de equilibrio en el intervalo de humedad entre 0.11 a 0.85 descrito por Lang *et al.* (1981).

Se pesó un gramo de muestra en una balanza analítica (Ohaus mod AP-210S) y se colocaron en pequeños desecadores de vidrio de 10 cm de diámetro conteniendo soluciones saturadas de diferentes sales en el fondo de los desecadores (5 desecadores por solución) en el intervalo de actividad acuosa ( $a_w$ ) de 0.11 a 0.85 (Labuza *et al.*, 1985) (ver tabla 2.2), colocando papel filtro Whatman No. 1 para permitir la transmisión de humedad.

Los desecadores se colocaron en estufas de convección forzada (marca Riossa, México) a las temperaturas de operación antes citadas y se pesaron las muestras cada 5 días en una balanza analítica (Ohaus mod AP-210S) hasta que alcanzaron el estado de equilibrio. Finalmente se midió la actividad de agua mediante un medidor de actividad acuosa (mod. Series 3TE con compensador de temperatura, Decagon, Wilmington, EUA) y se determinó el contenido de humedad de las muestras por diferencia de peso después de secarlas en una estufa a 60 °C por 24 h, usando perclorato de magnesio como desecante.



**Tabla 2.2.** Actividad de agua de las soluciones saturadas de las sales a diferentes temperaturas.

Sales / T (°C)	25	35	40
LiCl	0.115	0.108	0.105
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0.237	0.215	0.206
MgCl <sub>2</sub>	0.329	0.318	0.313
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.443	0.436	0.433
MgNO <sub>3</sub>	0.536	0.515	0.506
NaNO <sub>2</sub>	0.654	0.628	0.614
NaCl	0.765	0.743	0.734
KCl	0.846	0.821	0.806

Se utilizó la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), para ajustar los datos de las isotermas obtenidos y que matemáticamente se expresa como (Rizvi, 1986):

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (2.1)$$

Donde  $M$  es el contenido de humedad en el equilibrio [kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.],  $M_0$  es el contenido de humedad de la monocapa [kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.],  $a_w$  es la actividad de agua y  $C$  es la constante de Guggenheim, expresada como:

$$C = c' \exp \frac{(h_m - h_n)}{RT} \quad (2.2)$$

Donde  $c'$  es la constante de la ecuación;  $h_m$  es el calor total de adsorción de la primera capa;  $h_n$  es el calor total de adsorción de las multicapas;  $R$  es la constante universal de los gases;  $T$  es la temperatura en la escala absoluta [K] y  $K$  es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido y se expresa como:

$$K = k' \exp \frac{(h_1 - h_m)}{RT} \quad (2.3)$$

Donde  $k'$  es la constante de la ecuación;  $h_1$  es el calor de condensación del agua pura. Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB ( $M_0$ ,  $C$ ,  $K$ ) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software polimath versión 5.1.

Para asegurar que se realizó una buena regresión, se evaluó el porcentaje de error (módulo de desviación relativo promedio,  $E$ ) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad mediante la siguiente ecuación (Bonilla *et al.*, 2010; Sánchez-Sáenz *et al.*, 2011):

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (2.4)$$

donde  $M_i$  son los valores experimentales del contenido de humedad (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.),  $M_{Ei}$  son los valores de humedad (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.) estimados por el modelo de GAB y  $N$  es el número de datos experimentales. Se supone como un buen ajuste cuando  $E < 5 \%$ .

#### 2.2.4 Propiedades termodinámicas de las microcápsulas

Las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales entalpía, entropía y energía libre de Gibbs se determinaron de acuerdo a la metodología descrita por Sánchez-Sáenz *et al.* (2011).

### 2.2.4.1 Propiedades termodinámicas diferenciales

La entalpía diferencial (calor isostérico) de adsorción es un parámetro termodinámico, obtenido de los datos de equilibrio, representa la discrepancia entre el calor latente de adsorción y el calor latente de condensación del agua pura. Se determinó el calor isostérico de adsorción mediante la siguiente ecuación, que fue derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Rizvi, 1986; Vulliouid *et al.*, 2006):

$$\left( \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial(1/T)} \right)_M = \left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial(1/T)} \right)_M = -\frac{H_l - h_1}{R} = -\frac{\Delta H_{dif}}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (2.5)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases;  $T$  es la temperatura en la escala absoluta [K];  $p$  es la presión en el equilibrio;  $p_0$  es la presión de vapor del agua pura;  $H_l$  es el calor isostérico de adsorción;  $h_1$  es el calor de vaporización del agua pura y  $q_{st}$  es el calor isostérico neto de adsorción o entalpía de adsorción.

El cambio en la entropía diferencial molar de adsorción se calculará a partir de la ecuación de Gibbs-Helmoltz (Beristain *et al.*, 1994):

$$\Delta S_{dif} = s_1 - S_l = -\frac{\Delta H_{dif}}{T} - R \ln a_w \quad (2.6)$$

Donde  $s_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{T,P}$  es la entropía diferencial molar del agua adsorbida en el material;  $S_l$  es

la entropía molar del agua pura en equilibrio con el vapor;  $S$  es la entropía total del agua adsorbida en el material;  $N_1$  es el número de moles del agua adsorbida en el material;  $R$  es la

constante universal de los gases;  $a_w$  es la actividad de agua y  $T$  es la temperatura en la escala absoluta [K].

#### 2.2.4.2 Propiedades termodinámicas integrales

La energía libre integral ( $\Delta G_{\text{int}}$ ) [kJ/mol] será calculada a partir de la ecuación de Gibbs (Beristain *et al.*, 2001):

$$\Delta G_{\text{int}} = -RT \ln a_w \quad (2.7)$$

La entalpía molar integral ( $\Delta H_{\text{int}}$ ) [kJ/mol] es calculada con una ecuación similar a la ecuación (2.5), pero manteniendo constante la presión de difusión  $\Phi$  (Hill *et al.*, 1951).

$$\left( \frac{\partial \ln(p/p_0)}{\partial T} \right)_{\Phi} = \frac{H_g - H_s}{RT^2} \quad (2.8)$$

Rearreglando la ecuación (2.8) y tomando como estado de referencia el agua pura a la temperatura  $T$ :

$$\left( \frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \right)_{\Phi} = \frac{-H_l - H_s}{R} = -\frac{\Delta H_{\text{int}}}{R} \quad (2.9)$$

Donde  $H_s$  es la entalpía integral molar del agua adsorbida en el material;  $H_l$  es la entalpía molar del agua pura en equilibrio con el vapor;  $\Delta H_{\text{int}}$  es la entalpía integral molar y  $\Phi$  es la presión de difusión o potencial de superficie del material, el cual se determina como (Nunes y Rotstein, 1991):

$$\Phi = \mu_{ap} - \mu_a = RT \frac{W_{ap}}{W_v} \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (2.10)$$

$$\Phi = \alpha_1 T \int_0^{a_w} M d \ln a_w \quad (2.11)$$

Donde  $\mu_{ap}$  es el potencial químico del adsorbente puro;  $\mu_a$  es el potencial químico del adsorbente en la fase condensada;  $W_{ap}$  es el peso molecular del adsorbente;  $W_v$  es el peso molecular del agua;  $\Phi/\alpha_1$  es una constante y similar a un proceso a  $\Phi$  constante. Una vez que los valores para  $(\Delta H_{\text{int}})$  son obtenidos, los cambios de la entropía molar integral ( $\Delta S_{\text{int}}$ ) [kJ/mol K] se evalúa como:

$$(\Delta S_{\text{int}})_T = S_s - S_L = -\frac{(\Delta H_{\text{int}})}{T} - R \ln a_w \quad (2.12)$$

Donde  $S_s = (S/N_I)$  es la entalpía integral del agua adsorbida en la microcápsula.

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AGUA EN MICROCÁPSULAS

Las isotermas de adsorción de las microcápsulas elaboradas con las mezclas GM17%-MD66%-PSL17% y GM17%-MD17%-PSL66% con relaciones de material encapsulado respecto al agente encapsulante 2:1 y 4:1 se presentan en las figuras 3.1 (a) y (b), respectivamente, los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) (ecuación 2.1).

En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran los parámetros obtenidos de la ecuación de GAB, demostrando un ajuste satisfactorio a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio (E) fue menor al 5% para relaciones 2:1 y menor a 2% para relaciones 4:1 a 25, 35 y 40 °C. Las isotermas de adsorción describen los equilibrios de estados, la isoterma de GAB ha sido ampliamente utilizada para describir el comportamiento de sorción en alimentos, en intervalos de actividad de agua de 0.1 a 0.9 siendo de mayor aplicabilidad para el interés de alimentos, dando lugar a la ecuación que brinda una buena caracterización de sorción de agua en alimentos.

**Tabla 3.1.** Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas con relación 2:1.

<b>GM17%-MD66%-PSL17%</b>					
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>C</b>	<b>K</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>E (%)</b>
25	6.29	8.85	0.942	0.997	2.99
35	9.32	4.59	0.892	0.999	2.84
40	7.49	16.48	0.986	0.998	3.06
<b>GM17%-MD17%-PSL66%</b>					
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>C</b>	<b>K</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>E (%)</b>
25	7.92	16.73	0.846	0.999	1.22
35	10.19	15.81	0.767	0.999	0.74
40	11.60	13.92	0.708	0.999	1.41

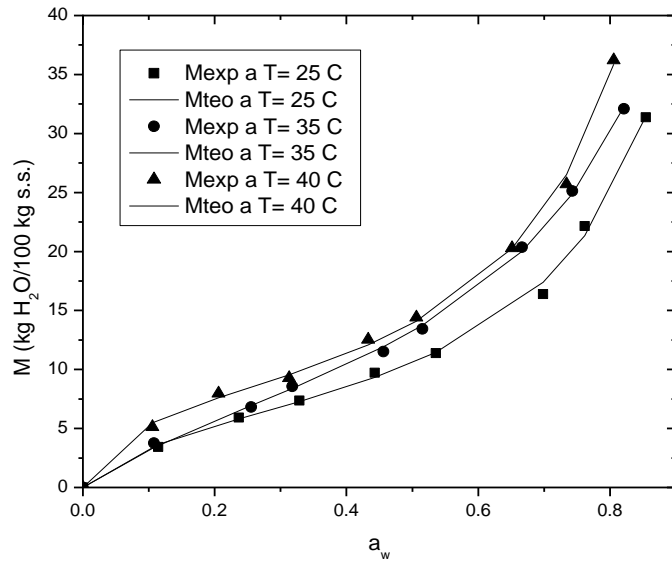
**Tabla 3.2.** Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas con relación 4:1.

<b>GM17%-MD66%-PSL17%</b>					
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>C</b>	<b>K</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>E (%)</b>
25	6.83	17.01	0.961	0.999	0.09
35	8.78	13.25	0.912	0.999	0.83
40	10.14	17.77	0.865	0.999	0.20
<b>GM17%-MD17%-PSL66%</b>					
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>C</b>	<b>K</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>E (%)</b>
25	8.87	8.83	0.816	0.998	3.54
35	10.32	6.12	0.811	0.999	1.21
40	15.38	4.66	0.654	0.995	3.28

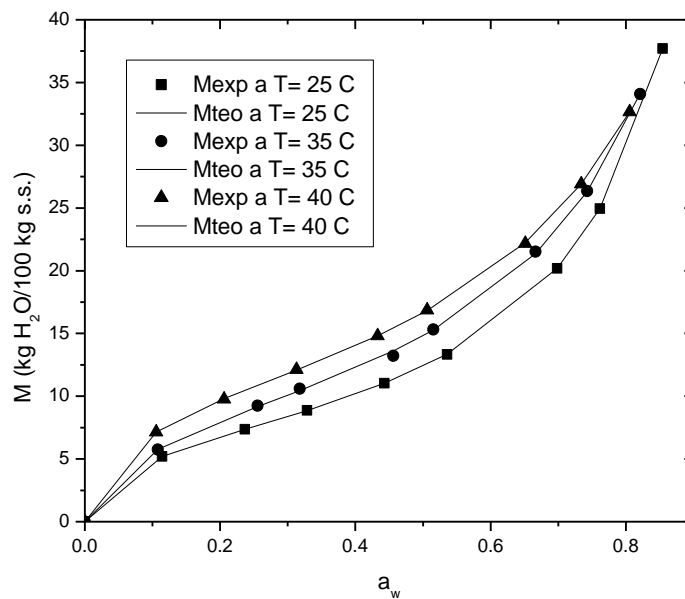
El valor de la monocapa ( $M_0$ ) indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en sitios específicos, y es considerada como el valor óptimo para que un alimento sea más estable (Pérez-Alonso *et al.*, 2006; Martinelli *et al.*, 2007). Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el valor de la monocapa tuvo una variación entre 6.29 a 9.32 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. y 7.92 a 11.60 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. para las relaciones 2:1 de las mezclas GM17%-MD66%-PSL17% y GM17%-MD17%-PSL66% respectivamente además de 6.83 a 10.14 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s y 8.87 a 15.38 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. para las relaciones 4:1, estos valores se incrementaron a medida que la temperatura aumentaba de 25 a 40°C; se puede observar que los resultados fueron similares a los obtenidos para microcápsulas de salsa de chile manzano elaboradas con goma Arábica y proteína de suero de leche (Pérez-Alonso *et al.*, 2009).

La variación del valor de la monocapa con la temperatura indica que existen más sitios activos de adsorción de agua con el incremento de ésta, lo cual puede ser resultado de cambios estructurales, como el hinchamiento de las microcápsulas estudiadas (Pérez Alonso *et al.*, 2006).





(a)



(b)

**Figura 3.1.** Isothermas de adsorción de microcápsulas con la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% (a) Relación 2:1 (b) Relación 4:1

Aunque para el caso de la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% en ambas relaciones (2:1 y 4:1) la tendencia no fue clara, estos resultados pueden atribuirse a las propiedades plastificantes de la maltodextrina, que en este arreglo se encuentra en mayor proporción.

La constante  $C$  disminuyó al aumentar la temperatura para las microcápsulas con relación 2:1 y 4:1 de la mezcla GM17%-MD17%-PSL66% mientras que el tipo de microcápsulas de la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% en ambas relaciones disminuye al aumentar la temperatura de 25 a 35°C y aumenta al incrementar la temperatura a 40°C.

Cuanto mayor sea el valor de  $C$ , la interacción entre el adsorbato (agua) y el adsorbente (microcápsulas) se incrementa, lo que generalmente sucede al disminuir la temperatura por ser un proceso exotérmico; en este trabajo se puede observar que para la mezcla GM17%-MD17%-PSL66% en ambas relaciones utilizadas (2:1 y 4:1) la constante  $C$  disminuyó conforme se incrementó la temperatura, lo que sugiere que las interacciones entre el aceite y el vapor de agua fueron mayores a 25 °C que a 35 °C y 40 °C.

Por otra parte el valor de  $C$  para la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% disminuyó al aumentar la temperatura a 35 °C de 8.85 a 4.59 para la relación 2:1 y 17.01 a 13.25 para la relación 4:1; y registro un aumento al incrementar la temperatura a 45 °C de 4.59 a 16.48 y 13.25 a 17.77 para las relaciones 2:1 y 4:1 respectivamente.

Sin embargo, es posible que  $C$  no tenga ningún significado físico, y que sólo exista una compensación matemática entre parámetros, como sucede en cualquier procedimiento para ajustar curvas (Pérez-Alonso *et al.*, 2006).

El valor de  $K$  obtenido disminuyó al aumentar la temperatura para todas las microcápsulas en los intervalos entre 0.986 a 0.708 para la relación 2:1 y de 0.961 a 0.654 para la relación 4:1. El valor de  $K$  proporciona una medida del grado de interacción presente entre las multicapas del agua en estado líquido y las microcápsulas; un valor bajo de  $K$  ( $<1$ ) indica que existe un estado menos estructurado del adsorbato en las capas contiguas a la monocapa, también llamadas capas de GAB (multicapas), y cuando  $K$  es igual a uno, se presenta un estado más estructurado del adsorbato en las multicapas.

Pérez-Alonso *et al.* (2009) obtuvieron isothermas de adsorción de microcápsulas de salsa de chile manzano a 35 °C, emplearon como agentes encapsulantes goma Arábica, proteína de suero de leche y una mezcla de ambos biopolímeros, el modelo de GAB describió adecuadamente las isothermas de sorción de los encapsulados y los valores de la constante  $K$

estuvieron en el intervalo de 0.612 a 0.803, por lo que se considera que las moléculas del agua están menos ordenadas en las multicapas.

### 3.2 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DIFERENCIALES DE LAS MICROCÁPSULAS

Las isothermas de adsorción y el calor isostérico de sorción (entalpía diferencial) en alimentos deshidratados son esenciales para el modelado de distintos procesos alimentarios. Estas propiedades permiten estimar los requerimientos de energía para la deshidratación de los alimentos y brinda información importante sobre los mecanismos de sorción e interacción entre los componentes alimentarios y el agua (Gabas *et al.*, 2000, 2007).

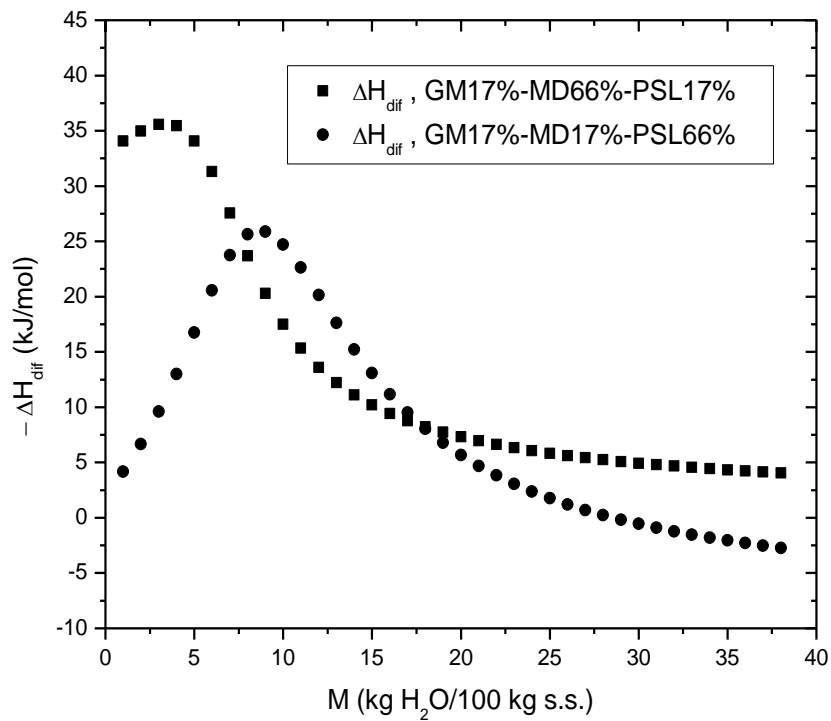
Las propiedades termodinámicas diferenciales de las microcápsulas se calcularon a partir de las isothermas de adsorción utilizando las ecuaciones (2.4 y 2.5). La adsorción de agua en las microcápsulas de aceite esencial de pimienta, utilizando goma de mezquite y maltodextrina es un fenómeno complejo, principalmente por tratarse de biopolímeros iónicos solubles en agua (polielectrolitos), y la proteína de suero de leche que es un biomaterial parcialmente soluble en agua. La adsorción de agua posiblemente ocurre en diferentes grupos polares de los biopolímeros que proporcionan diferentes grupos preferenciales para la adsorción de agua, lo cual produce cambios en la constitución, dimensión y otras propiedades de las cápsulas. Todo esto hace que la interpretación de las propiedades termodinámicas sea difícil; sin embargo, se pueden hacer algunas observaciones:

Los gráficos de las entalpías diferenciales ( $\Delta H_{dif}$ ) en función del contenido de humedad de las microcápsulas se presentan en la figura (3.2 a y b). Se puede apreciar que todas las microcápsulas elaboradas incrementan su entalpía hasta un máximo y después disminuye rápidamente conforme aumenta el contenido de humedad. La mezcla GM17%-MD66%-

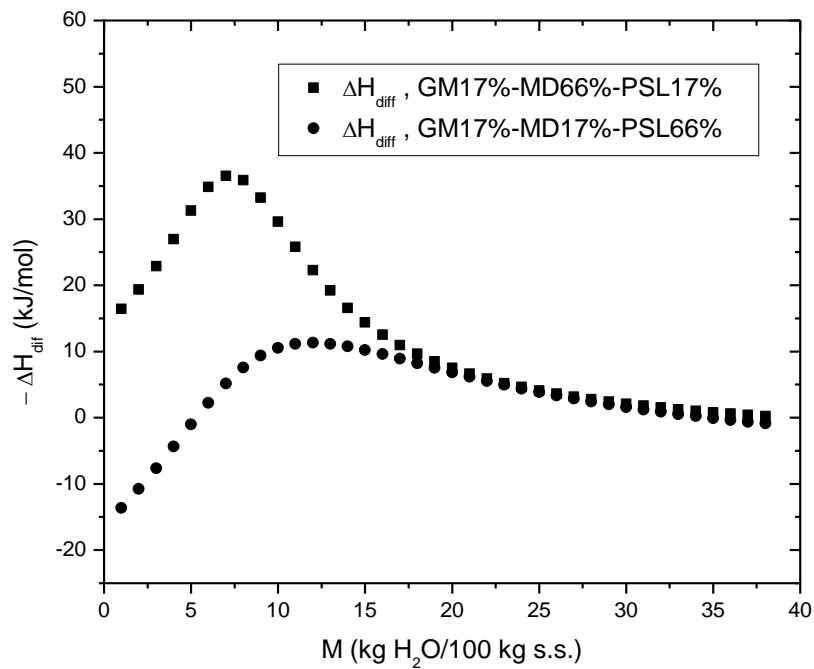
PSL17% presentó los valores más altos (menos negativos) en comparación con los de la mezcla GM17%-MD17%-PSL66% para las dos relaciones de material de pared a material encapsulado (2:1 y 4:1); por otro lado, la mezcla GM17%-MD17%-PSL66% con la relación 2:1 presentó valores menos negativos con respecto a la relación 4:1. Estos resultados pueden ser explicados considerando, que la adsorción de agua por la goma de mezquite y la maltodextrina conduce a un hinchamiento de las microcápsulas, lo que válida, porque en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía, posteriormente al hincharse estos dos biopolímeros, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente, y que son ocupados por las moléculas de agua.

Todos los valores de entalpías diferenciales que fueron negativos dentro del intervalo de contenido de humedad y de temperatura estudiados señalan la exotermicidad del proceso de adsorción, los valores negativos indican que los fenómenos de adsorción agua-microcápsula son más fuertes que los enlaces agua-agua.

Las moléculas de agua fueron adsorbidas preferentemente en sitios activos con fuerzas de enlace atractivas más fuertes que produjeron los valores de entalpía diferencial más grandes en -27 kJ/mol (relación 2:1), -11 kJ/mol (relación 4:1) para las microcápsulas elaboradas con la mezcla GM17%-MD17%-PSL66%, y de -36 kJ/mol (relación 2:1), -37 kJ/mol (relación 4:1) para las microcápsulas elaboradas con la mezcla GM17%-MD66%-PSL17%.



(a)



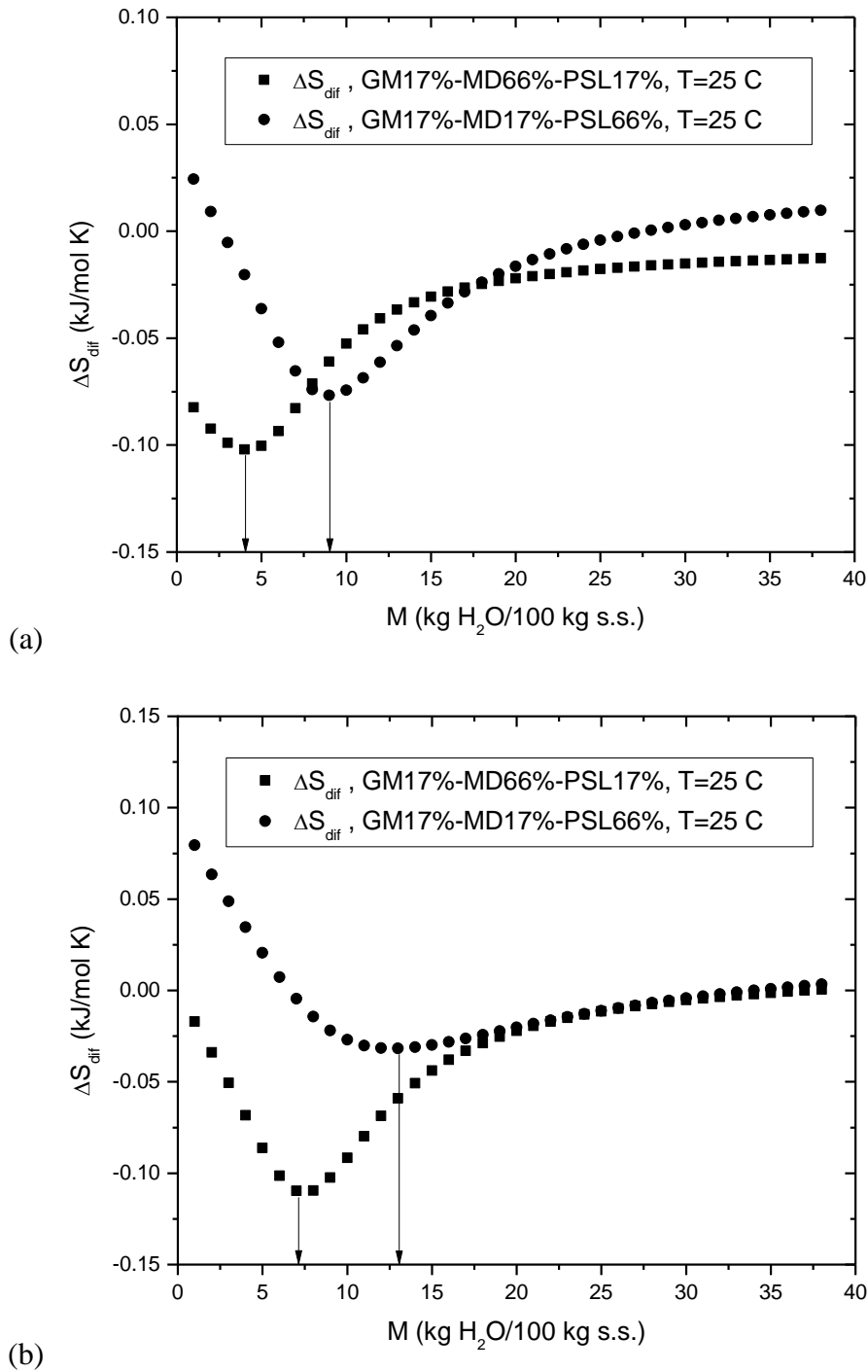
(b)

**Figura 3.2.** Calores isostéricos de las microcápsulas en función del contenido de humedad (a) Relación 2:1, (b) Relación 4:1

Estos resultados pueden explicarse considerando que la adsorción de agua por los biopolímeros, y más en específico debido a las gomas, estas conducen a un hinchamiento de las microcápsulas, lo que explica porque en un principio el agua se adsorbe en sitios preferenciales de menor energía; posteriormente al hincharse las microcápsulas, se exponen sitios de mayor energía que no estaban disponibles inicialmente (Sánchez-Sáenz *et al.*, 2011).

La entropía diferencial representa el cambio del orden o desorden del sistema (agua-microcápsula) después de que las moléculas de agua fueron adsorbidas por el material en un mismo nivel de hidratación. Este nivel de hidratación en particular en el mínimo de entropía diferencial no es considerado como el punto de estabilidad máxima, porque no todos los sitios activos disponibles han sido ocupados, y por lo tanto, es posible obtener después de este punto, pequeños cambios diferenciales que proporcionan un mejor orden de las moléculas de agua en la microcápsula.

En las figuras (3.3 a y b) se presenta la entropía diferencial en función del contenido de humedad a una temperatura de 25 °C para las microcápsulas. La entropía diferencial tuvo un mínimo a 8.5 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 2:1) y 13.0 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 4:1) para las microcápsulas de GM17%-MD17%-PSL66%. Las microcápsulas elaboradas con GM17%-MD66%-PSL17% presentaron un mínimo de entropía a 4.0 kg H<sub>2</sub>O /100 kg s.s. (relación 2:1) y 7.0 kg H<sub>2</sub>O /100 kg s.s. (relación 4:1), aproximadamente. Este mismo comportamiento ocurrió para los encapsulados a 35 y 40 °C. El valor de la monocapa es la saturación de grupos polares correspondientes al agua adsorbida en la mayoría de los sitios activos de los encapsulados.



**Figura 3.3.** Entropía diferencial en función del contenido de humedad (a) Relación 2:1 (b) Relación 4:1 a 25°.

### 3.3 PROPIEDADES TERMODINAMICAS INTEGRALES DE LAS MICROCÁPSULAS

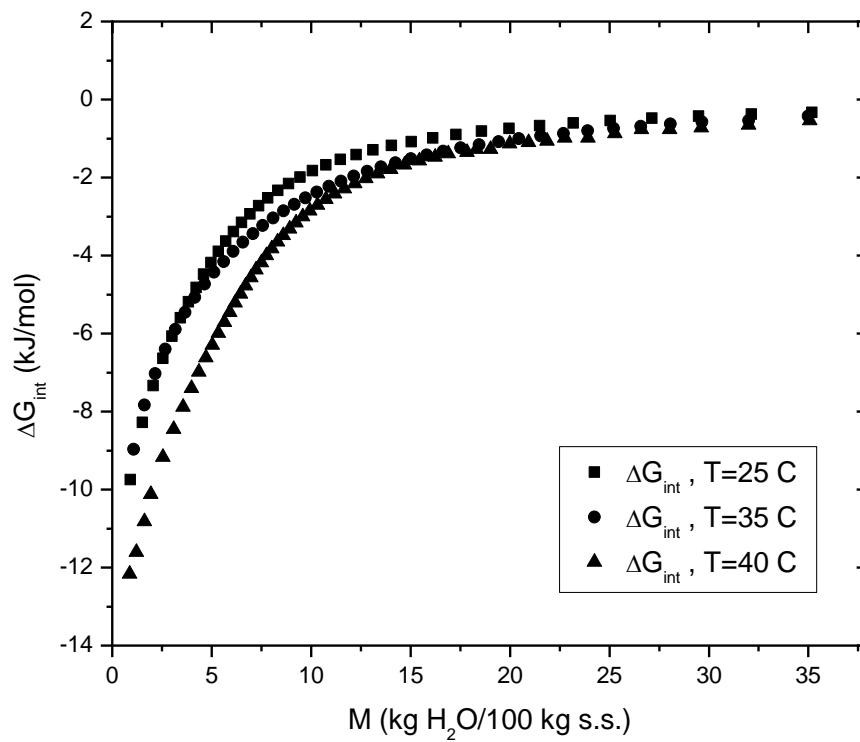
Las propiedades termodinámicas integrales de las microcápsulas se calcularon a partir de las isotermas de adsorción utilizando las ecuaciones (2.6, 2.8 y 2.11).

La figura 3.4 a y b muestra la variación de la energía libre de Gibbs en función del contenido de humedad para las microcápsulas. Al aumentar la temperatura de 25 a 40 °C requieren menos energía libre para que se adsorba un mol de agua. Todos los valores de energía libre fueron negativos, por lo que el proceso de adsorción de agua es espontáneo y exotérmico en todo el intervalo de contenido de humedad estudiado.

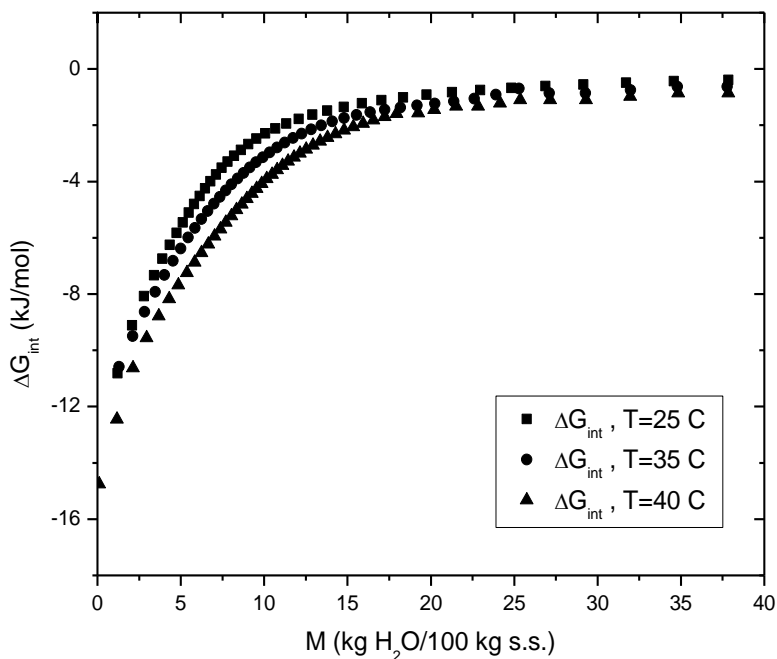
La entropía integral mínima es interpretada como el contenido de humedad correspondiente a la monocapa, es la condición de máxima estabilidad del sistema agua-microcápsula, es decir, de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica un sistema es más ordenado cuando su  $\Delta S$  es igual a cero o se aproxime (Bonilla *et al.*, 2010; Nunes & Rotstein, 1991; Pérez-Alonso *et al.*, 2006). Conforme las microcápsulas adsorben humedad, la entropía disminuye hasta un mínimo, punto que es considerado como el de máxima estabilidad, ya que es donde las moléculas de agua alcanzan un arreglo más ordenado dentro del sólido. El valor mínimo es esperado en donde ocurren fuertes enlaces entre el adsorbente (microcápsulas) y el adsorbato (agua) y, por lo tanto, donde el agua esté menos disponible para participar en reacciones de deterioro.

Las figuras 3.5 a y b muestran la variación de la entropía integral a 25 °C para las microcápsulas, conforme los encapsulados adsorben humedad, la entropía disminuye hasta un mínimo, punto que es considerado como el de estabilidad máxima, ya que es donde las moléculas de agua alcanzan un arreglo más ordenado dentro del sólido. Para los casos considerados, los valores de entropía integral se localizaron en 14.0 kg H<sub>2</sub>O /100 kg s.s. (relación 2:1) y 19.5 kg H<sub>2</sub>O /100 kg s.s. (relación 4:1) para las microcápsulas de



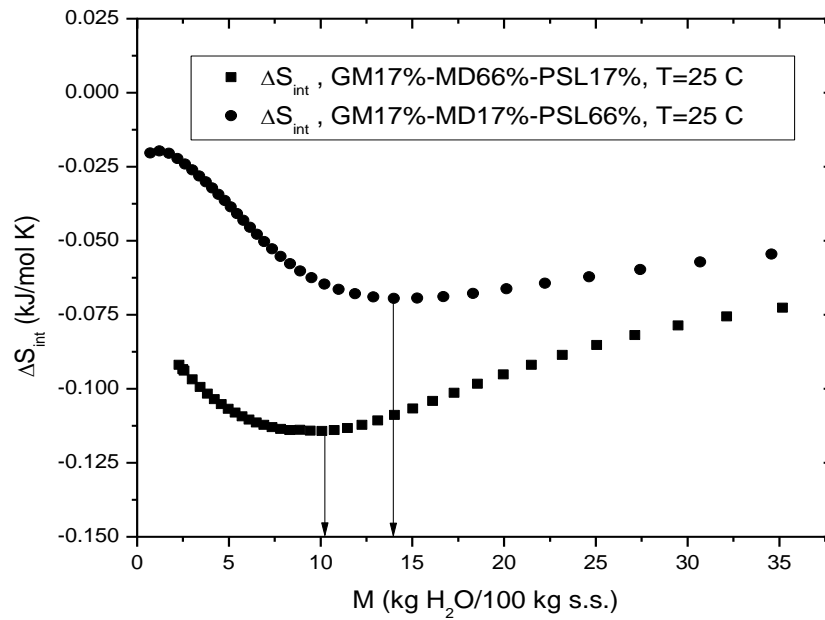


(a)

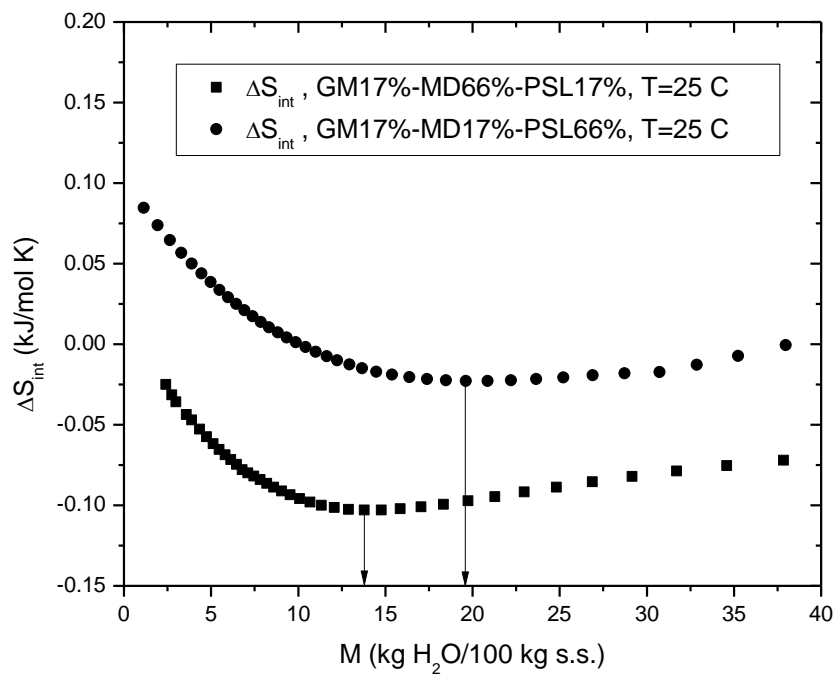


(b)

Figura 3.4. Energía libre de Gibbs de la mezcla GM17-MD66-PSL17 con relación: (a) 2:1 (b) 4:1.



(a)



(b)

**Figura 3.5.** Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25 °C con relación: (a) 2:1 (b) 4:1.

GM17%-MD17%-PSL66%, y para la mezcla GM17%-MD66%-PSL17% los valores se obtuvieron en 10.0 y 14.0 kg H<sub>2</sub>O /100 kg s.s. aproximadamente, para las relación 2:1 y 4:1 respectivamente.

Se aprecia en la figura 3.5 a y b que el valor recomendado para el arreglo GM17%-MD66%-PSL17% con base en la entropía integral mínima considerada como de estabilidad máxima, fue mayor que el correspondiente a la monocapa de GAB cuyos valores son: 6.29 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 2:1) y 6.83 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 4:1). Lo mismo sucedió para la mezcla GM17%-MD17%-PSL66% donde los valores de la monocapa se encuentran en 7.92 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 2:1) y 8.87 kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s. (relación 4:1).

La mezcla GM17%-MD66%-PSL17% exhibió el valor de entropía integral más bajo por lo que puede considerarse como un mejor material de pared que el arreglo GM17%-MD17%-PSL66%.

Para alimentos en general, los valores de humedad equivalentes a la entropía integral mínima le corresponden actividades de agua que dependen de la temperatura y del agente encapsulante. En la tabla (3.3) se presentan las condiciones de estabilidad máxima recomendadas por el estudio termodinámico de las microcápsulas para los biopolímeros.

En cuanto al contenido de humedad se aprecia que, conforme aumenta la temperatura, la actividad acuosa disminuye en las microcápsulas. Por lo que se puede concluir, que si se quiere almacenar microcápsulas para prolongar su vida de anaquel, se deben colocar en actividades acuosas grandes (> 0.5) y temperaturas relativamente bajas ( $\leq 35$  °C), o bien, en actividades acuosas menores a 0.5 y temperaturas mayores a 35 °C.

**Tabla 3.3.** Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas con relación 4:1.

<b>GM17%-MD66%-PSL17%</b>		
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>a<sub>w</sub></b>
25	13.79	0.551
35	13.43	0.450
40	15.11	0.444

<b>GM17%-MD17%-PSL66%</b>		
<b>T (°C)</b>	<b>Mo (kg H<sub>2</sub>O/100 kg s.s.)</b>	<b>a<sub>w</sub></b>
25	19.63	0.713
35	19.34	0.657
40	18.71	0.591

Domínguez *et al*, 2007 obtuvieron isotermas desorción de nuez macadamia a 25, 35 y 45°C aplicando el modelo de GAB y determinaron propiedades termodinámicas diferenciales e integrales ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta G$ ). Obteniendo un valor de entalpía diferencial mayor al valor de la entalpía integral durante la formación de la monocapa, asumieron que las máximas condiciones de estabilidad a 35°C se dieron en la zona mínima de entropía integral con una actividad acuosa ( $a_w$ ) de 0.4 y contenido de humedad de 1.38g H<sub>2</sub>O/100g s.s.

## CONCLUSIONES

- ◆ La ecuación de GAB describió satisfactoriamente el proceso de adsorción de humedad de las microcápsulas formuladas, demostrando un ajuste satisfactorio a los datos experimentales con un módulo de desviación relativo menor al 5% para ambas relaciones de mezclas 2:1 y 4:1 a 25°C, 35°C y 40°C.
- ◆ La mezcla GM17%-MD66%-PSL17% de acuerdo al estudio termodinámico, resultó ser más estable al tener el valor más bajo en el mínimo de entropía integral en comparación con la mezcla GM17%-MD17%-PSL66%, independientemente de la relación entre el agente encapsulante y el aceite encapsulado, es por ello que dicha mezcla se consideró como el mejor material para la microencapsulación del aceite esencial de *Pimenta dioica* L. Merrill.
- ◆ El análisis termodinámico de las isothermas de sorción basado en establecer condiciones de estabilidad máxima a partir de la entropía integral mínima permite determinar las mejores condiciones de almacenamiento (temperatura, humedad y actividad de agua) de microencapsulados de *Pimenta dioica* L. Merrill utilizando como material de pared matrices compuestas por mezclas de biopolímeros pero en diferentes proporciones, contribuyendo así al conocimiento para mejorar la vida útil y la funcionalidad de los productos secos.

## REFERENCIAS

- AL-MUHTASEB, A., McMINN, W., & MAGEE, T. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Trans IChemE*, 80.
- Alpizar-Reyes , E., & Villavicencio-Nuñez, F. (2013). *Efecto de la actividad de agua y temperatura de transición vítrea en la estabilidad de microcápsulas de jugo de betabel (Beta vulgaris L.)*. Toluca: Facultad de Química, UAEMex.
- Arslan, N., & Togrul, H. (2005). Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133–145.
- Arslan, N., & Togrul, H. (2005). Modelling of water sorption isotherms of macaroni stored in a chamber under controlled humidity and thermodynamic approach. *Journal of Food Engineering*, 69, 133–145.
- ASERCA. (Agosto de 2001). La pimienta una especie milenaria en un mercado especial. *Claridades Agropecuarias*, 3-17.
- Badui , S. (2012). *La ciencia de los Alimentos en la Práctica*. México : PEARSON EDUCACIÓN .
- Badui , S. (2013). *Química de los alimentos* (Quinta ed.). México: ALHAMBRA MEXICANA S.A. DE C.V.
- Bangs, W., & Reineccius, G. (1990). Prediction of Flavor Retention During Spray Drying: An empirical approach. *Journal of Food Science*, 55(6), 1683-1685.
- Baranauskieneú, R., Bylaiteú, E., Zy Ukauskaiteú, J., & Venskutoins, R. (2007). Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita L.*) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 3027-3036.

- Baranauskienė, R., Bylaite, E., Zy Ukauskaitė, J., & Venskutoins, R. (2007). Flavor retention of peppermint (*Mentha piperita* L.) essential oil spray-dried in modified starches during encapsulation and storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8), 3027-3036.
- Bayram, Ö., Bayram, M., & Tekin, A. (2005). Spray drying of sumac flavour using sodium chloride, sucrose, glucosa and starch as carriers. *Journal of Food Engineering*, 69, 253-260.
- Benítez, A., Tillán, J., & Cabrera, Y. (1998). Actividad analgésica y antipirética de un extracto fluido de *Pimenta dioica* L. y evaluación de su toxicidad aguda oral. *Revista Cubana de Farmacia*, 198-203.
- Beristain, C., & Vernon-Carter, E. (1994). Utilization of mesquite (*Prosopis juliflora*) gum as emulsion stabilizing agent for spray-dried encapsulated orange peel oil. *Drying Technology*, 12, 1727-1733.
- Beristain, C., Azuara, E., & Vernon-Carter, E. (2002). Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *Journal Food Science*, 67, 206-211.
- Beristain, C., García, H., & Vernon-Carter, E. (1999). Mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and Maltodextrin blends as wall materials for Spray Dried Encapsulated Orange Peel Oil. *Food Science and Technology International*, 5(4), 353-356.
- Beristain, C., García, H., & Vernon-Carter, E. (2001). Spray-dried encapsulation of cardamom (*Elleeria cardamomum*) essential oil with mesquite (*Prosopis juliflora*) gum. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 34, 398-401.
- Blahovec, J., & Yanniotis, S. (2009). Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, 91, 2-77.
- Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C., & Vernon-Carter, E. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids*, 24, 633-640.

- Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C., & Vernon-Carter, E. (2010). Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids*, 24, 633-640.
- Brazel, C. (1999). Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World*, 44(6), 388-390.
- Cano-Higuita, D. M., Villa-Vélez, H. A., Telis-Romero, J., Vázquez, H. A., & Nicoletti-Telis, V. R. (2015). Influence of alternative drying aids on water sorption of spray dried mango mix powders: A thermodynamic approach. *Food and Bioprocess Processing*, 93, 19–28.
- Chanamai, R., & McClements, J. (2001). Depletion Flocculation of Beverage Emulsions by Gum Arabic and Modified Starch. *Journal of food science: Food Engineering and Physical Properties*, 63(3), 457-463.
- Cruz Olivares, J., Pérez Alonso, C., & Barrera Pichardo, J. F. (2006). Extracción de aceite esencial de hojas y fruto de pimienta gorda mexicana (*Pimenta Dioica L. Merrill*). *Ciencias Agrícolas Informa*, 37-40.
- Dalgleish, D. (2004). Food Emulsions: Their Structures. En S. Friberg , K. Larsson , & J. Sjoblom , *Food Emulsions* (Cuarta ed., págs. 17-60). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Desai, K., & Park, H. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, 23, 1361-1391.
- Desai, K., & Park, H. (2005). Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology An International Journal*, 23, 1361-1391.
- Domínguez, L., Azuara, E., Vernon-Carter, E., & Beristain, C. (2007). Thermodynamic analysis of the effect of water activity on the stability of macadamia nut. *Journal of Food Engineering*, 81, 566-571.
- Fennema, O., Srinivasan, D., & Parkin , K. (2010). *Química de los alimentos* (Tercera ed.). México: Acribia.



- Gabas, A., Martinelli, L., & Romero, T. (2007). Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Drying technology*, 25, 2035-2045.
- Gabas, A., Menegalli, F., & Romero, T. (2000). Water sorption enthalpy-entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Food Engineering and Physical Properties*, 65, 680-684.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., & Saurel, R. (2007). Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients. *Food Research International*(40), 1107-1121.
- Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A., & Saurel, R. (2007). Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Research International*, 40, 1107-1121.
- González, R. (2002). Eugenol: propiedades farmacológicas y toxicológicas. Ventajas y desventajas de su uso. *Revista Cubana de Estomatología*.
- Gordon, M., & Taylor, J. (1952). Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. 1. Non-crystalline copolymers. *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493–500.
- Goula, A., Karapantsios, T., Achilias, D., & Adamopoulos, K. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85, 73–83.
- Green, C., & Espinosa, F. (1988). Jamaican and Central American Pimento (Allspice; *Pimenta dioica*): Characterization of flavour differences and other distinguishing features, Development. *Food Science*, 3-20.
- Guadarrama-Lezama, A. Y., & Fabela-Morón, M. F. (2008). *Elaboración y microencapsulación de salsa de chile manzano (Capsicum pubescens) mediante secado por aspersión*. Toluca: Facultad de Química, UAEMex.

- Hasenhuettl, G., & Hartel, R. (2008). *Food Emulsifiers and Their Applications* (Segunda ed.). New York, NY: Springer.
- Hecht, J., & King, C. (2000). Spray Drying: Influence of Developing Drop Morphology on Drying Rates and Retention of Volatile Substances. 1. Single-Drop Experiments. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 39(6), 1756-1765.
- Hernández-Torres, C., Iliina, A., Ventura-Sobrevilla, J. M., Belmares-Cerda, R. E., Contreras-Esquivel, J. C., Álvarez, G. M., & Martínez-Hernández, J. L. (2016). La microencapsulación de bioactivos para su aplicación en la industria. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50(1), 12-19.
- Hill, S., Ledward, D., & Mitchell, J. (1998). *Functional properties of food macromolecules: Emulsions and foams* (Segunda ed.). Maryland, EE.UU.: Aspen publishers Inc.
- Hill, T., Emmett, P., & Joyner, L. (1951). Calculation of thermodynamic functions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: Nitrogen on graphon. *Journal of American Chemical Society*, 73, 5102-5107.
- Hirasa, K., & Takemasa, M. (2002). *Ciencia y tecnología de las especias* (Segunda ed.). México: Acribia.
- Janiszewska, E., Jedlinska, A., & Witrowa-Rajchert, D. (2015). Effect of homogenization parameters on selected physical properties of lemon aroma powder. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 405-413.
- Kim, Y., & Morr, C. (1996). Microencapsulation properties of gum arabia and several food proteins: Spray drying orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44, 1314-1320.
- Krishnamoorthy, B., & Rema, J. (2004). Allspice. En K. Peter, *Handbook of herbs and spices* (págs. 117-139). Abington: Woodhead Publishing Limited, Cambridge England.

- Krishnan, S., Bhosale, R., & Singhal, R. (2005). Microencapsulation of cardamom oleoresin: Evaluation of blends of gum arabic, maltodextrin and modified starch as wall materials. *Carbohydrate Polymers*, 95-102.
- Kwapinska, M., & Zbicinski, I. (2005). Prediction of final product properties after cocurrent spray drying. *Drying Technology An International Journal*, 23, 1653-1665.
- Labuza, T. P. (1980). The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*(34), 36-41.
- Labuza, T., Kaanane, A., & Chen, Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal Food Science*, 50(2), 385-392.
- Lago, C. C., Liendo-Cárdenas, M., & Zapata-Noreña, C. P. (2013). Thermodynamic sorption properties of potato and sweetpotato flakes. *Food and Bioproducts Processing*, 91, 389–395.
- Lang, K., McCune, T., & Steinberg, M. (1981). A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal Food Science*, 46, 936-938.
- Lindsay, R. (2010). Aditivos Alimentarios. En O. Fennema, S. Damodaran , & K. Parkin , *Química de los alimentos* (Tercera ed., págs. 907-974). Acribia .
- Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., & Desobry, S. (2006). Flavor encapsulation and controlled release- a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 41, 1-21.
- Martín, M., Morales , M., Gallardo, V., & Ruiz , M. (2009). Técnicas de microencapsulación: una propuesta para microencapsular. *ARS Pharmaceutica*, 50, 43-50.
- Martinelli, L., Gabas, A. L., & Telis-Romero, J. (2007). Thermodynamic and Quality Properties of Lemon Juice Powder as Affected by Maltodextrin and Arabic Gum. *Drying Technology: An International Journal*, 25, 2035-2045.

- Martínez de la Cuesta , P., & Rus, E. (2004). *Operaciones de Separación en Ingeniería Química. Métodos de Cálculo*. Madrid : Pearson.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriott, P. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (Septima ed.). México: Mc Graw Hill.
- McClements, D. J. (2015). *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques* (3 ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Monroy Rivera , C. R. (2011). *Paquete Tecnológico Pimienta Gorda (Pimienta dioica L. Merril*. Tezonapa, Veracruz: Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias.
- Montenegro, M., Boiero, M., Valle, L., & Borsarelli, C. (2012). Gum Arabic: More Than an Edible Emulsifier. En C. J. Reinhard-Verbeek, *Products and applications of biopolymers* (págs. 3-26). Rijeka, Croatia: INTECH.
- Mujumdar , A. (2004). *Dehydration of products of biological origin*. EE.UU.: Science publishers Inc.
- Nourhene, B., Neila, B., Mohammed, K., & Nabil, K. (2008). Sorptions isotherms and isosteric heats of sorption of olive leaves (Chemlali variety): Experimental and mathematical investigations. *Food and Bioproducts Processing*, 86, 167–175.
- Nunes, R., & Rotstein, E. (1991). Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*, 9, 113-117.
- Oikonomopoulou, V., Krokida, M., & Karathanos, V. (2011). Structural properties of freeze-dried rice. *Journal of Food Engineering*, 107, 326–333.
- Onwulata, C., & Holsinger, V. (1995). Thermal properties and moisture sorption isotherms of spray dried encapsulated milk fat. *Journal of Food Processing and Preservation*, 19(1), 33-51.

- Pahlevanzadeh, H., & Yazdani, M. (2004). Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond. *Chemical Engineering Department Tarbiat Modarres University (TMU) Tehran, Iran*, 1-15.
- Pahlevanzadeh, H., & Yazdani, M. (2004). Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond. *Chemical Engineering Department Tarbiat Modarres University (TMU) Tehran, Iran*, 1-15.
- Pascual-Pineda, L., Flores-Andrade, E., Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J., Beristain, C., Gutiérrez-López, G., & Azuara, E. (2014). Micropores and Their Relationship with Carotenoids Stability: A New Tool to Study Preservation of Solid Foods. *Food Bioprocess Technol*, 7, 1160–1170.
- Pascual-Pineda, L., Flores-Andrade, E., Alamilla-Beltrán, L., Chanona-Pérez, J., Beristain, C., Gutiérrez-López, G., & Azuara, E. (2014). Micropores and Their Relationship with Carotenoids Stability: A New Tool to Study Preservation of Solid Foods. *Food Bioprocess Technol*, 7, 1160–1170.
- Pedroza-Islas, R., Vernon-Carter, E., Durán-Domínguez, C., & Trejo-Martínez, S. (1999). Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation-I, Microcapsule particle size, morphology and microstructure. *Food Research International*, 32, 367-374.
- Pérez-Alonso, C., Báez-González, J., Beristain, C., Vernon-Carter, E., & Vizcarra-Mendoza, M. (2003). Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for their use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, 53, 197-203.
- Pérez-Alonso, C., Beristain, C., Calleros-Lobato, C., Rodríguez-Hueso, M., & Vernon-Carter, E. (2006). Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blend carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers*, 77, 753-760.
- Pino, J., & Borges, P. (1999). Los componentes volátiles de las especias I. Métodos de obtención y análisis. *Revista Agroquímica Tecnológica Alimentaria*, 39-45.

- Pitalua, E., Jimenez, M., Vernon-Carter, E., & Beristain, C. (2010). Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material. *Food and Bioproducts Processing*, 88, 253–258.
- Pitalua, E., Jimenez, M., Vernon-Carter, E., & Beristain, C. (2018). Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material. *Food and Bioproducts Processing*, 88, 253–258.
- Polatoglou, B., Vildan-Bese, A., Kaya, M., & Aktas, N. (2011). Moisture adsorption isotherms and thermodynamics properties of sucuk (Turkish dry-fermented sausage). *Food and Bioproducts Processing*, 89, 449–456.
- Rascón, M., Bonilla, E., García, H., Salgado, M., González-Arno, M., & Beristain, C. (2015). Tg and aw as criteria for the oxidative stability of spray-dried encapsulated paprika oleoresin. *Eur Food Res Technol*.
- Ré, M. (2006). Formulating Drug Delivery Systems by Spray Drying. *Drying technology: An international journal*, 24, 433-446.
- Ré, M. I. (1998). Microencapsulation by spray drying. *Drying technology: An international journal*, 16(6), 1195-1236.
- Ré, M. I. (2008). Drying technology: An international journal. *microencapsulation by spray drying*, 16:6, 1195-1236.
- Reineccius, G. A. (2004). The Spray Drying of Food Flavors. *Drying Technology: An International Journal*, 22:6, 1289-1324.
- Rizvi, S., & Benado, A. (1984). Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, 38, 83-92.
- Rockland, L. B., & Beuchat, L. R. (1987). Water activity: Theory and Applications to Food. *New York: Marcel Dekker*.

- Rodríguez , M., García, D., García, M., Pino , J., & Hernández , L. (1996). Actividad antimicrobiana de pimienta dioica. *Revista Agroquímica Tecnológica Alimentaria*, 107-110.
- Rodríguez, M., Gacía, D., García, M., Pino, J., & Hernández, L. (1999). Actividad antimicrobiana de pimienta dioica. *Revista Agroquímica Tecnológica Alimentaria* , 107-110.
- Rodríguez-Huezo, M., Pedroza-Islas, R., Prado-Barragán, L., Beristain, C., & Vernon-Carter, E. (2006). Microencapsulation by Spray Drying of Multiple Emulsions Containing Carotenoids. *Journal Food Science*, 69, 351-359.
- Sánchez-Sáenz, E. O., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Baéz-González, J. G., & Rodríguez-Huezo, M. E. (2011). Establishing the Most Suitable Storage Conditions for Microencapsulated Allspice Essential Oil Entrapped in Blended Biopolymers Matrices. *Drying Technology*, 29, 863–872.
- Secretaria de Gobernación SEGOB. (14 de Febrero de 2014). *Diario Oficial de la Federación*. Obtenido de Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios: [http://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5332690&fecha=14/02/2014](http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5332690&fecha=14/02/2014)
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). (24 de Diciembre de 2017). *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola*. Obtenido de gob.mx: <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>
- Shahidi, F., & Han, X. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Review Food Science Nutrition* (33), 501-547.
- Shahidi, F., & Han, X. Q. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Critical Review in Food Science and Nutrition*(33), 501-407.
- Shaikh, J., Bhosale, R., & Singhal, R. (2006). Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Journal of Food Chemistry*, 94, 105-110.

- Shinoda, K., & Friberg, S. (1994). *Emulsions and solubilization* (Segunda ed.). E.E.U.U: John-Wiley & Sons Inc.
- Smith, P. (2011). *Introduction to Food Process Engineering* (Segunda ed.). New York: Springer.
- Souza, C., & Oliveira, W. (2012). Microencapsulation of Ketoprofen in Blends of Acrylic Resins by Spray Drying. *Drying Technology: An International Journal*, 30, 263-275.
- Tainter, D., & Grenis, A. (1993). *Spices and Seasonings*. New York : VCH Publishers, Inc.
- Telis-Romero, J., Kohayakawa, M., Silveira, J., Pedro, M., & Gabas, A. (2005). Enthalpy-entropy compensation based on Isotherms of mango. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 25, 297-303.
- Treybal, R. (1997). *Operaciones de transferencia de masa* (Segunda ed.). México : McGraw Hill.
- Vaidya, S., Bhosale, R., & Singhal, R. (2006). Microencapsulation of cinnamon oleoresin by spray drying using different wall materials. *Drying Technology*, 24, 983-992.
- Valero-Valdivieso, M., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS. *DYNA*, 80(181), 171-180.
- Velázquez-Gutiérrez, S. K. (2014). *Estudio Térmico y Termodinámico del Mucílago Extraído de la Semilla de Chía (Salvia hispanica L) para Establecer Condiciones de Estabilidad y Funcionalidad*. Toluca: Facultad de Química, UAEMex.
- Walstra, P. (1987). *Food structure and behaviour*. Londres: Academic Press.
- Zheng, L., Ding, Z., Zhang, M., & Sun, J. (2011). Microencapsulation of bayberry polyphenols by ethyl cellulose: Preparation. *Journal of Food Engineering*, 104, 89-95.