



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Química



“Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción”

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

RUBÉN GÓMEZ TARANGO

Director de tesis:

DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO

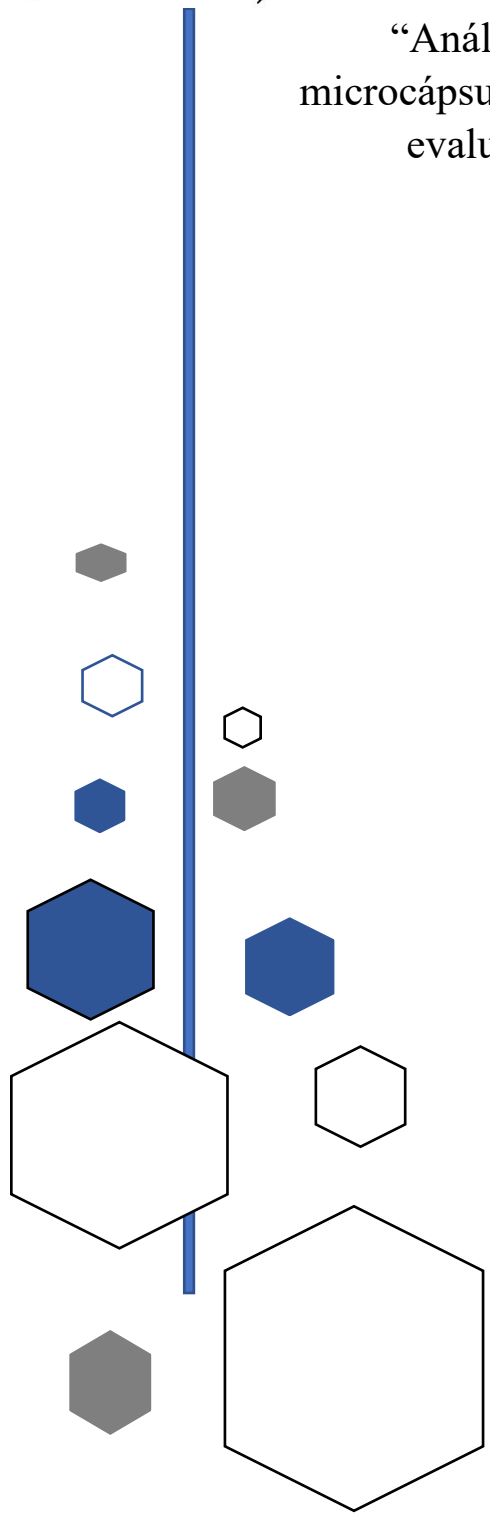
Coasesor Interno.

DR JULIAN CRUZ OLIVARES

Coasesor Externo

DRA. STEFANI CORTÉS CAMARGO

Toluca, México, Marzo 2023



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Estado de México por financiar esta tesis mediante el proyecto con clave 6661/2022SF, “Diseño y análisis de la estructura física de microcápsulas de aceite de linaza mediante secado por aspersión empleando mezclas de proteína de chícharo y polisacáridos como agentes encapsulantes”

Índice general

| | |
|--|----|
| Nomenclatura | 6 |
| Resumen | 7 |
| 1 Introducción | 8 |
| 2 Antecedentes | 10 |
| 2.1 Sabor y saborizantes. | 10 |
| 2.1.1 Clasificación de los saborizantes. | 11 |
| 2.2 Aditivo alimentario, coadyudante alimentario y enriquecedor | 13 |
| 2.3 Nuez..... | 14 |
| 2.4 Tecnología de encapsulación | 15 |
| 2.4.1 Microencapsulación | 15 |
| 2.4.2 Nanoencapsulación | 16 |
| 2.4.3 Usos y ventajas..... | 16 |
| 2.5 Técnicas de encapsulación | 17 |
| 2.5.1 Procesos Físicos..... | 17 |
| 2.5.2 Procesos Químicos | 24 |
| 2.5.3 Procesos Físicoquímicos..... | 26 |
| 2.6 Agentes Encapsulantes/ (Materiales de pared) | 28 |
| 2.6.1 Biopolímeros | 29 |
| 2.7 Estabilidad de los sistemas microencapsulados..... | 31 |
| 2.7.1 Isoterma de sorción..... | 32 |
| 2.7.2 Modelo de GAB | 33 |
| 2.7.3 Propiedades de sorción en microcápsulas..... | 34 |
| 2.8 Propiedades termodinámicas diferenciales de las microcápsulas..... | 35 |
| 2.8.1 Entalpía diferencial..... | 35 |
| 2.8.2 Entropía diferencial..... | 36 |
| 2.8.3 Energía libre de Gibss..... | 36 |
| 2.9 Teoría de compensación. | 36 |
| 3 Justificación, hipótesis y objetivos | 38 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1 | Justificación | 38 |
| 3.2 | Hipótesis..... | 39 |
| 3.3 | Objetivo general | 39 |
| 3.4 | Objetivos particulares..... | 39 |
| 4 | Metodología | 40 |
| 4.1 | Materiales | 40 |
| 4.2 | Métodos | 40 |
| 4.2.1 | Formulación de emulsiones | 40 |
| 4.2.2 | Secado por aspersión de las emulsiones..... | 40 |
| 4.2.3 | Isotermas de adsorción de las microcápsulas..... | 40 |
| 4.2.4 | Ajuste del proceso de adsorción de vapor de agua en las microcápsulas empleando el modelo de GAB | 41 |
| 4.2.5 | Propiedades termodinámicas diferenciales (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs) 42 | |
| 4.2.6 | Morfología de las microcápsulas..... | 43 |
| 4.2.7 | Propiedades de sorción de humedad de las microcápsulas. | 43 |
| 4.2.8 | Teoría de compensación | 43 |
| 5 | Resultados y discusión | 45 |
| 5.1 | Isotermas de adsorción para las microcápsulas de saborizante de nuez. | 45 |
| 5.2 | Propiedades termodinámicas diferenciales de los sistemas MMG _{100%} MWPC _{100%} y MMG _{50%} - MWPC _{50%} | 61 |
| 5.2.1 | Entalpia diferencial de sorción..... | 61 |
| 5.2.2 | Energía libre de Gibbs. | 64 |
| 5.2.3 | Entropía diferencial de sorción. | 67 |
| 5.2.4 | Teoría isocinética (compensación entalpia diferencial-entropía diferencial)..... | 69 |
| 5.2.5 | Morfología de los sistemas MMG _{100%} , MWPC _{100%} , MMG _{50%} -MWPC _{50%} obtenidas mediante análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) | 72 |
| 5.3 | Propiedades de sorción de los sistemas MMG _{100%} MWPC _{100%} y MMG _{50%} -MWPC _{50%} | 76 |
| 5.3.1 | Área superficial específica..... | 76 |
| 5.3.2 | Radio de poro..... | 78 |
| 6 | Conclusiones | 82 |
| 7 | Bibliografía | 84 |

Índice de Tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MMG _{100%} | 60 |
| Tabla 2: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MWPC _{100%} | 60 |
| Tabla 3: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} | 60 |
| Tabla 4: Temperatura isocinética de los sistemas MMG _{100%} , MWPC _{100%} , MMG _{50%} -MWPC _{50%} | 70 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representación de la ME mediante el SD | 23 |
| Figura 2: Clasificación de los biopolímeros | 30 |
| Figura 3a: Isotermas experimentales de adsorción del sistema MMG _{100%} @ 25, 35 y 40 °C | 46 |
| Figura 3b: Isoterma de adsorción del sistema MMG _{100%} @ 25 °C | 47 |
| Figura 3c: Isoterma de adsorción del sistema MMG _{100%} @ 35 °C | 48 |
| Figura 3d: Isoterma de adsorción del sistema MMG _{100%} @ 40 °C | 49 |
| Figura 4a: Isotermas experimentales de adsorción del sistema MWPC _{100%} @ 25, 35 y 40 °C | 50 |
| Figura 4a: Isoterma de adsorción del sistema MWPC _{100%} @ 25 °C | 51 |
| Figura 4c: Isoterma de adsorción del sistema MWPC _{100%} @ 35 °C | 52 |
| Figura 4d: Isoterma de adsorción del sistema MWPC _{100%} @ 40 °C | 53 |
| Figura 5a: Isoterma experimental de adsorción del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} @ 25, 35 y 40 °C | 54 |
| Figura 5b: Isotermas de adsorción del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} @ 25 °C | 55 |
| Figura 5c: Isotermas de adsorción del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} @ 35 °C | 56 |
| Figura 5d: Isoterma de adsorción del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} @ 40 °C | 57 |
| Figura 6: M ₀ para los sistemas MMG _{100%} y MMG _{50%} -MWPC _{50%} a diferentes temperaturas. | 58 |
| Figura 8: Energía libre de Gibbs para MMG _{100%} | 65 |
| Figura 9: Energía libre de Gibbs para MWPC _{100%} | 66 |
| Figura 10: Energía libre de Gibbs para MMG _{50%} -MWPC _{50%} | 66 |
| Figura 11: Entropía diferencial para MMG _{100%} | 68 |
| Figura 12: Entropía diferencial para MWPC _{100%} | 68 |
| Figura 13: Entropía diferencial para MMG _{50%} -MWPC _{50%} | 69 |
| Figura 17 a): Análisis del sistema MMG _{100%} mediante SEM @ 200 μm | 73 |
| Figura 17 b): Análisis del sistema MMG _{100%} mediante SEM @ 20 μm. | 74 |
| Figura 18 a): Análisis del sistema MWPC _{100%} mediante SEM @ 200 μm. | 74 |
| Figura 18 b): Análisis del sistema MWPC _{100%} mediante SEM @ 20 μm. | 75 |
| Figura 19 a): Análisis del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} mediante SEM @ 200 μm. | 75 |
| Figura 19 b): Análisis del sistema MMG _{50%} -MWPC _{50%} mediante SEM @ 20 μm. | 76 |

Nomenclatura

ME: Microencapsulación.

MC: Microcápsulas.

MEs: Microesferas.

NC: Nanocápsulas.

NEs: Nanoesferas.

SD: Secado por aspersión.

a_w: Actividad de agua.

T_β: Temperatura isocinética.

T_{hm}: Temperatura media armónica.

s.s: Solido Seco.

MG: Goma de mezquite.

WPC: Concentrado de proteína de suero de leche.

MG-WPC: Mezcla de Goma de mezquite con concentrado de proteína de leche.

MMG_{100%}: Sistema microencapsulado de goma de mezquite.

MWPC_{100%}: Sistema microencapsulado de concentrado de proteína de leche.

MMG_{50%}-MWPC_{50%}: Sistema microencapsulado de goma de mezquite con concentrado de proteína de suero de leche en una relación 1:1.

Resumen

Este proyecto aborda el estudio fenomenológico de la adsorción de vapor de agua en sistemas microencapsulados de saborizante de nuez obtenidos mediante secado por aspersión, así como su respectivo estudio termodinámico para establecer su estabilidad física y correlacionarla con su morfología. Par ello se produjeron tres sistemas de microcápsulas empleando concentrado de proteína de suero de leche y goma de mezquite como agentes encapsulantes, y una mezcla de ambos biopolímeros.

Primeramente, para generar la incorporación del saborizante se realizaron tres emulsiones de aceite en agua junto con los agentes encapsulantes, donde el líquido obtenido fue alimentado a un secador por aspersión con una temperatura de aire a la entrada de 150 ± 5 °C para obtener los microencapsulados requeridos.

La adsorción de las moléculas de agua para cada sistema microencapsulado se estudió a partir de la obtención de sus isothermas experimentales generadas a 25°C, 35°C y 40°C empleando el método gravimétrico de celdas en equilibrio; después se empleó el modelo teórico de G.A.B. para describir el comportamiento de sorción dado que este modelo otorga un significado físico a cada una de sus variables. Posteriormente se llevó a cabo un análisis termodinámico de sorción y se evaluaron las propiedades de adsorción de las microcápsulas para establecer la estabilidad física de los encapsulados y se correlacionaron los resultados con la morfología de estos.

Las isothermas de adsorción mostraron un comportamiento tipo sigmoideal para las condiciones estudiadas. En este estudio se encontró que los valores del contenido de humedad en la monocapa oscilan entre 4.148 y 5.520 kg H₂O/100 kg s.s. Por otro lado, se logró relacionar la estructura física de los microencapsulados (morfología) con las propiedades de sorción y el proceso termodinámico a través de la teoría isocinética, donde se estableció que la adsorción de las moléculas de agua se lleva a cabo en la zona de microporos principalmente y donde los procesos entrópicos predominan dado que para todos los sistemas estudiados su temperatura isocinética T_{β} es menor que la temperatura media armónica T_{hm} .

1 Introducción

Dados los beneficios nutrimentales que aporta la nuez a la salud humana, se considera el sabor de este fruto a un buen aliciente para ser agregado a productos de venta en el mercado. En cuanto a la producción de la nuez, México posee el 52 % del mercado, lo que lo posiciona como el segundo productor a nivel mundial más importante, dando así un importante valor agregado a la investigación y desarrollo de nuevos productos derivados del sabor de la nuez.

El sabor es uno de los parámetros sensoriales más importantes que el consumidor toma en cuenta al momento de adquirir o consumir un alimento ya sea de carácter natural o procesado, además este atributo sensorial define en gran medida el ciclo de vida del producto.

Por este motivo, la industria alimentaria se ha enfocado en desarrollar y producir saborizantes de fuentes naturales, sin embargo, uno de sus inconvenientes dada su naturaleza es la susceptibilidad a deteriorarse por el contacto directo con factores fisicoquímicos como lo son luz, temperatura, pH, oxígeno, entre otros. Para ello es necesario minimizar la interacción directa entre los saborizantes naturales y su medio, preservando así su funcionalidad durante su extracción, procesamiento, transporte, pero sobre todo durante su almacenamiento. A nivel industrial la tecnología de encapsulación es una alternativa viable y factible para esta problemática.

En la industria alimentaria, el secado por aspersión es la técnica de encapsulación mayormente empleada por ser una operación unitaria de fácil implementación y de operación continua, siendo así rentable y de fácil escalamiento. Sin embargo, para conseguir una exitosa encapsulación mediante esta tecnología, es necesario llevar una correcta elección del material de pared, para lo que en el mercado se tiene una gran diversidad de biopolímeros que son y pueden ser empleados para este fin, donde para este trabajo se destaca el uso de gomas y proteínas dada la capacidad de formación de emulsiones estables que proporcionan, así como de proveer buenas propiedades de formación de película que protegen el ingrediente activo.

Adicionalmente a la obtención de estos sistemas es necesario el establecer condiciones de almacenamiento apropiados, ya que es un factor clave al momento de determinar la calidad de

las microcápsulas. Para ello los microencapsulados se pueden analizar desde el punto de vista morfológico, correlacionando así esta propiedad con su estabilidad física y/o fisicoquímica. Dicho análisis puede llevarse a cabo mediante el estudio del proceso de adsorción de humedad de las microcápsulas o bien a través de un estudio termodinámico de adsorción.

Por lo anterior, en este estudio se centró en analizar la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez obtenidas mediante la tecnología de secado por aspersión con la finalidad de buscar correlacionar la su estructura (morfología) con su estabilidad física a través de un análisis de adsorción de humedad y un estudio termodinámico de adsorción.

2 Antecedentes

A lo largo del tiempo se han buscado desarrollar nuevas técnicas que permitan preservar o incrementar el tiempo de vida útil de flores y frutos, principalmente con la finalidad de extraer ciertos componentes que otorguen características o atributos sensoriales a los alimentos brindando así una mayor oportunidad de aceptabilidad por parte del consumidor. [1]

En la cadena de suministro de esta industria, existe también una alta susceptibilidad de mermas económicas, que van desde la etapa de cultivo hasta su comercialización, estas pérdidas son causadas principalmente por carencias en el manejo postcosecha y al corto tiempo de vida del producto en el mercado, razón por la que la industria de alimentos se ha interesado, aún más, en los productos derivados de frutos. [1]

2.1 Sabor y saborizantes.

Un punto importante de entender es la diferencia que existe entre el termino sabor y saborizantes, pues en ocasiones en el día a día puede usarse de forma indistinta. El primer término se refiere a las características de cualquier material que puede ser percibido a través de los sentidos como lo es el gusto y el tacto, así como por sus receptores generales de dolor según sean interpretados por el cerebro, es decir el sabor es una propiedad de los saborizantes [2] que es medida a través de la percepción. Usualmente la forma de definir el tipo de saborizante a emplear así como la cantidad se hace a través de un estudio de análisis sensorial con un panel de expertos o dirigido a un grupo de consumidores finales dependiendo de la etapa del proyecto, los cuales evalúan distintas muestras para un mismo producto cambiando cierta variable de interés como puede ser la concentración, método de aplicación, entre otras; donde a través de un estudio estadístico de estos resultados de evaluación se determina cual sería la mejor opción para ofrecer al mercado.

Por otro lado, los saborizantes no son únicamente las sustancias que tienen un sabor dulce, amargo o salado, sino más bien es toda sustancia saborizante y/o compuesto saborizante que es obtenido por tratamiento térmico, así como saborizante para dar sabor ahumado o una mezcla de ambos que pueden contener ingredientes alimenticios no saborizantes los cuales son agregados usualmente con el fin de mejorar su aplicación sobre la base del producto final. [2]

Dejando en claro esto, los saborizantes son definidos como el producto que es añadido a todo alimento con el propósito de dar, transformar o resaltar el sabor de este; recalando que quedan

fuera los acentuadores de sabor los cuales son considerados aditivos alimentarios según los aditivos alimentarios del Codex. [2]

2.1.1 Clasificación de los saborizantes.

Existen distintas formas en las que se clasifican los saborizantes, estas clasificaciones su denotación en la industria, sustancias por las que son conformadas o su presentación comercial.

De acuerdo con los saborizantes son clasificados en base a las siguientes subcategorías: [3]

- ✓ **Aceites esenciales y sus mezclas:** Productos volátiles, que pueden ser o no concentrados, de consistencia oleosa debido a que son extraídos de vegetales y por ende constituidos por el principio oloroso y sávido. Estas sustancias pueden ser adicionadas como aromatizantes naturales.
- ✓ **Esencias naturales:** Todo producto conseguido por el corte (dilución) de un aceite esencial natural con los solventes permitidos como lo son el alcohol etílico o propilenglicol.
- ✓ **Extractos, extractos destilados aromáticos y saboreados:** Todo producto conseguido de los vegetales a través de procesos como la maceración, percolación, destilación u otros, que permitan obtener sus principales notas de sabor y aroma.
- ✓ **Concentrado no natural de aceites esenciales:** Todo producto conseguido por la adición de modificadores tales como emulsificantes, enturbiantes, acidulantes, colorantes u otro aditivo permitido a los aceites esenciales, exceptuando toda sustancia aromática artificial.
- ✓ **Bases artificiales:** Es todo producto resultante por la mezcla de sustancias aromáticas obtenidas por síntesis química de manera artificial.
- ✓ **Esencias artificiales:** Todo producto conseguido por el corte (dilución) de un base artificial con los solventes permitidos como lo son el alcohol etílico o propilenglicol o por síntesis directa a partir de sus componentes.

De forma más tradicional y de manera menos compleja se puede encontrar la siguiente clasificación de acuerdo con Bringas-Lantigua & Pino [3]:

- ✓ **Saborizantes naturales:** Son aquellos productos obtenidos de las frutas y plantas mediante procesos que sean idóneos para rescatar la mayor cantidad de componentes

volátiles los cuales son los encargados de definir el olor y sabor de material. Algunos procesos que se usan actualmente son la extracción con disolventes, destilación, maceración y concentración un ejemplo de este subgrupo lo forman los aceites esenciales.

- ✓ **Saborizantes similares a los naturales:** Se trata de aquella mezcla de compuestos sintéticos en proporción igual o similar a las sustancias presentes en productos de la naturaleza, con la finalidad de intentar imitar su sabor.
- ✓ **Saborizantes artificiales:** Son creados por la imaginación del saborista generalmente para un mercado en específico que se requiera cubrir una necesidad del consumidor final, resaltando así que su olor y sabor final no se encuentran en ningún elemento de la naturaleza.

Por último, se pueden clasificar los saborizantes de acuerdo con su presentación comercial de acuerdo con Wright [4]:

- ✓ **Saborizantes secados por aspersión:** El secado por aspersión es el método por excelencia a nivel industrial para la producción de saborizantes en polvo, los cuales típicamente se producen a través de formar una emulsión que contiene una solución de goma acuosa la cual sirve de manera general como un matriz que soporto el saborizante para luego ser secado por aspersión en la cámara del equipo de proceso.
- ✓ **Saborizantes líquidos solubles en agua:** Este es el subgrupo de sabores más comunes, y está constituido tanto por saborizantes sintéticos y naturales. Su característica de estos es que sus componentes se disuelven en un solvente simple como lo son el propilenglicol, triacetina o etanol, buscando su posible adición al agua.
- ✓ **Saborizantes líquidos solubles en aceite:** Son aquellos saborizantes que presentan solubilidad en aceite cuando el producto final contiene aceite o una grasa con el fin de obtener una buena integración o por el contrario cuando se el producto final no es compatible con el agua, tal es el caso del chocolate.
- ✓ **Saborizantes a base de emulsión:** Este tipo de saborizante tiene dos usos muy puntuales, la primera y más importante es cuando se busca ofrecer una forma económica y eficaz de ofrecer un sabor, mientras la segunda se basa en el aspecto técnico cuando se busca obtener cierto grado de turbidez en el producto final, un ejemplo de ello son las

emulsiones, basadas en aceite de naranja, las cuales son empleadas de manera frecuente para dar turbidez a una bebida.

Una distinción que vale la pena aclarar es una distinción que hace la IOFI [2] respecto a la denotación para cuando se habla de compuesto o sustancia en el ámbito de saborizantes. Aunque ambas son obtenidas por procesos físicos, enzimáticos o microbiológicos los cuales pueden producir cambios inevitables, pero no intencionales en la estructura del saborizante. Es así que cuando se habla de compuesto se refiere a aquellos saborizantes naturales en los que se incluyen los aceites esenciales, esencias, proteínas hidrolizadas, destilados, entre otros; mientras que una sustancia saborizante se trata de aquellas que están definidas químicamente y son formadas ya sea por síntesis química (para el caso de sustancias saborizante sintética) o por un material de origen animal o vegetal que es el caso cuando son identificadas dentro de una matriz de este estilo.

2.2 Aditivo alimentario, coadyudante alimentario y enriquecedor

Los aditivos se encuentran de forma principal en los alimentos industriales y conservas, el fin de estas sustancias es garantizar una calidad perdurable ya que sirven para la mejorar del aspecto, conservación, aroma y sabor de los alimentos agregando o no un valor nutritivo. [5]

Sin embargo, el empleo de estos compuestos no es una práctica moderna, el uso de los primeros aditivos data de hace 7000 años en Asia central donde se utilizaba la sal como aditivo en la técnica de salazón como método de conservación, así como los colorantes [6]

Los aditivos se agregan a los alimentos con el único fin de hacerlos sensorialmente más atractivos, es decir cuanto mayor sea la transformación o coloreado de un producto, mayor es la probabilidad de que contenga numerosos aditivos, aplicando esto especialmente en el caso de las golosinas, aperitivos, refrescos, productos de confitería, salsas, postres, salazones, huevas de pescado, helados, bebidas alcohólicas y sopas deshidratadas. [5]

Por otro lado, hay términos que pudieran confundirse con la definición de aditivo teniendo en primer lugar los coadyuvantes, seguidos los enriquecedores y por ultimo los mejorantes todos ellos pertenecientes al ámbito alimentario. El primero de estos términos de acuerdo con Calvo & Morales [7], es todo producto que no se consume como ingrediente alimentario pero que se emplea a propósito para el tratamiento de los alimentos pero que una vez que se realizó la acción

desaparece y por ende no permanece en el producto final o en dado caso se presenta en cantidades pequeñas que no tienen algún efecto tecnológico. Por otro lado, los enriquecedores son nutrientes añadidos intencionalmente al alimento para aumentar su valor nutritivo mientras que los mejorantes es una mezcla de ingredientes y aditivos con el fin de aumentar la calidad del producto final además de mejorar las condiciones durante la elaboración del alimento.

2.3 Nuez.

El nogal, pertenece al género *Juglans*, este árbol se caracteriza por ser de las especies más conocidas y difundidas de la familia *Juglandaceae*, debido a su utilidad tanto agrícola como forestal, debido a su producción de frutos comestibles de gran valor agregado que es el caso de las nueces. [8]

En este momento la obtención de nuez pecanera procede en su mayoría de sembradíos y no de bosques naturales. Los puntos importantes a considerar para calidad de este producto son el tamaño y condición de la almendra y el fruto, así como su color. [9]

Al ser las nueces un fruto seco son una excelente fuente de nutrientes al aportar un elevado contenido de proteínas, fibra, antioxidantes, minerales y vitaminas B y E en conjunto con su alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados, relacionando así a este fruto con la ayuda a la reducción de enfermedades tales como diabetes tipos II y cardiovasculares o coronarias. Diversos estudios han determinado que el aceite de esta semilla y sus componentes están regulados genéticamente, pero estos pueden verse afectados por diversos factores ambientales. [10]

Hablando en términos de economía, la nuez pecanera representa una actividad muy importante tanto para el norte de México como para estados fronterizos en el sur con los Estados Unidos. La producción de este fruto en México se elevó cerca del 80% en el periodo de 2003 a 2015 alcanzando para este último año la producción de alrededor de 110 mil toneladas y una superficie sembrada de más de 104 mil hectáreas Este cultivo ha llevado a México a posicionarse de manera importante en el mercado, a nivel mundial ocupa el segundo lugar como productor y el primer lugar como exportador; teniendo la posibilidad de incrementar sus números en este último punto debido al potencial mercado en lugares como Japón y Europa dada su creciente demanda por

este producto, permitiéndose así diversificarse del mercado estadounidense, que es el tradicionalmente preferido por México. [9]

La producción conjunta de nuez entre estos dos países fue de 271 000 toneladas para el año 2016 con una participación del 52% de México presentando con estos valores una tasa de crecimiento anual del 15.6%, mientras que para el caso de Estados Unidos de América únicamente fue de 12.4%. [9]

2.4 Tecnología de encapsulación

La encapsulación es el recubrimiento de ingredientes sensibles tales como moléculas bioactivas o nutracéuticos, ya sean sólidos, líquidos o gaseosos entre los que se encuentran esencias, vitaminas, enzimas, microorganismos, minerales, colorantes, saborizantes, fragancias, lípidos, así como células vivas (probióticos); todos estos conocidos como material del núcleo, los cuales son protegidos por una capa denominada material de pared. [11].

La encapsulación tiene como principal finalidad disminuir la interacción del núcleo con el medio, ya que reduce la tasa de transferencia de masa de los compuestos núcleo hacia el medio ambiente, además de incrementar la disposición de manipulación de la sustancia encapsulada permitiendo así el control de la liberación [12]. Las cápsulas pueden liberar su contenido a velocidades controladas siempre y cuando se encuentren bajo condiciones específicas permitiendo así proteger el ingrediente activo encapsulado de factores como la luz y el oxígeno, efectuando de esta forma su función de preservación de las propiedades biológicas o fisicoquímicas. [13]

2.4.1 Microencapsulación

El proceso de microencapsulación (ME) está determinado por el tamaño de partículas que se encapsula, las microcápsulas (MC) se encuentran en un intervalo de 0.2 a 5,000 μm mientras que las nanocápsulas (NC) $\leq 0.2 \mu\text{m}$. [14]. Tanto el tamaño como la forma dependen de las propiedades fisicoquímicas del material y composición de pared, así como de la técnica de microencapsulación empleada. [15]

Las cápsulas por su forma y construcción se dividen en dos grupos: MC (mononuclear) y microesferas (MEs) (matricial), las primeras constan de un núcleo central interior en el que se encuentra la sustancia activa, que es cubierta a su vez por una capa de polímero que constituye la membrana de la cápsula. [16] De manera análoga, las (MEs) son sistemas de matriz en la cual

el núcleo se encuentra uniformemente disperso en una red de polímeros, pueden ser microesferas homogéneas o heterogéneas dependiendo si el núcleo es molecular, es decir esta disuelto o en forma de partículas (suspensión),

Sin embargo, es interesante mencionar la clasificación mencionado por [17] donde además de estos dos tipos de grupos mononuclear y matricial se menciona en un tercer punto el caso de las capsulas polinucleares las cuales constan de varios núcleos contenidos en un mismo material de pared.

2.4.2 Nanoencapsulación

Manteniendo la analogía con lo mencionado en el apartado de microencapsulación, el término nanopartícula hace alusión al nombre colectivo que se da para las NC y nanoesferas (NEs), donde el primer término se refiera a un sistema de encapsulación core-shell, mientras que NE se utiliza cuando poseen una estructura de tipo matricial. [18] Así mismo la nanoencapsulación consiste en la retención de agentes bioactivos dentro de materiales de soporte con una dimensión a nanoescala. [15]

Se ha demostrado que las nanoformulaciones mejoran la ingesta, absorción y biodisponibilidad tanto de nutrientes como de suplementos en el organismo, en comparación con su equivalente a granel, por ello actualmente, los nanoproductos resultantes de estas formulaciones son enfocados a la producción y envasado de suministros con efectos benéficos para la salud. [19] Es así como las áreas de crecimiento prometedoras para el futuro cercano se centran en la creación de empaques eficaces y/o inteligentes de principios activos que sean de beneficio tanto en el rubro de la salud humana como de su alimentación a través de alimentos funcionales. [15]

2.4.3 Usos y ventajas

Los fines con los que es empleada la encapsulación son bastante extensos, sin embargo, se puede encontrar su uso de forma usual en la industria alimentaria [20], farmacéutica [21], de cosméticos y agricultura [22] entre otros.

Además del control de liberación que permite se obtengan productos con mejores características sensoriales y nutricionales, existe una gran variedad de ventajas que tiene la encapsulación, la principal es impedir que el compuesto en el núcleo sufra reacciones de oxidación debido a la luz, oxígeno, calor, humedad o pH principalmente. [11]

De igual forma el encapsulamiento ayuda que los materiales frágiles mantengan la estabilidad y viabilidad de la sustancia, permitiendo mejorar la apariencia, color, sabor, valor nutritivo y textura de los productos, [23] como también la reducción de la volatilidad y extensión de la vida útil de compuestos biológicos como es el caso de los sabores y aceites esenciales en la industria alimentaria, la cual emplea la microencapsulación (ME) para la transformación de sustancias activas en solidas reduciendo así costos en sus diferentes procesos [13].

2.5 Técnicas de encapsulación

A pesar de que la encapsulación es un proceso noble en el que se busca el recubrimiento de un compuesto de interés sensible a un determinado medio, de forma natural no existe un material de pared que pueda ser usado de forma universal en toda aplicación. Por lo que a lo largo de la historia se han desarrollado diversos métodos para llevar a cabo el proceso de encapsulación, los cuales de acuerdo con [12, 24] pueden ser clasificados de la siguiente forma:

- I. Procesos físicos: Secado por aspersion, aspersion por enfriamiento, extrusión y recubrimiento por aspersion.
- II. Procesos químicos: Polimerización interfacial e inclusión molecular.
- III. Procesos fisicoquímicos: Coacervación simple o compleja, coalescencia, atrapamiento en liposomas y gelificación.

2.5.1 Procesos Físicos

Independientemente del área, un proceso físico se entiende de acuerdo al concepto de [24], como aquel en donde se estudian las propiedades, comportamiento de la materia y energía a través del tiempo y el espacio, así como cualquier cambio en ella, siempre que no altere la naturaleza de la misma estudiando además las interacciones de estos cuatro conceptos entre sí.

2.5.1.1 Enfriamiento por aspersion (Spray Chilling)

También conocido como spray cooling, spray congeleaning o prilling es el proceso capaz de formar partículas desde unas cuantas micras hasta varios milímetros. Este proceso se puede dividir en tres partes fundamentales que son la fuente de atomización, cámara de formación de partículas y zona de recolección. [25]

La encapsulación del ingrediente activo se dispersa en una matriz líquida antes de la atomización, la cual después de la atomización y el enfriamiento que se da gracias a un flujo de aire a baja

temperatura, se solidifica alrededor del ingrediente activo disperso para formar una microesfera o microcápsula de varios núcleos. [26] Por ende, según Cordeiro et al. [27] los pasos críticos del proceso son la atomización de la masa fundida y su solidificación. El primero se refiere a la desintegración del líquido se funde en una pulverización de finas gotas esféricas, mientras que la solidificación es un proceso acoplado de transformación de la masa fundida en sólido por enfriamiento.

En ingredientes alimentarios o las aplicaciones nutraceuticas, el ingrediente activo puede ser un sabor, una vitamina, un aceite nutricional u otra sustancia bioactiva. Algunos ejemplos de materiales de matriz comunes son ceras, grasas, lípidos o hidrocoloides gelificantes. [11] La principal diferencia es la zona de formación de partículas, en la que éstas se forman a partir del enfriamiento y el endurecimiento de las gotas en lugar de la evaporación de un disolvente. [28]

El spray chilling cuenta con una configuración parecida al secado por aspersion, sin embargo en este el calor se elimina para la solidificación del portador en lugar de aplicar calor para promover la evaporación del disolvente, razón por lo cual no existe transferencia de masa. [28]

De acuerdo con Cordeiro et al. [27] existen tres reglas para poder definir las condiciones de fusión del encapsulado por spray chilling.

1. La temperatura de la masa fundida debe estar 10 °C por encima de la temperatura de fusión de los portadores.
2. Se recomienda que la viscosidad de la alimentación sea inferior a 500 mPas, ya que si la viscosidad es más alta se requiere un diseño de boquilla apropiado.
3. Las cargas de ingrediente activo para la microencapsulación suelen limitarse al 50%.

2.5.1.2 Extrusión, Coextrusión y Extrusión-Fusión

La técnica de extrusión en el ámbito de la microencapsulación consiste en colocar en moldes la emulsión formada entre el agente encapsulante y el agente bioactivo con la ayuda de un equipo (extrusor), donde debido a la presión generada el compuesto de recubrimiento es fusionado junto con el material del núcleo, formando por endurecimiento del material de pared el microencapsulado. [17] Esta metodología ha sido empleada en el encapsulamiento de

microorganismos y enzimas principalmente debido a que las microcápsulas obtenidas tienen una menor porosidad que las logradas por el secado por aspersión [29]

Como adaptación de este proceso existe la tecnología de coextrusión o extrusión centrífuga, que consiste en colocar dentro del coextrusor en su receptáculo exterior el polímero caliente, mientras el componente bioactivo circula a través del contenedor interior para posteriormente los dos fluidos sean descargados a la corriente del fluido transportador. Esta técnica usualmente es empleada para encapsular aceites y microorganismos. [30]

La extrusión-fusión es el proceso en el cual distintos materiales de pared son mezclados para conseguir un sistema matricial que sea estable a una determinada temperatura de almacenamiento, asegurando de esa forma que el transporte de los componentes volátiles sea llevado a cabo a condiciones fijas de humedad y temperatura, debido a que este tipo de sistemas no son porosos, lo que asegura una nula interacción entre el material central y su medio, principalmente el oxígeno. [23] El proceso consiste en a través de un extrusor derretir y e instituir el material de recubrimiento, mientras que el componente central se encuentra en proceso continuo, en el cual se debe cuidar el tener el menor contenido de agua con la finalidad de garantizar una temperatura de transición vítrea alta, ya que se busca que al incrementar el contenido de agua el material encapsulado sea liberado [16].

2.5.1.3 Recubrimiento por aspersión.

Esta tecnología que comúnmente es empleada para el recubrimiento de materiales poliméricos de acuerdo con Schmidt [31] consiste en una serie de procesos que utilizan la energía química o eléctrica generada para derretir o reblandecer ciertas partículas del compuesto que son colocadas sobre una zona que para el caso de la encapsulación corresponde a los ingredientes sensibles como es el caso de componentes metálicos, poliméricos o cerámicos.

La adherencia cohesiva es su principal limitante de esta técnica, dicho fenómeno ocurre durante la formación de las capas que están relacionadas con la rugosidad de la superficie y la adherencia de los recubrimientos. [32]

2.5.1.4 Secado por aspersión

En términos fenomenológicos, el secado por aspersión (SD) es aquel proceso empleado para eliminar agua debido a la transferencia en paralelo de calor y masa que se da entre el producto

de interés y una corriente de aire caliente y con ello la evaporación del agua por efecto de la temperatura y la fuerza de convección del aire. [33]

Ahora bien, cuando se habla del proceso de ME a través del SD se trata de la técnica más antigua y usada en la industria de alimentos, siendo de sus primeros usos en esta rama para la producción de saborizantes en polvo, debido a su bajo costo, fácil escalamiento e instalación, mientras técnicamente asegura micropartículas de alta calidad, así como la disminución de la humedad hasta el contenido deseado, permitiendo con ello conservar la calidad del producto durante su periodo de almacenamiento. [34]

El proceso desde la formación del sistema microencapsulado hasta el SD se puede dividir de forma general en las siguientes etapas [35]:

1. **Preparación de una emulsión estable:** Esta etapa se lleva dispersando la matriz o acarreador que sirve como soporte en agua para emulsionar mediante agitación con el fin de asegurar la completa saturación de las moléculas generalmente a temperatura ambiente con el fin de prevenir cualquier variación causada por cambios de temperatura.
2. **Homogeneización de la dispersión:** se añade el material a encapsular para ser mezclado con esta solución acuosa que contiene el soporte, donde generalmente como siguiente paso se añade un agente emulsificador, dependiendo de las características del soporte, formando así la emulsión entre el núcleo y la pared, que debe permanecer estable hasta el paso de secado para asegurar un buen rendimiento, teniendo como ventaja el SD en comparación con otros métodos de secado tanto la rapidez de deshidratación como el bajo tiempo de residencia del producto dado a su vez por ser un proceso continuo, lo que conlleva a esta proceso ofrecer altas tasas de rendimiento, lo cual de forma general lo convierte en un proceso ventajoso que maximiza las ganancias y simplifica el proceso.

A su vez la etapa de secado consta de cuatro etapas [36]:

- ✓ **Atomización:** Consiste en la atomización de la emulsión a través de boquillas a alta presión donde se pueden realizar distintos arreglos de ellas. Esta etapa tiene como finalidad generar la mayor área de transferencia de calor entre los fluidos con el fin de mejorar la transferencia de masa y calor.

El arreglo del atomizador es dependiente tanto de la naturaleza, la viscosidad y tensión superficial de la emulsión alimentada como de las características deseadas del producto seco. El tamaño de partícula dependerá de la energía suministrada al líquido inicial, así como de las propiedades mencionadas.

✓ **Contacto de gota-aire caliente:** Esta toma lugar cuando se da el contacto después del esparido y comienza la etapa de secado, y dependerá del lugar donde se localiza el atomizador con respecto del flujo de alimentación del aire caliente, se puede diferenciar de acuerdo a la configuración en paralelo o a contracorriente.

✓ **Evaporación de agua:** Ocurre cuando se genera el empalme del esparido de la emulsión con el aire caliente, estableciendo un balance de temperatura y presión parcial de vapor entre las fases líquido y gas, llevándose así la transferencia de calor del aire hacia el producto como resultado de la diferencia de temperatura y por lo tanto generando así que la transferencia de agua se lleve en sentido opuesto debido a la diferencia de la presión de vapor.

En el proceso de secado se puede diferenciar tres pasos consecutivos. El primero sucede posterior al contacto del líquido con el aire caliente, causando el aumento de temperatura de las gotas hasta un valor constante, el cual corresponde a la temperatura de bulbo húmedo de aire de secado, posteriormente comienza el proceso de evaporación a la presión parcial del vapor de agua donde la temperatura y velocidad de difusión del núcleo de la gota hasta la superficie se considera constante. El paso final se da a momento de que el contenido de agua de la gota llega a un valor crítico formando así una capa seca en su superficie, finalizando el secado hipotéticamente al ser igual la temperatura del sólido a la del aire.

✓ **Separación del s.s y aire húmedo:** Se lleva a cabo gracias al uso de un ciclón que es situado fuera de la cámara del secador y es encargado de reducir las mermas del polvo obtenido al ambiente encargándose de recuperar el polvo de mayor tamaño y densidad en la parte baja del equipo, por otro lado los polvos finos son llevados por el ciclón para ser retiradas del aire húmedo.

2.5.1.4.1 Arreglos del secado por aspersión

En la industria de alimentos existen diferentes tipos de SD y pueden clasificarse según el tipo de aspersor usado, los más comunes son los discos centrífugos y las boquillas de alta presión; las cuales a su vez pueden ser configuradas en tres tipos de arreglo como se muestra a continuación.

[35]

- ✓ **Flujo co-corriente o flujo en paralelo:** El líquido alimentado es asperjado en el mismo sentido al flujo de aire caliente a través del equipo de proceso donde las microgotas de la alimentación entran en contacto el flujo del aire caliente cuando tienen mayor humedad, buscando con esta variante cuidar el producto tratado debido a una rápida evaporación.
- ✓ **Flujo a contracorriente:** En este arreglo el líquido es asperjado en sentido opuesto al flujo de aire caliente, buscando de esta forma eliminar la humedad residual debido a que se alcanza una temperatura mayor en comparación cuando se emplea el flujo en paralelo, cabe resaltar que por ello esta variante es adecuada únicamente para productos termoestables. En un arreglo a contracorriente la ventaja más importante es la reducción de consumo de energía.
- ✓ **Combinación de flujo co-corriente y contracorriente:** En este arreglo el líquido es asperjado en forma vertical hacia arriba lo que provoca que permanezca el producto en la zona caliente por un pequeño lapso para poder eliminar la humedad residual, después de ello por efecto de la gravedad el producto cae hacia la zona fría, razón por la que el producto sufre menos daño. En general esta combinación de variantes busca alcanzar ambas ventajas de los dos tipos de configuración anteriormente descritas.

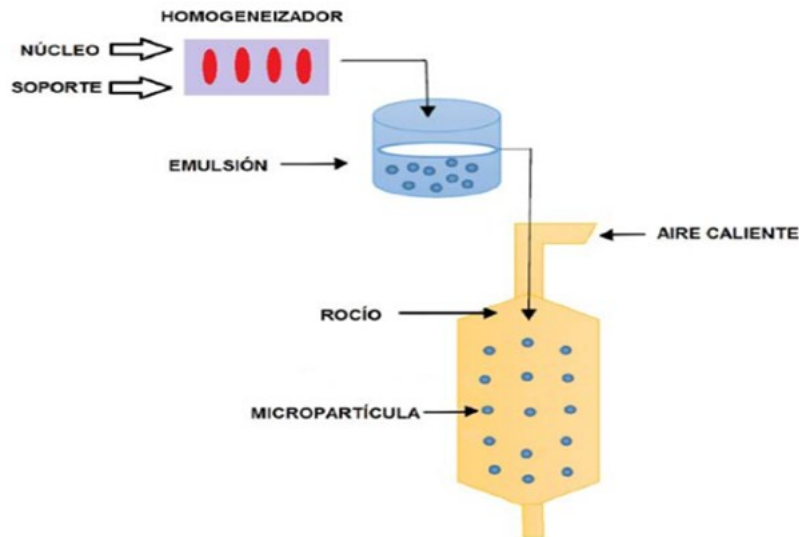


Figura 1: Representación de la ME mediante el SD, tomado de [35]

2.5.1.5 Recubrimiento por lecho fluidizado (*Fluid bed coating*)

La microencapsulación por lecho fluidizado se desarrolló en un inicio para su uso en el sector farmacéutico debido a la necesidad de contar con un método que permitiera la creación de MC de liberación sostenida. [37]

Sin embargo, tener un control de liberación de los componentes activos encapsulados no es único del sector farmacéutico, este proceso comenzó a cobrar importancia por aplicarse en la industria de los alimentos en procesamientos típicos como el secado, fruncido, liofilización, secado por aspersión, aglomeración, granulación, congelado y enfriamiento. [40] Con propósitos variados que van desde la reducción de partículas finas o polvo, mejoras en las propiedades de manipulación, adición de color, mayor homogeneidad, sabor, reducción de sabores no deseados, aplicaciones de capas de barrera para proteger del oxígeno, humedad u otros ingredientes reactivos, así como inducción de propiedades de liberación sostenida, retardada, estallada o entérica. [38]

El principal motivo por el que el recubrimiento por lecho fluidizado no es la tecnología por excelencia para la ME en la industria de los alimentos, es debido a los altos costos de producción que representa frente a otras técnicas de encapsulación; sin embargo, mayores volúmenes de producción y tecnologías bien desarrolladas han hecho que una serie de productos encapsulados de artículos estándar estén disponibles en precios rentables. [39]

2.5.1.6 Liofilización.

La liofilización es una técnica de encapsulación adecuada para materiales termosensibles que tiene como principal ventaja reducir la velocidad de las reacciones químicas y la degradación por calor asociado a un mínimo daño a la matriz sólida mediante la congelación y aplicación de vacío del producto, para posteriormente eliminar el agua (hielo) por sublimación, obteniendo así una pasta seca que favorece la preservación en el tiempo del producto. [40]

En este proceso la transferencia de masa se produce por la difusión de vapor a través de la capa seca de la muestra bajo acción de una diferencia de presión. [41] El nivel adecuado de humedad corresponde a la entropía integral mínima del sistema. [45] Con este contenido de humedad, el agua se localiza menos útil para reacciones de deterioro. [42]

2.5.2 Procesos Químicos

Los procesos o reacciones químicas son aquellos sucesos en los que existe una transformación de la materia en nuevas sustancias conocidas como productos, mientras los llamados reactivos desaparecen por su descomposición. [24]

Los fenómenos químicos pueden ser espontáneos (sin el aporte de energía o catalizadores) o no espontáneos (precisan del aporte de energía, catalizadores o cualquiera intervención del exterior para ser llevada a cabo). En su mayoría, para que puedan llevarse a cabo una reacción es preciso que los reactivos posean ciertas características como una temperatura específica, pH definido, entre otros factores. [24]

2.5.2.1 Inclusión Molecular

La inclusión molecular es precisada como el efecto de las interacciones entre componentes (asociación supramolecular) en los que una pequeña molécula (ligando) se ajusta dentro de la geometría de otra (agente encapsulante) a través de fuerzas de van der Waals y/o puentes de hidrogeno. [17]

La ciclodextrina se encuentra entre uno de los materiales encapsulantes más empleados para resguardar saborizantes e ingredientes termolábiles de los alimentos, vitaminas y aceites [43]. Debido a su naturaleza anfifílica la ciclodextrina cuenta con dos propiedades distintas. Siendo

su cara interior de carácter hidrofóbico mientras su homologo exterior es hidrofílico, promoviendo con ello la formación de complejos supramoleculares en solución dentro de su estructura. [17]

Por la estructura estable que se forma entre la ciclodextrina y el agente encapsulado, este tipo de sistemas son aptos para emplearse en procesos a altas temperaturas, pero no en conjunto con altos contenidos de humedad, dado que puede llevarse a cabo la liberación indeseada del agente bioactivo. [13]

2.5.2.2 *Polimerización interfacial*

La polimerización interfacial consiste en disolver un monómero insoluble en el medio a dispersar con la capacidad de crear polímeros hidrofóbicos, provocando que la composición de estos componentes forme una emulsión (fase polar), mientras un catalizador crea la polimerización del monómero, formando de esta manera un polímero insoluble en la sustancia activa hidrofóbica y depositándose como el material de pared del agente encapsulado. [17].

Microencapsular un material líquido a través de la polimerización interfacial tiene ciertas ventajas debido principalmente a dos factores. El primero es que la pared formada solo es 5-15% de la masa total de la cápsula, permitiendo que el porcentaje del núcleo sea mayor; mientras que en segundo lugar con esta tecnología es posible controlar la velocidad y el tipo de liberación haciendo cambios de formulación y proceso. [44] Algunos polímeros utilizados como material de recubrimiento son las poliamidas, poliuretanos, nylon, así como resinas melamina-formaldehído. [18]

En la literatura se pueden encontrar datos sobre la obtención de microesferas de ácidos carboxílicos por polimerización interfacial con cubierta de Fe_3O_4 / PS-PAA. Las cuales presentan superparamagnetismo y magnetización, lo que las hace aspirantes prometedoras a ser empleadas para bioseparación, liberación de fármacos y biocatálisis. [45]

2.5.2.3 *Co-Cristalizacion*

La Co-Cristalización es un proceso de microencapsulación que consiste en adicionar dos ingredientes unidos en un aglutinado poroso de microcristales de sacarosa donde se busca concentrar los jarabes de este hidrato de carbono hasta super-saturación, lo cual es conseguido

usualmente a través de la agitación del material agente bioactivo que permite una nucleación y afluencia del producto. [46]

Esta tecnología representa una opción dúctil y económica al ser una forma relativamente sencilla; donde se pueden encapsular productos como extractos de frutas, aceites esenciales, saborizantes, aromatizante entre otros. [20]

2.5.3 Procesos Fisicoquímicos

Los fenómenos fisicoquímicos son aquellos que transforman, a la par, la naturaleza interna de las sustancias y estado físico, es decir, el acomodo espacial de sus elementos constitutivos; por ejemplo, disoluciones, catálisis, electrólisis. De forma común los fenómenos físicos y químicos se distinguen porque los primeros transforman el estado de la materia sin alterar su estructura, mientras que los segundos trastornan la esencia misma de la sustancia. [24]

2.5.3.1 *Atrapamiento de liposomas*

La tecnología de atrapamiento de liposomas consiste en MC donde el recubrimiento/membrana exterior consta de una o más bicapas hidratadas encapsulando un material activo. Las MC de liposomas poseen propiedades más versátiles además de ser menos frágiles que los encapsulados hechos de grasa. [47] Se han empleado mayoritariamente en el campo farmacéutico, cosmético alimenticio para los edulcorantes como el aspartamo, los aromas en la goma de mascar [48] para la entrega de vacunas, hormonas, enzimas y vitaminas para el cuerpo. [49]

Como material de recubrimiento se suele emplear grasas, almidones, dextrinas, alginatos, proteínas y materiales lipídicos, ejemplo de ello son los fosfolípidos que forman una bicapa esférica alrededor de una sustancia no polar como un esteroide. [50]

Existen varios métodos para liberar los ingredientes de las cápsulas. La liberación puede ser específica del sitio, específica de la etapa o indicada por cambios en el pH, temperatura, irradiación o choque osmótico. [51] En la industria alimentaria, el más común es por liberación activada por solvente, por ejemplo, la adición de agua a bebidas secas o mezclas para pasteles. De igual forma los liposomas se han aplicado en la elaboración de queso, y su uso en la preparación de emulsiones alimentarias como pastas para untar, margarina y mayonesa. [51]

2.5.3.2 *Coacervación y coacervación compleja*

La coacervación en general consiste en generar la separación de fases en el que el soluto polimérico es apartado en forma de gotas (coacervado) mientras la fase sin polímero es conocida

como solución de equilibrio. La diferencia entre la coacervación simple y la compleja es que en la primera solo coexiste un polímero, mientras en la segunda se da la interacción entre dos coloides cargados con carga opuesta. [52]

La coacervación compleja produce microcápsulas con una superficie de espesor delgado, pero gran contenido de aceite, así como buenas características de liberación controlada del compuesto y resistencia al calor. Es conocido como un método simple y de bajo costo. [53] Y aunque es un proceso más lento, costoso y complejo en comparación con el secado por aspersión, concuerda en que tiene ventajas incomparables que incluyen una alta carga útil (hasta 80%), alta eficiencia de encapsulación (hasta 99%) y excelente liberación controlada. [58]

De forma general, la microencapsulación que utiliza la técnica de coacervación compleja se compone de cuatro etapas como lo son [59]:

- a) Homogeneización-emulsificación: El material del núcleo se emulsiona en una fase acuosa continua, que contiene dos o más polímeros diferentes (comúnmente proteínas y polisacáridos) a una temperatura y pH por encima del punto de gelificación e isoelectrico de la proteína.
- b) Coacervación: Se lleva a cabo la separación entre los coacervados complejos insolubles y el líquido teniendo como resultado la unión electrostática entre polímeros con carga opuesta, que generalmente se logra reduciendo el pH de la emulsión por debajo del punto isoelectrico de la proteína.
- c) Formación-endurecimiento del material de pared: Los coacervados del complejo insoluble en la mezcla migran y se depositan en la interfaz aceite / agua donde se forma una cáscara visualizada alrededor de las gotas, impulsada por el enfriamiento por debajo del punto de gelificación del polímero.
- d) Reticulación: Consiste en la formación de una red formada por la unión de las diferentes cadenas poliméricas homogéneas y se puede dar química o enzimáticamente para así las microcápsulas resultantes puedan ser pulverizadas o liofilizadas.

2.5.3.3 *Gelificación iónica*

La formación de microcápsulas por gelificación iónica consta en la generación de una fase hidrofóbica y otra hidrofílica a través de una emulsión, donde esta última etapa está compuesta por un biopolímero aniónico (material de pared), en donde por agitación se busca la generación de gotas que posteriormente son gelificadas por un ácido; liberando así gradualmente el compuesto de iones divalentes (generalmente calcio) implícito en la sal manipulada, por reacción de sustitución induciendo la formación del gel para finalmente originar la microcápsula. [55, 56]

Este proceso fue creado de forma primaria para paralizar bacterias debido a que no tiene necesidad del uso de elevadas temperaturas ni de solventes orgánicos. [54]

2.5.3.4 *Coalescencia.*

La coalescencia es el método de encapsulación el cual se centra en disolver una proteína gelificante para crear una emulsión con el material emulsionado. Después de tener listo este paso, la coalescencia puede ser iniciada de distintas formas tales como cambio de temperatura, pH o adición de sustancias (sales iónicas), para así aglomerar la proteína y adherirse al aceite, formando de esta forma pequeñas partículas (MC) que empiezan a precipitar, posteriormente ser recuperadas por un método de separación mecánica, donde posteriormente se busca en general ser llevados a un SD o en su defecto la adición de un agente entrecruzante para proporcionar mayor rigidez a la capsula. [55]

2.6 Agentes Encapsulantes/ (Materiales de pared)

Existe actualmente una gran variedad de materiales utilizados para la encapsulación, que sirven como agente acarreador o encapsulante entre los que se encuentran carbohidratos, lípidos, proteínas y polímeros. Siendo importante conocer las propiedades tanto del agente encapsulante como del agente activo considerando la técnica utilizada y la finalidad del encapsulado. [56]

Permitiendo a las MC proteger los ingredientes sensibles contra la pérdida de sus características fisicoquímicas, así como también transformas sustancias líquidas a ingredientes sólidos de fácil manejo. [57] Sin embargo, aun considerando esta interacción entre los componentes es importante prever que en muchas de las ocasiones la selección de materiales de pared se da por procedimientos de prueba y error donde se busca formar en primer lugar las microcápsulas para luego ser caracterizadas. [58]

2.6.1 Biopolímeros

Los biopolímeros o polímeros naturales son biomoléculas poliméricas, la cuales en su mayoría son producidas por organismos vivos, tales como microorganismos, plantas, algas y hongos. No obstante, es importante recalcar que es posible conseguir biopolímeros a partir de la química sintética a través de fuentes biológicas de monómeros o polímeros, como por ejemplo de aceites vegetales, azúcares, grasas, resinas, proteínas, aminoácidos entre otros. [59]

Estos materiales son empleados en diversos campos del conocimiento resaltando entre ellos la biomedicina, la industria de alimentos, embalaje y purificación de agua donde han sido aplicados como sistemas de encapsulación de sustancias o microorganismos, como lo son enzimas, antioxidantes, agentes antimicrobianos, sabores y otros materiales bioactivos, mejorando factores como la biodisponibilidad, el sabor, la textura y la consistencia de los alimentos, mientras en los medicamentos ha mejorado la actividad antimicrobiana. [34]

Los biopolímeros son clasificados de acuerdo con diferentes parámetros y pueden observarse en la Figura 2.

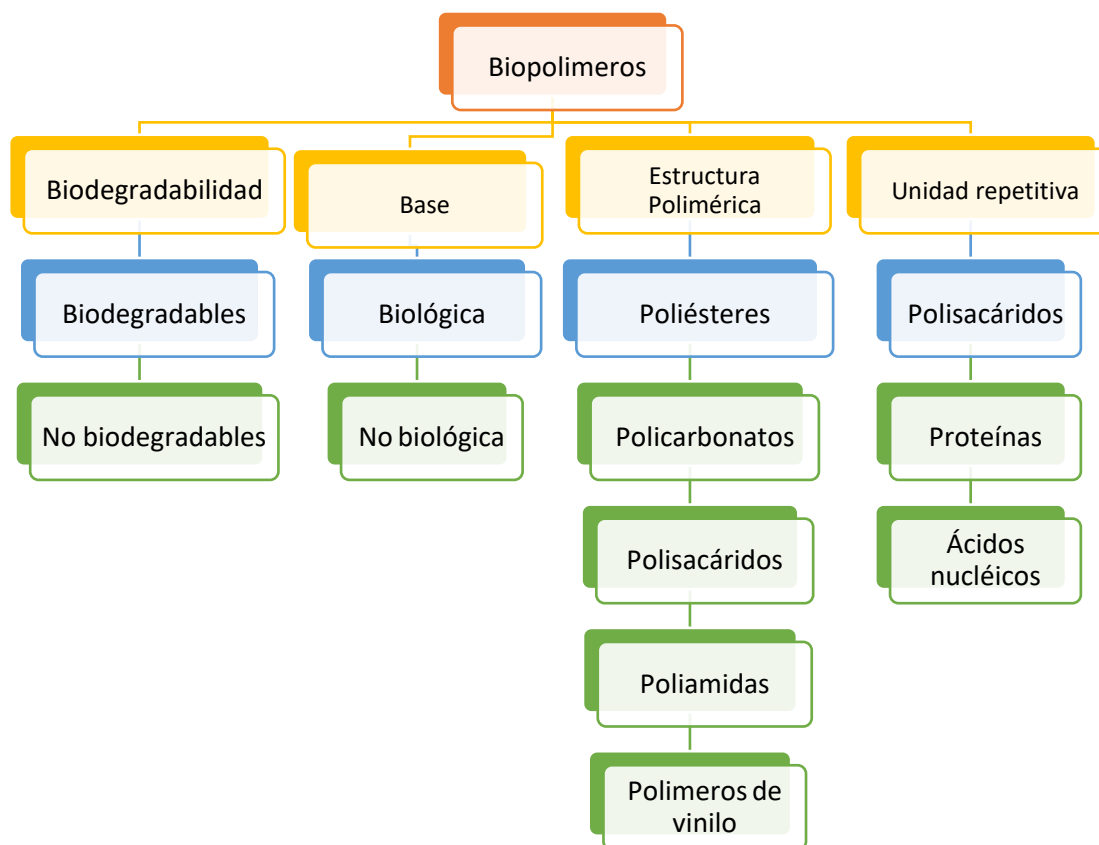


Figura 2: Clasificación de los biopolímeros de acuerdo con Araxie et al. [59]

Los biopolímeros como agentes de pared deben poseer características específicas tales como ser de grado y compatible con otros ingredientes alimenticios, tener una alta carga útil, proporcionar seguridad valiosa contra la degradación. Para el tema de encapsulación, los biopolímeros suelen ser clasificados según su unidad repetitiva, a continuación, se da una breve descripción en base a Premijt et al. [60] de los grupos más empleados como agentes encapsulantes:

2.6.1.1 Carbohidratos

Son acarreadores populares de muchas sustancias bioactivas dada su biocompatibilidad, biodegradabilidad, flexibilidad estructural y propiedades de digestión en el sitio. Además, poseen mayor estabilidad térmica, biodisponibilidad y aforo de encapsulación de compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos en comparación con los lípidos y las proteínas, siendo menos sensibles también a cambios ambientales que estas últimas.

Los carbohidratos a su vez se pueden subclasificar en cuatro subgrupos en cuanto a su origen de obtención, los cuales son:

- Origen vegetal: Almidón, goma arábica, goma guar, goma de mezquite, pectina.
- Origen animal: Quitina y quitosano.
- Origen algal: Agar, carragenano, alginato.
- Origen microbiano: Goma xantana, dextrano, ciclodextrina.

2.6.1.2 Encapsulantes a base de proteínas

En el caso de las proteínas sus principales variables críticas recaen en su emulsificación, capacidad de formación de espuma, retención de agua y aceite, alta temperatura de transición vítrea y disminución de la alergenicidad.

- Origen vegetal: Las fuentes de plantas más comunes para la extracción de sus proteínas son soya, zeína y trigo, proteínas, maíz, arroz.
- Origen animal: Proteínas como la de la gelatina, de huevo, desuero de leche (concentradas y aisladas) y caseinatos.

En el caso del aislado de proteína de suero de leche (WPI, por sus siglas en inglés) se trata de una proteína globular usada ampliamente como encapsulante dadas sus propiedades fisicoquímicas y funcionales.

2.6.1.3 Encapsulantes a base de lípidos

Los sistemas de encapsulación generados con lípidos cuentan con ventajas notables sobre los otros dos sistemas dada su capacidad de atrapar materiales de diferentes solubilidades y mejorar la entrega dirigida. Así mismo las nanoestructuras basadas en lípidos pueden atrapar y liberar una gran cantidad de compuestos bioactivos de distinta naturaleza tales como hidrofílicos, lipofílicos y anfifílicos; bajo una cinética de liberación deseada mejorando en compuestos hidrofóbicos problemas como solubilidad, eficiencia de encapsulación, reducción de la volatilidad y modulación en los perfiles de liberación de las características sensoriales específicas.

2.7 Estabilidad de los sistemas microencapsulados

La estabilidad del producto final es dependiente de una serie de factores ambientales que pueden provocar cambios físicos, químicos y microbiológicos en etapas de procesamiento, transporte y/o almacenamiento. De acuerdo con González & Quintero [61] se ha demostrado que la actividad acuosa (a_w) es una variable clave a conocer para controlar estos cambios pues este

valor es considerado como la cantidad disponible de agua para que dichas reacciones ocurran, teniendo por ello un papel importante en la estabilidad química y calidad de los alimentos.

Termodinámicamente la actividad de agua se define de acuerdo con la (Ec. 1)

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{\text{Húmedad relativa}}{100} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

a_w : Actividad de agua.

p : Presión parcial del agua en el alimento (*atm*).

p_0 : Presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (*atm*).

Los alimentos pueden ganar (adsorber) o perder (desorber) agua, dependiendo de la actividad acuosa y la humedad en el ambiente H_r . Por analogía de la ecuación 2 con la humedad relativa el máximo valor que puede tener a_w es 1.0.

- ✓ Absorberá humedad si: $a_w < H_r$
- ✓ Desorberá humedad si: $a_w > H_r$

Si disminuye ($a_w < 0.5$) debido a una remoción de agua elevada se denomina producto de humedad intermedia. La a_w ayuda a el control de agua en los alimentos, pues se ha verificado la coexistencia de la relación entre intervalos aleatorios óptimos de humedad con los intervalos de actividad acuosa, los cuales representan la estabilidad máxima a procesos deteriorativos tales como la oxidación, reacciones enzimáticas, oscurecimiento. Además, entender desde el punto de vista termodinámico la relación del agua con los alimentos permite evaluar las necesidades térmicas para determinados procesos. [65, 66]

2.7.1 Isoterma de sorción.

El contenido de agua juega un papel crucial de manera frecuente en la calidad de los productos solidos alimentarios, ya que cada uno tiene un límite aceptable para prevenir el deterioro

microbiológico y degradación química. La correlación entre la a_w y el contenido de humedad a presión y temperatura constantes pueden explicarse mediante la isoterma de sorción de humedad. [62]

Las isotermas de sorción proveen información sobre la estabilidad del producto durante su vida útil y además es empleada para inquirir sobre las estructuras características de un producto alimentario, tales como área superficial específica, radio de poro y cristalinidad [63]

Así mismo, tanto el agua libre como el agua ligada pueden ser representadas por medio de un estudio de la isoterma de sorción, donde esta última representa la interacción entre el agua (adsorbato) y la matriz (adsorbente) lo que corresponde a tener el valor mínimo de agua disponible para reacciones químicas y de deterioro; mientras el agua libre presenta una vinculación débil a la matriz y está disponible para uso químico y reacciones microbiológicas. [62]

2.7.2 Modelo de GAB

Dadas las restricciones del modelo de BET a elevados valores de a_w se originó la necesidad de proponer otros modelos matemáticos, tal es el caso del propuesto por Guggenheim, Anderson y De Boer, conocido hoy en día por sus siglas (G.A.B.), el cual considera en comparación al modelo del BET una constante y una variable de corrección para la región de multicapas (constante K) con el que se asume que las moléculas en multicapas interactúan con el adsorbente de forma energéticamente igual a los de las moléculas en la monocapa. Además, incorpora apropiadamente los datos empíricos en un intervalo de a_w de 0 a 0.95 [64]. El modelo de GAB está representado por la Ec. (2)

$$M = \frac{M_0 \cdot C_G \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C_G \cdot K \cdot a_w)} \quad (Ec. 2)$$

donde:

- M : contenido de humedad en el equilibrio [kg H₂O/100 kg s.s.]
- M_0 : contenido de humedad en la monocapa [kg H₂O/100 kg s.s.].
- C_G : constante de Guggenheim
- K : parámetro de corrección para zona de la multicapa con respecto al líquido
- a_w : actividad acuosa (adimensional)

2.7.3 Propiedades de sorción en microcápsulas.

La estabilidad de los alimentos es dependiente de la cantidad de agua adsorbida en la superficie interactuando con los sitios activos. Algunas de las propiedades de sorción son el porcentaje de agua ligada (B), área superficial de sorción (S_0) y radio de poro (R_p).

El S_0 juega un papel fundamental en determinar la capacidad con la que un material cuneta para retener agua, en específico este parámetro físico permite conocer la relación de agua ligada que se encuentra en área superficial expuesta del adsorbente es decir la microcápsula y se determina como se muestra en la Ec. (3) [65]

$$S_0 = M_0 \frac{1}{M_W} N_0 A_W = 3.5 \times 10^3 M_0 \quad (Ec. 3)$$

Para poder comprender de una forma fiable el proceso de adsorción es necesario una caracterización de la estructura de poros del adsorbente (microcápsulas). Donde en el proceso de adsorción involucra llevar a cabo el transporte del agua en los canales de los poros para ser llenados; para ello la ecuación de Kelvin, Ec. (4), es empleada para el cálculo del radio crítico r_c y aplica principalmente a la región de condensación de la isoterma [66]

$$r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln(1/a_w)} \quad (Ec. 4)$$

La ecuación de Halsey Ec (5) sirve para describir el proceso fenomenológico de la precondensación de las multicapas en las paredes de los poros ya que se puede determinar el espesor de la capa formada sobre la superficie porosa a una determinada actividad de agua; mientras el radio de poro R_p se determina por la suma del radio crítico y el espesor de la multicapa, mientras el radio de poro R_p es determinado por la Ec. (6) y representa la suma del

radio crítico cuando ocurre la condensación o evaporación capilar, y el espesor de la multicapa. [66] [65]

$$t = 0.354 \left[\frac{-5}{\ln a_w} \right]^{1/3} \quad (Ec. 5)$$

$$R_p = 10^9 r_c + t \quad (Ec. 6)$$

Los sistemas encapsulantes no cuentan con un tamaño único de poro, sino están conformados por una distribución de ellos. Para ello la IUPAC asigna una clasificación para los sólidos porosos de acuerdo con el tamaño de poro. Para un diámetro de poro de aproximadamente 2 nm se conocen como microporos y para un intervalo mayor a 50 nm macroporos mientras que aquellos poros en el intervalo comprendido de 2 a 50 nm se les conoce como mesoporos. [67]

2.8 Propiedades termodinámicas diferenciales de las microcápsulas

La termodinámica es una de las ciencias más empleadas para entender y calcular las propiedades del agua de forma precisa de acuerdo con los requerimientos energéticos ligados con la transferencia de masa y calor; dicha ciencia se centra en el estudio del equilibrio del agua con sus alrededores a determinados valores de temperatura y humedad relativa principalmente. Las propiedades más empleadas para el análisis del comportamiento de sorción en sistemas biológicos incluyen: el calor total de sorción, entalpía diferencial, entropía diferencial y la compensación entalpía – entropía.

2.8.1 Entalpía diferencial

El comportamiento que pueda tener la sorción del agua depende de la temperatura y puede ser evaluado por la entalpía de sorción (ΔH_{Dif}), también conocida como calor isostérico neto de sorción. Este valor representa la energía que es requerida para adsorber moléculas de agua en los sitios activos del encapsulado, es decir el nivel de unión que hay entre el agua y la superficie de la matriz encapsulada. Este parámetro se puede determinar a partir de la pendiente de la ecuación de Clausius-Clapeyron Ec. (7) Además, puede ser calculado como la diferencia entre el calor de sorción integral y el valor medio del calor latente de vaporización del agua pura siempre que se considere el rango de temperatura constante. [65]

$$\left(\frac{\partial(\ln P/P_0)}{\partial(1/T)}\right)_M = \left(\frac{\partial \ln a_w}{\partial(1/T)}\right)_M = -\frac{\Delta H_{Dif}}{R} = -\frac{q_{st}}{R} \quad (Ec. 7)$$

2.8.2 Entropía diferencial.

Para poder conocer el grado de organización del sistema, se puede calcular el cambio en la entropía diferencial molar de adsorción (ΔS_{Dif}) del agua adsorbida en sistema micro encapsulado a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz representada por la Ec. (8) donde se considera un contenido de humedad de equilibrio fijo para todo el rango de temperatura evaluado. [69]

$$\Delta S_{dif} = s_1 - S_l = \frac{\Delta H_{dif}}{T} - R \ln a_w \quad (Ec 8)$$

2.8.3 Energía libre de Gibbs

El cambio en la energía libre de Gibbs ΔG (J/mol) representa la energía libre disponible para realizar un trabajo útil y evaluar la espontaneidad del proceso (a condiciones constantes de presión y temperatura), que a su vez indicativo de la afinidad que presenta el sistema agua-adsorbente y es calculado de acuerdo con la Ec. (9). [65] Esta ecuación presenta tres condiciones o postulados, la primera cuando $G=0$ representa que el sistema se encuentra en equilibrio, cuando $G<0$ se refiere a que el sistema es espontaneo mientras que para valores de $G>0$ la reacción no será llevada a cabo.

$$\Delta G = -RT \ln a_w \quad (Ec 9)$$

2.9 Teoría de compensación.

La teoría de compensación entalpía-entropía o teoría isocinética es empleada para conseguir información sobre los mecanismos que controlan la sorción de vapor de agua en los alimentos. Esta teoría ha sido considerablemente utilizada en diferentes áreas de la física, química, biología y análisis térmico. Esta teoría fue confirmada por la presencia de una relación entre la entalpía y las variaciones de entropía; los mecanismos por el cual es dominado el proceso de adsorción es determinados por una relación lineal entre la entalpía (ΔH_{Dif}) y la entropía (ΔS_{Dif}) utilizando la ley de compensación (Ec. 10) [65]

$$\Delta H_{Dif} = T_\beta \Delta S_{Dif} + \Delta G_\beta \quad (Ec. 10)$$

Donde T_{β} es la temperatura isocinética (K), que representa la temperatura a la cual las reacciones en serie ocurren a la misma velocidad.

Para confirmar esta teoría se realiza la prueba propuesta por [75, 76] de la cual se basa en un análisis estadístico que compara la temperatura isocinética T_{β} con la temperatura media armónica T_{hm} y se aplica solo si $T_{\beta} \neq T_{hm}$

3 Justificación, hipótesis y objetivos.

3.1 Justificación

Los dos parámetros sensoriales más importantes que toman en cuenta los consumidores al adquirir o consumir un alimento ya sea natural o procesado es el color y el sabor. Este último lo contienen frutos y vegetales, los cuales son empleados para producir saborizantes que serán añadidos a los alimentos para tener una mejor percepción del sabor en estos. Por ello, la industria de los alimentos se ha enfocado en manufacturar saborizantes de fuentes naturales. Uno de los inconvenientes de los saborizantes naturales en comparación con los de naturaleza sintética, es que son susceptibles a deteriorarse al ponerse en contacto directo con factores fisicoquímicos como la luz, temperatura, pH, oxígeno, iones metálicos, entre otros. Para minimizar el posible deterioro de los saborizantes naturales y preservar su funcionalidad intacta durante su extracción, procesamiento, transporte y sobretodo almacenamiento, es fundamental protegerlos, para esto la tecnología de encapsulación es una alternativa viable y factible en el sector industrial.

Entre las técnicas de encapsulación que se emplean en la industria alimentaria, el secado por aspersión es la más utilizada por su fácil implementación, es una operación unitaria que puede ser operada en continuo, es rentable y de fácil escalamiento. Para lograr una exitosa encapsulación mediante esta técnica, una etapa fundamental es la selección del agente encapsulante. En el mercado existe una diversidad de hidrocoloides que pueden servir para este fin, destacando las gomas y las proteínas. Este tipo de hidrocoloides también conocidos como biopolímeros han comprobado su eficacia en encapsular un sinnúmero de compuestos bioactivos como los saborizantes, colorantes, vitaminas, minerales, probióticos, etc.

Una vez que se tienen los compuestos bioactivos encapsulados dentro de estas matrices biopoliméricas, es necesario analizar estos productos microencapsulados desde el punto de vista de su estructura y correlacionar esta propiedad física con su estabilidad física y/o fisicoquímica. Este análisis se puede llevar a cabo desde dos perspectivas, uno mediante el estudio del proceso de adsorción de humedad de las microcápsulas, y dos mediante un estudio termodinámico de adsorción.

Por lo anterior, en este trabajo se plantea analizar la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez obtenidas mediante secado por aspersión y correlacionar la estructura física

de las microcápsulas con su estabilidad física mediante un estudio de adsorción de humedad y un estudio termodinámico de adsorción.

3.2 Hipótesis

Las estructuras físicas de MC de saborizante de nuez conformadas por MG y WPC presentan una correlación directa con su estabilidad física

3.3 Objetivo general

Analizar la estructura física de MC de saborizante de nuez obtenidas por SD y su relación con su estabilidad física.

3.4 Objetivos particulares

- Producir MC de saborizante de nuez mediante SD.
- Obtener experimentalmente isothermas de adsorción de las microcápsulas de saborizante de nuez mediante un método gravimétrico estático.
- Determinar las propiedades termodinámicas diferenciales del proceso de adsorción de vapor de agua en las MC.
- Evaluar la estructura física de las MC mediante microscopía electrónica de barrido.
- Determinar las propiedades de sorción de vapor de agua en las MC de saborizante de nuez.
- Correlacionar la estabilidad física de las MC de saborizante de nuez con la estructura física de estas.

4 Metodología

4.1 Materiales

El sabor a nuez que es el material activo por encapsular fue donado por la empresa Sensient Colors S.A. de C.V. La goma de mezquite en polvo (MG) procedente de árboles de *Prosopis laevigata*, fue proporcionado por la Universidad Autónoma de Nuevo León (Dr. J.G. Báez-González) y el concentrado de proteína de suero de leche (WPC; 80% proteína en base seca (b.s.)) fue adquirido de la empresa Ingredientes Hilmar (California, EE. UU.). Utilizando estos hidrocoloides como agentes encapsulantes. El agua desionizada empleada fue proporcionada la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, mientras todos los reactivos químicos de grado analítico necesarios para ejecutar el diseño de experimentos se adquirieron de Sigma Aldrich, S. A. de C. V.

4.2 Métodos

4.2.1 Formulación de emulsiones

Se prepararon tres diferentes soluciones acuosas con un contenido de sólidos del 28% p/p de MG, WPC y una mezcla de MG-WPC en proporción 1:1 p/p a 20 °C, se mantuvieron en agitación constante a 300 rpm durante 12 h para lograr la completa hidratación de los hidrocoloides. Posteriormente, se agregó la cantidad necesaria de sabor a nuez a las soluciones acuosas para constituir la emulsión, estas se homogeneizaron con un equipo Ultra-Turrax IKA T50 (NC, EE. UU.) a 10,000 rpm durante 5 min.

4.2.2 Secado por aspersión de las emulsiones.

Las emulsiones resultantes del paso anterior se trataron mediante un SD a nivel planta piloto marca Nichols/Niro (NY, EE.UU.) con un atomizador de aguja de 5 mm a una velocidad de alimentación de 40 cm³/min, con una temperatura de aire 140 ± 5 °C a la entrada y una presión de aire comprimido de 4 bar. Las microcápsulas obtenidas fueron recolectadas y colocadas en frascos de color ámbar a temperatura ambiente (TA @20 °C) e identificadas como MMG_{100%}, MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%} respectivamente.

4.2.3 Isotermas de adsorción de las microcápsulas

Las microcápsulas producidas se acondicionaron en desecadores con P₂O₅ a temperatura ambiente durante veinte días con el propósito de reducir al mínimo el contenido de humedad

(@2% en b.s). Posteriormente, se utilizó el método de celdas de equilibrio estático para determinar experimentalmente las isothermas de adsorción a 25, 35 y 40 (± 0.1) °C en el rango de actividad de agua a_w comprendido entre 0.11 y 0.85. En paralelo se prepararon soluciones saturadas de distintas sales para poder continuar con el diseño de experimentos, la a_w de estas soluciones para la temperatura de 25 °C se encuentran en el intervalo de 0.115 a 0.846, para los 35 °C va de 0.108 a 0.821 mientras que para la temperatura de 40 °C es de 0.105 a 0.806.

Posteriormente, se pesó un gramo de cada muestra de las microcápsulas en polvo (MMG, MWPC y MMG-WPC) en una balanza analítica, las cuales fueron colocadas en desecadores de vidrio que a su vez contenían las soluciones saturadas de las distintas sales (5 desecadores por solución) en el intervalo de a_w antes mencionado (0.11 a 0.85) [70] poniendo papel filtro Whatman No. 1.

Los desecadores se ubicaron en calentadores de convección forzada a las temperaturas de operación mencionadas. Las muestras fueron pesadas cada 2 días hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre las muestras analizadas y las soluciones saturadas [68]

El contenido de humedad en el equilibrio de cada tipo de microcápsulas se determinó mediante un secado al vacío a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Se determinó que el contenido de humedad en equilibrio sería cuando tres mediciones de peso consecutivas mostraran una diferencia menor a 0.001 g. La a_w se obtuvo a través de un medidor de actividad de agua. Cada uno de los ensayos se efectuaron por triplicado obteniendo el equilibrio higroscópico para microcápsulas a los 30 días aproximadamente.

4.2.4 Ajuste del proceso de adsorción de vapor de agua en las microcápsulas empleando el modelo de GAB

Las isothermas de adsorción de humedad de las microcápsulas se realizaron de acuerdo con los valores del contenido de humedad en equilibrio (M) frente a los valores de la actividad del agua a_w obtenidos a cada temperatura y ajustados de acuerdo con el modelo teórico de G.A.B (Ec. 2) Cada punto en la conformación de cada una de las isothermas resulto del promedio aritmético de tres determinaciones realizadas. El ajuste de estos modelos cinéticos se estableció a través de un análisis de regresión no lineal mediante el software Polymath 6.10.

Todos los casos se ajustaron de acuerdo a la Ec 12 que es el módulo de desviación relativa media (E) y representa la diferencia porcentual relativa entre los valores experimentales y los calculados del contenido de humedad, para el que se considera como un resultado optimo cuando $E = < 5\%$ (Pérez-Alonso et al. [69]):

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (Ec. 11)$$

donde:

M_i : contenido de humedad en el análisis i .

M_{Ei} : contenido de la humedad previsto en ese análisis.

N : número de análisis.

4.2.5 Propiedades termodinámicas diferenciales (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs)
La entalpía diferencial ΔH_{Dif} o calor isostérico neto de adsorción (q_{st}) puede interpretarse por el grado de unión entre las moléculas de agua y las partículas sólidas de alimentos (microcápsulas), lo cual es muy importante para calcular la cantidad de energía necesaria durante la deshidratación. Esta propiedad termodinámica se calculó mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron de la siguiente manera (Ec. 7) [67, 74]

Cuando se usa la ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar la entalpía diferencial, se debe considerar que el contenido de humedad en el adsorbente permanece constante y que la entalpía de vaporización del agua pura (así como el exceso de calor de sorción) no cambia con la temperatura. [65] De esta forma, la entalpía diferencial ΔH_{Dif} se determinó a partir de las pendientes de las gráficas $\ln(a_w)$ frente a $1/T$ mediante análisis de regresión lineal.

El cambio en la entropía diferencial molar de adsorción ΔS_{Dif} del agua adsorbida en las microcápsulas se determinó a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz, como se presenta en la Ec. 8. [69]

La energía libre de Gibbs ΔG , que es un indicativo de la afinidad de las moléculas de agua-adsorbente y proporciona información sobre la espontaneidad del proceso de adsorción. Se calculó mediante la ecuación de Gibbs Ec. (9) [65]

4.2.6 Morfología de las microcápsulas

Dado que los métodos de extracción, purificación y secado puede afectar significativamente la estructura de las microcápsulas se utilizaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para valorar la morfología de las formulaciones de las MC (MMG, MWPC y MMG-WPC), las cuales en su estado en polvo fueron colocadas en un portamuestras cilíndrico de acero, empleando cinta adhesiva de carbono doble cara. Todas las muestras fueron cubiertas con oro y corridas bajo condiciones estándar de operación.

4.2.7 Propiedades de sorción de humedad de las microcápsulas.

El área superficial de sorción (S_0) es un parámetro físico importante que permite determinar el agua ligada al área superficial expuesta del adsorbente (microcápsula) y se determina a través de los valores de (M_0) de acuerdo a la (Ec. 3). [65]

La comprensión del proceso de adsorción requiere una caracterización fiable de la estructura de poros del adsorbente. El proceso de adsorción implica el llenado y transporte de moléculas de agua en los canales de los poros; por lo tanto, la ecuación de Kelvin (Ec. 4), se utilizó para el cálculo del radio crítico (r_c) y se utiliza primariamente para la región de condensación de la isoterma [66]

Para describir el espesor de la película de precondensación en las paredes de los poros, la ecuación de Halsey, (Ec. 5) se utilizó para determinar el espesor de la capa formada sobre la superficie porosa a una determinada actividad de agua [68]

El radio de poro (r_p) se determina mediante la suma del radio crítico cuando ocurre la condensación o evaporación capilar, y el espesor de la multicapa, mostrado en la (Ec. 6). [66]

Dado que el agua se une por diferentes mecanismos en diferentes regiones de a_w , en poros por debajo de un cierto tamaño crítico (llamados microporos), el mecanismo de llenado de poros se desvía de la ley de Kelvin (Ec. 4) debido a un comportamiento dominado por interacciones con el adsorbente.

4.2.8 Teoría de compensación

Los mecanismos entálpicos y entrópicos que dominaron el proceso de adsorción de agua se determinaron por una relación lineal entre la entalpía (ΔH_{Dif}) y la entropía (ΔS_{Dif}) utilizando la ley de compensación (Ec. 11) [65]. Para confirmar la compensación, es necesario aplicar la

prueba de Krug et al. [75, 76] la cual es un análisis estadístico que compara la temperatura isocinética T_{β} con la temperatura media armónica T_{hm} y solo se aplica si $T_{\beta} \neq T_{hm}$

La temperatura media armónica se define como (Ec. 12)

$$T_{hm} = \frac{n_i}{\sum_1^{n_i} (1/T)} \quad (Ec. 12)$$

5 Resultados y discusión

5.1 Isotermas de adsorción para las microcápsulas de saborizante de nuez.

En las figuras 3, 4 y 5 se muestran las isotermas de adsorción a las temperaturas de 25, 35 y 40 °C para los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%}, respectivamente. Para todos los sistemas se puede observar que a un mismo nivel de actividad de agua, el contenido de humedad en el equilibrio decrece conforme la temperatura disminuye; a su vez todas las isotermas presentaron un comportamiento de forma sigmoïdal, que de acuerdo con la clasificación de Brunauer estas se clasifican como isotermas del tipo II y son características de representar el fenómeno de adsorción física a través de multicapas en sólidos porosos.

Se puede apreciar en las figuras 3a) 4a) y 5a) que corresponden a las isotermas experimentales de los sistemas microencapsulados de este trabajo no se entrecruzan, esto comportamiento se asocia de acuerdo con Ramírez [71] a la estabilidad frente a un incremento en las actividades enzimáticas, así como de la migración de agua, carbohidratos y proteínas, con lo que demostró que el movimiento de moléculas de agua a través de la superficie del alimento (microcápsula), la humedad de equilibrio y la adsorción dependen de la temperatura. Así mismo en el caso particular de las proteínas presentes en la leche se ha encontrado que para isotermas que siguen dicha tendencia es más complicado que se dé su desnaturalización, es decir el desdoblamiento de la molécula, ya que dicho fenómeno tiende a presentarse cuando la isotermas sufren entrecruzamientos, propiciando en ese caso un aumento en el número de sitios polares disponibles para la unión de moléculas de agua. [72]

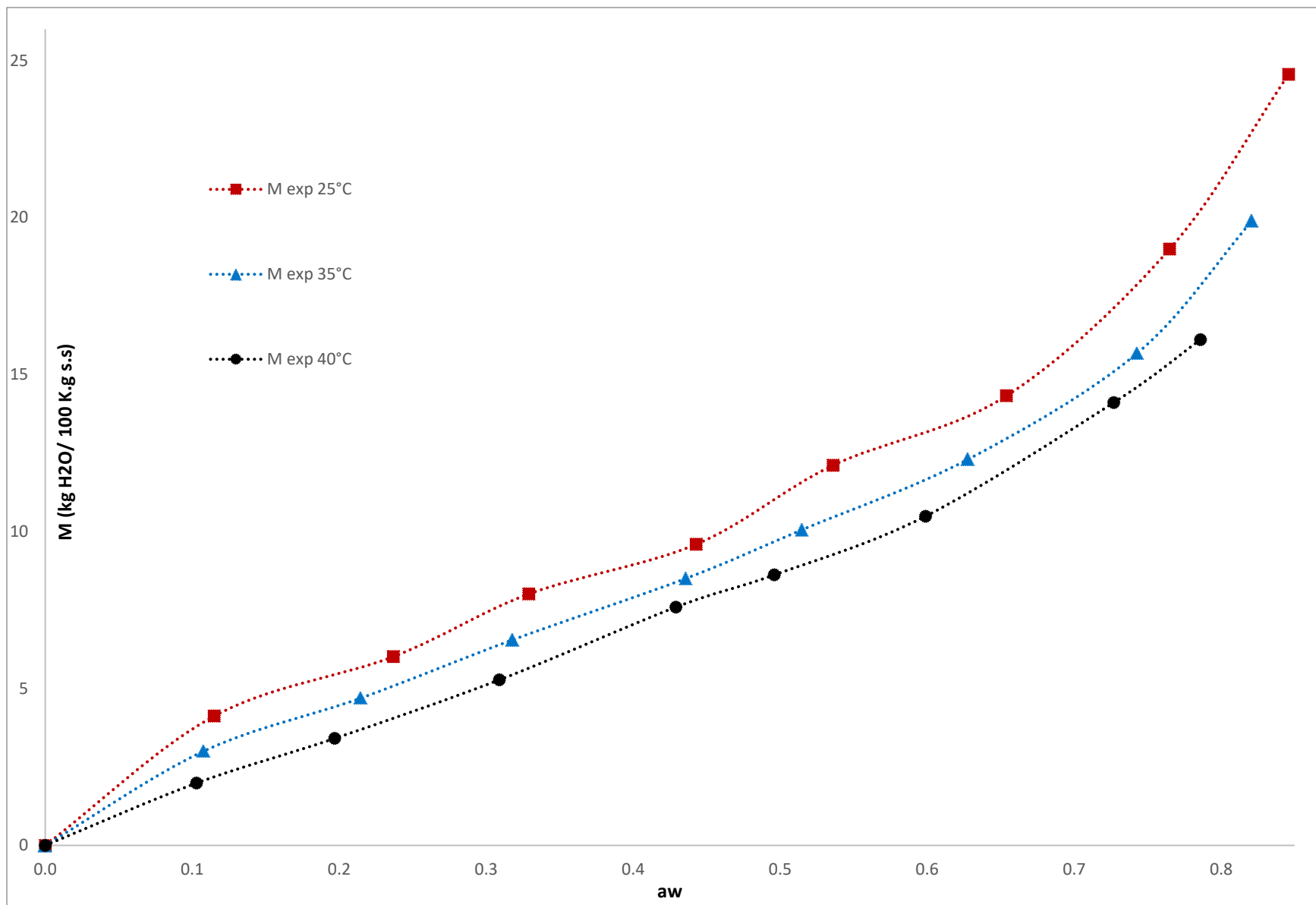


Figura 3a: Isothermas experimentales de adsorción del sistema MMG_{100%} @ 25, 35 y 40 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

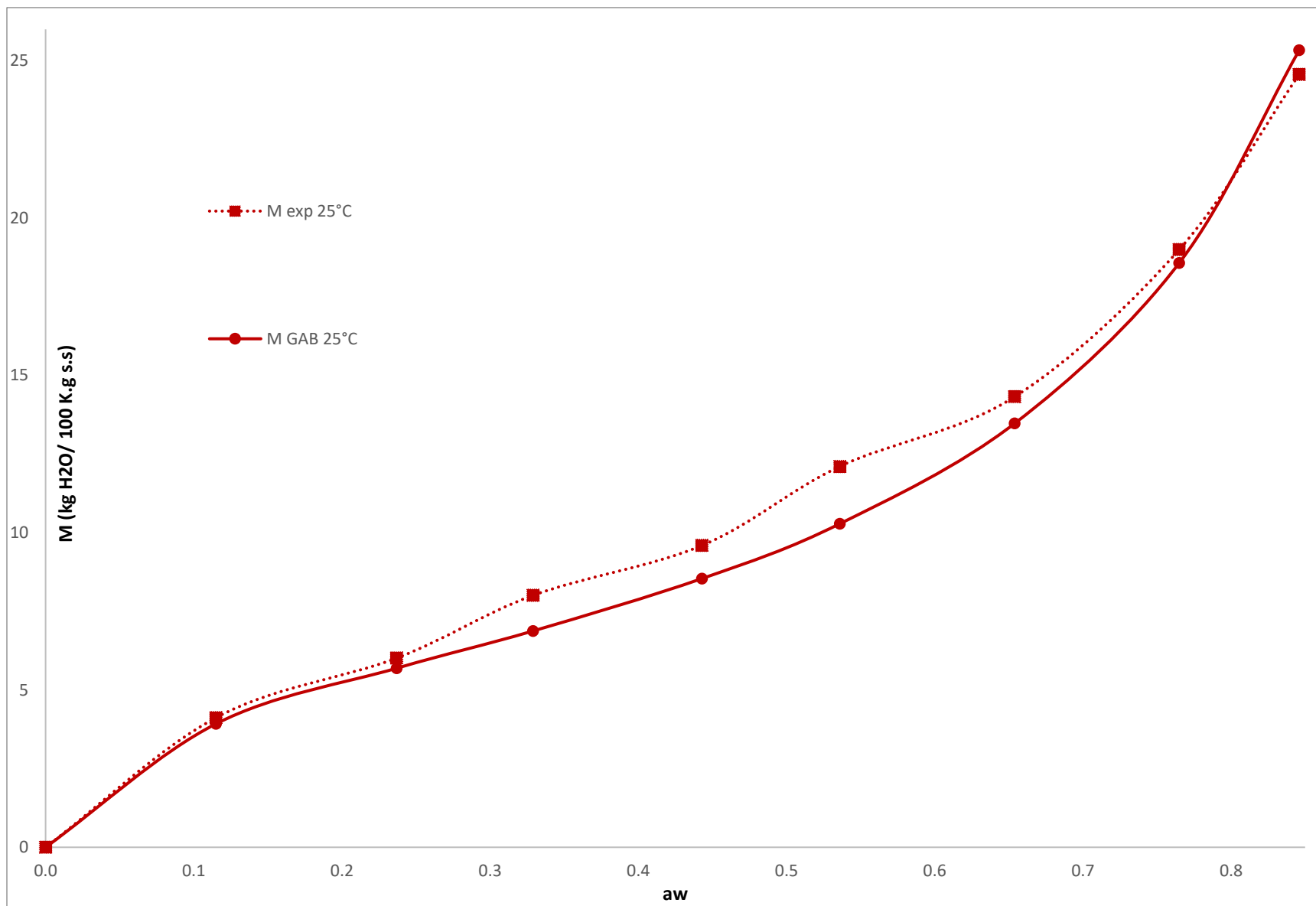


Figura 3b: Isotherma de adsorción del sistema MMG_{100%} @ 25 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

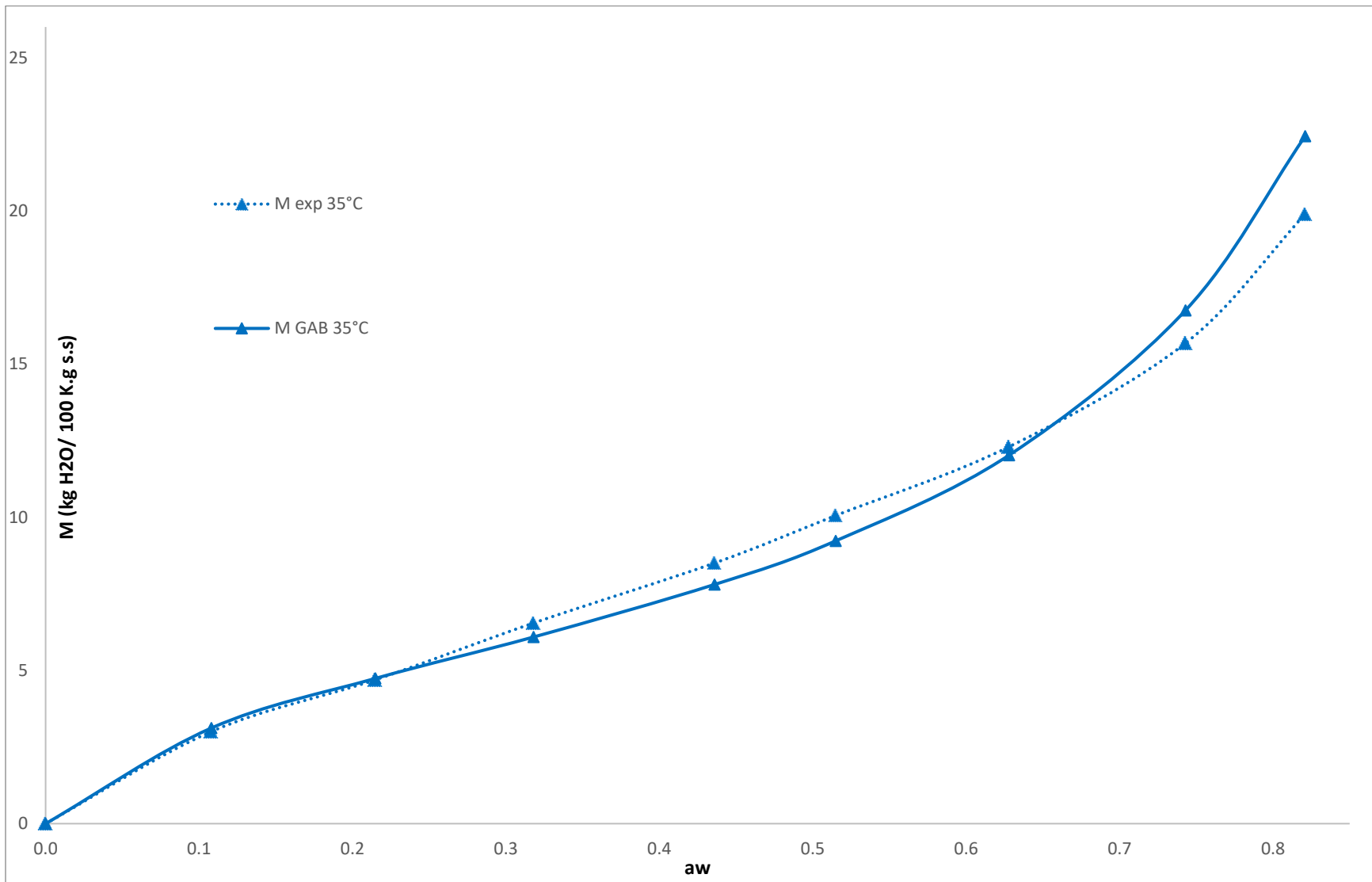


Figura 3c: Isotherma de adsorción del sistema MMG_{100%} @ 35 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

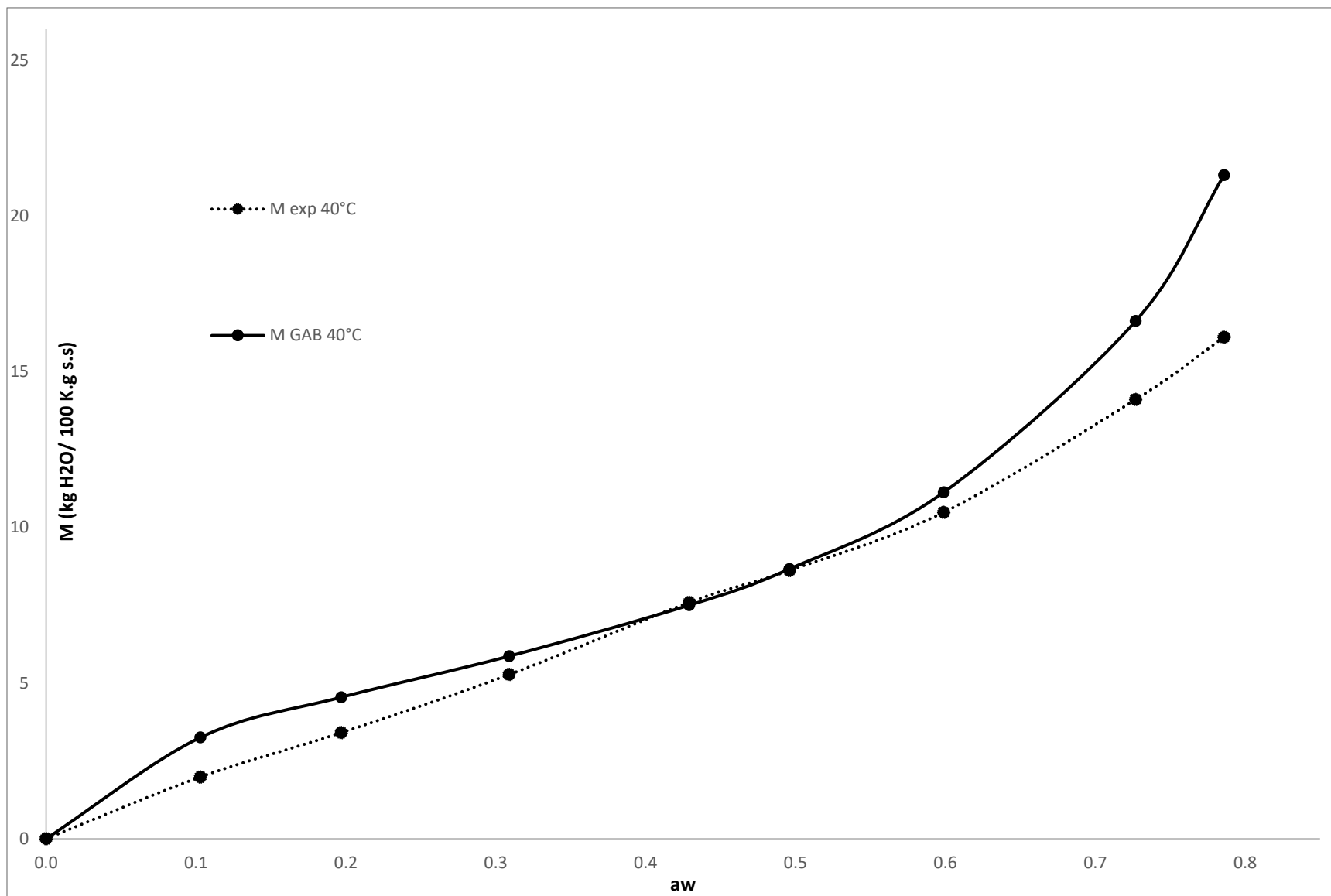


Figura 3d: Isotherma de adsorción del sistema MMG100% @ 40 °C

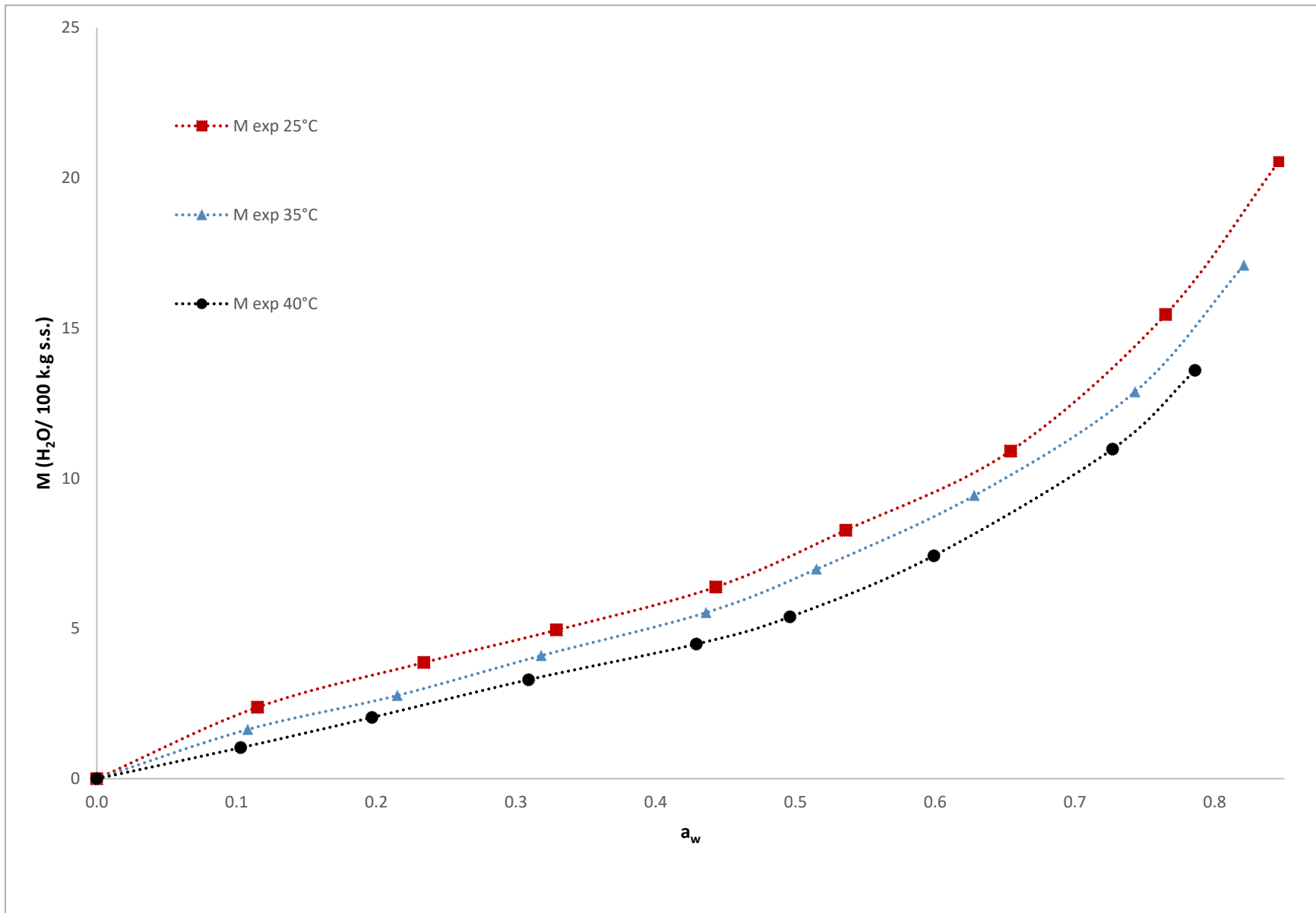


Figura 4a: Isothermas experimentales de adsorción del sistema MWPC_{100%} @ 25, 35 y 40 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

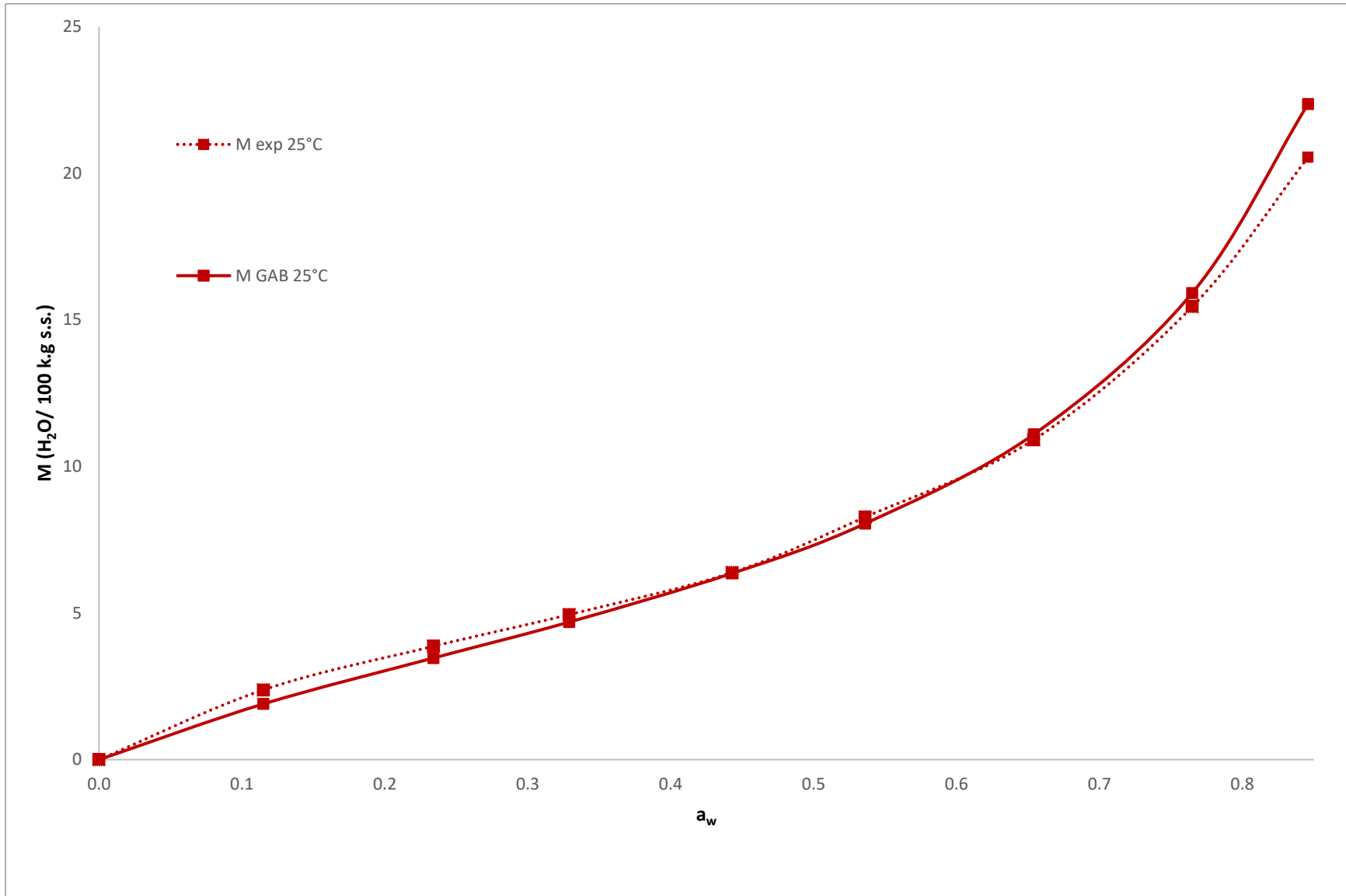


Figura 4a: Isotherma de adsorción del sistema MWPC_{100%} @ 25 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

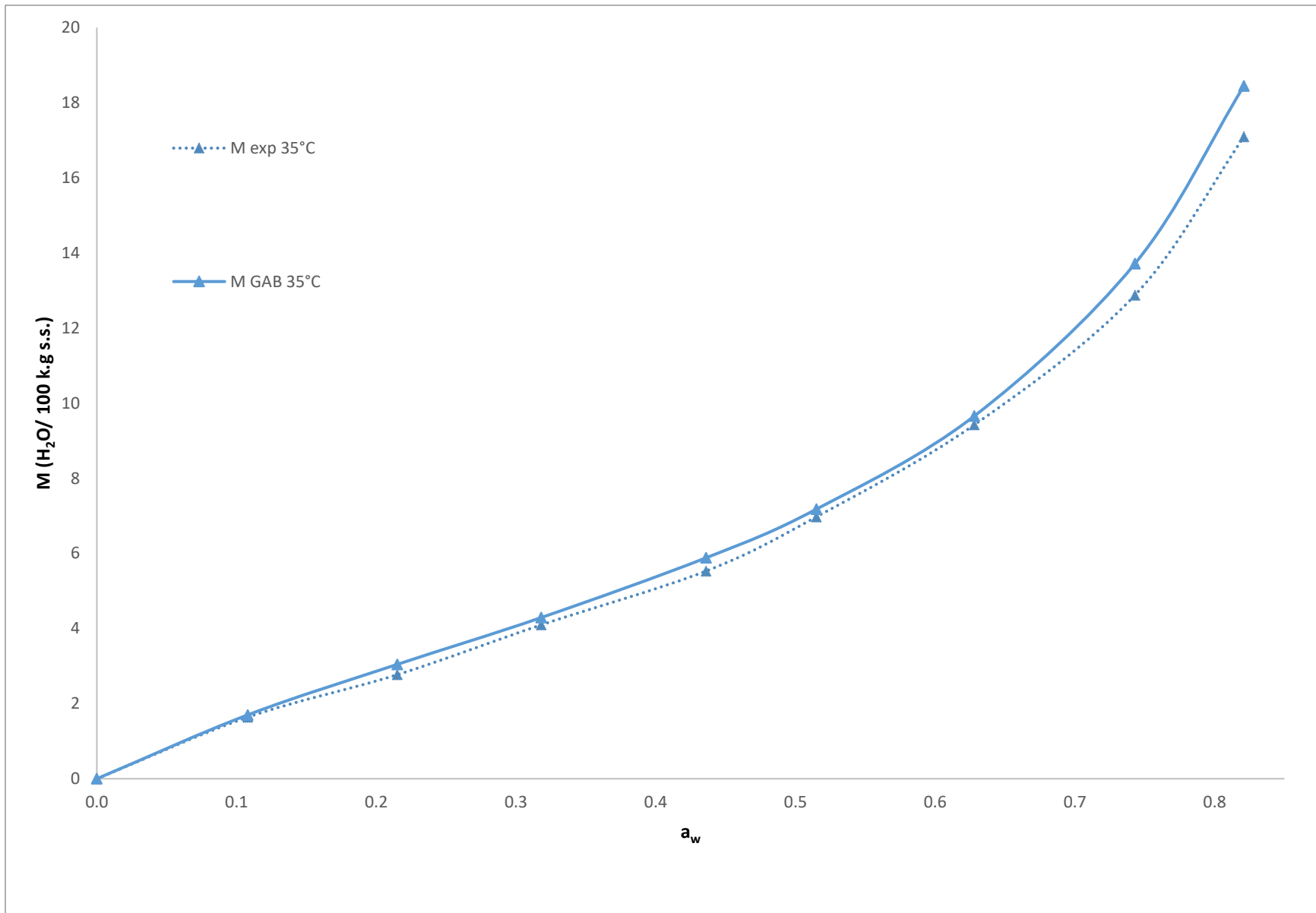


Figura 4c: Isotherma de adsorción del sistema MWPC_{100%} @ 35 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

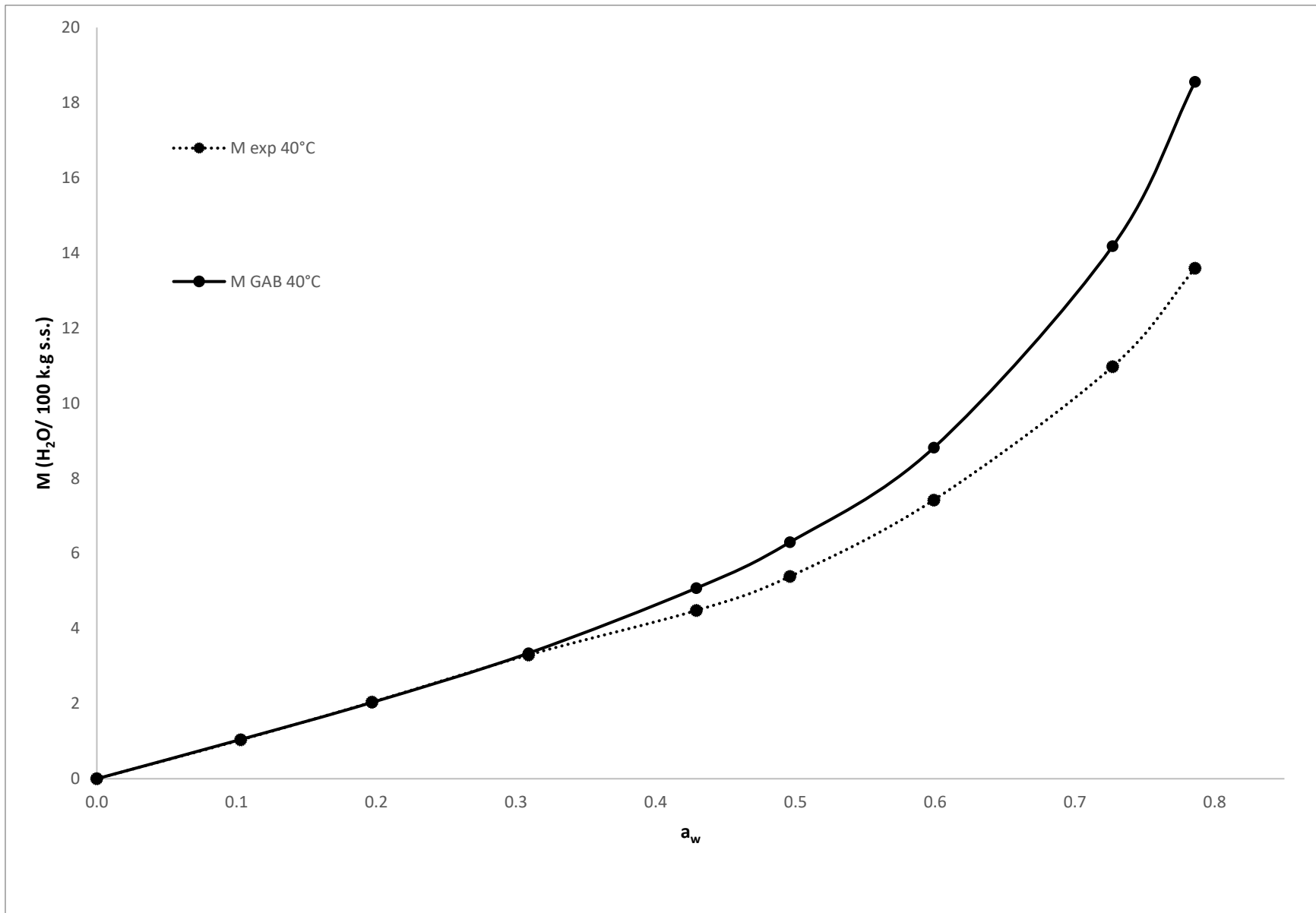


Figura 4d: Isotherma de adsorción del sistema MWPC_{100%} @ 40 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

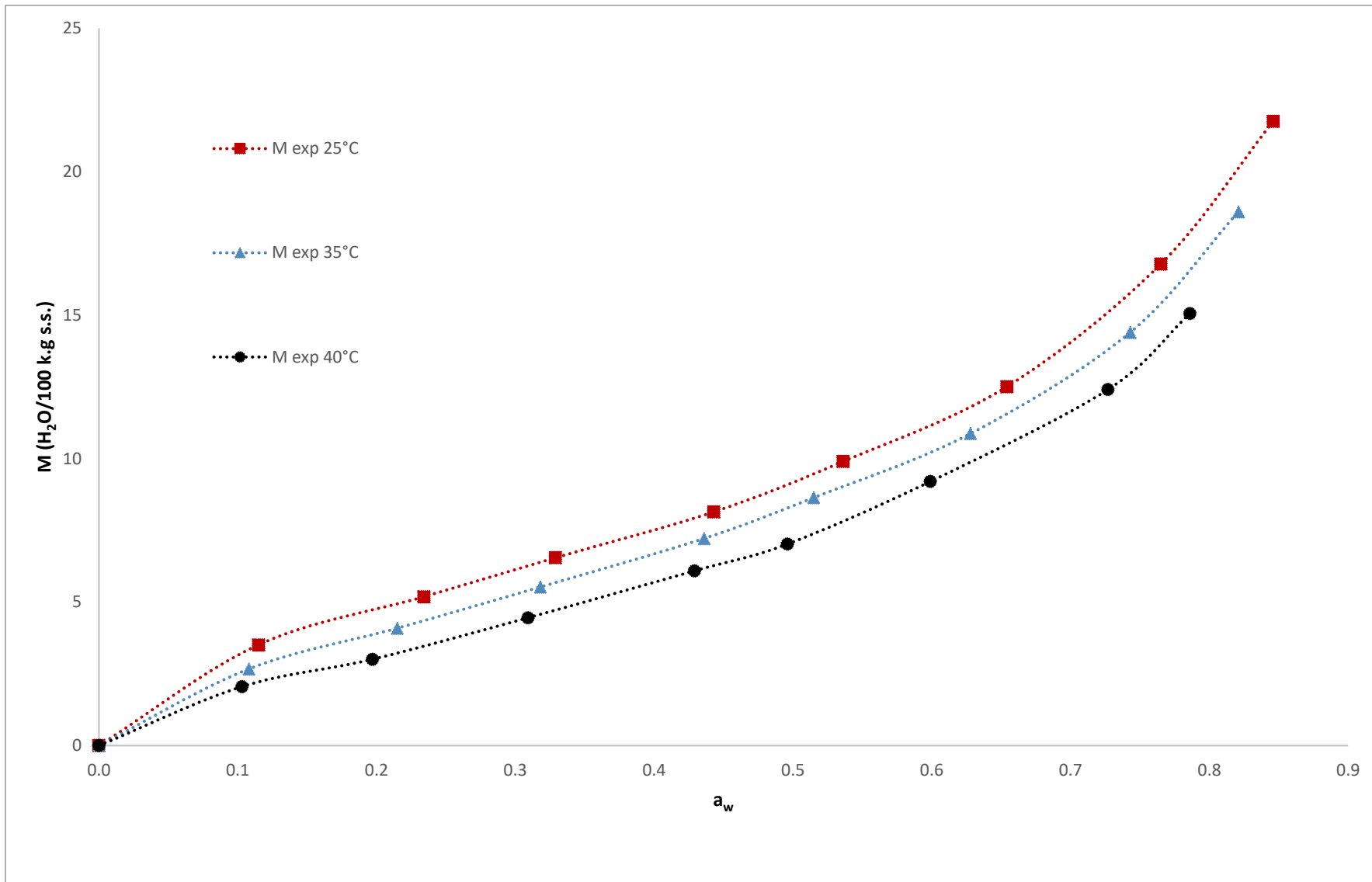


Figura 5a: Isotherma experimental de adsorción del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} @ 25, 35 y 40 °C

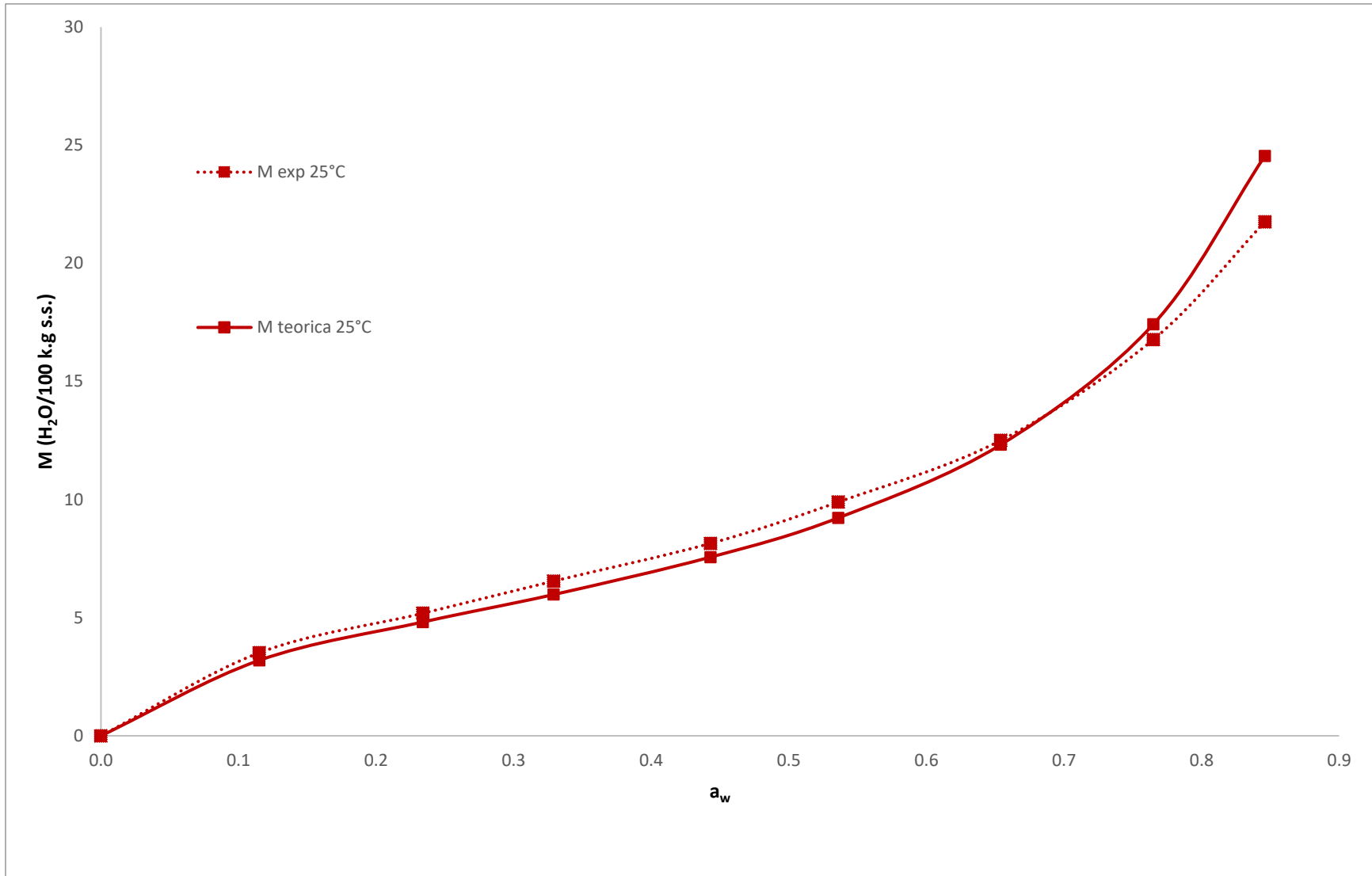


Figura 5b: Isothermas de adsorción del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} @ 25 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

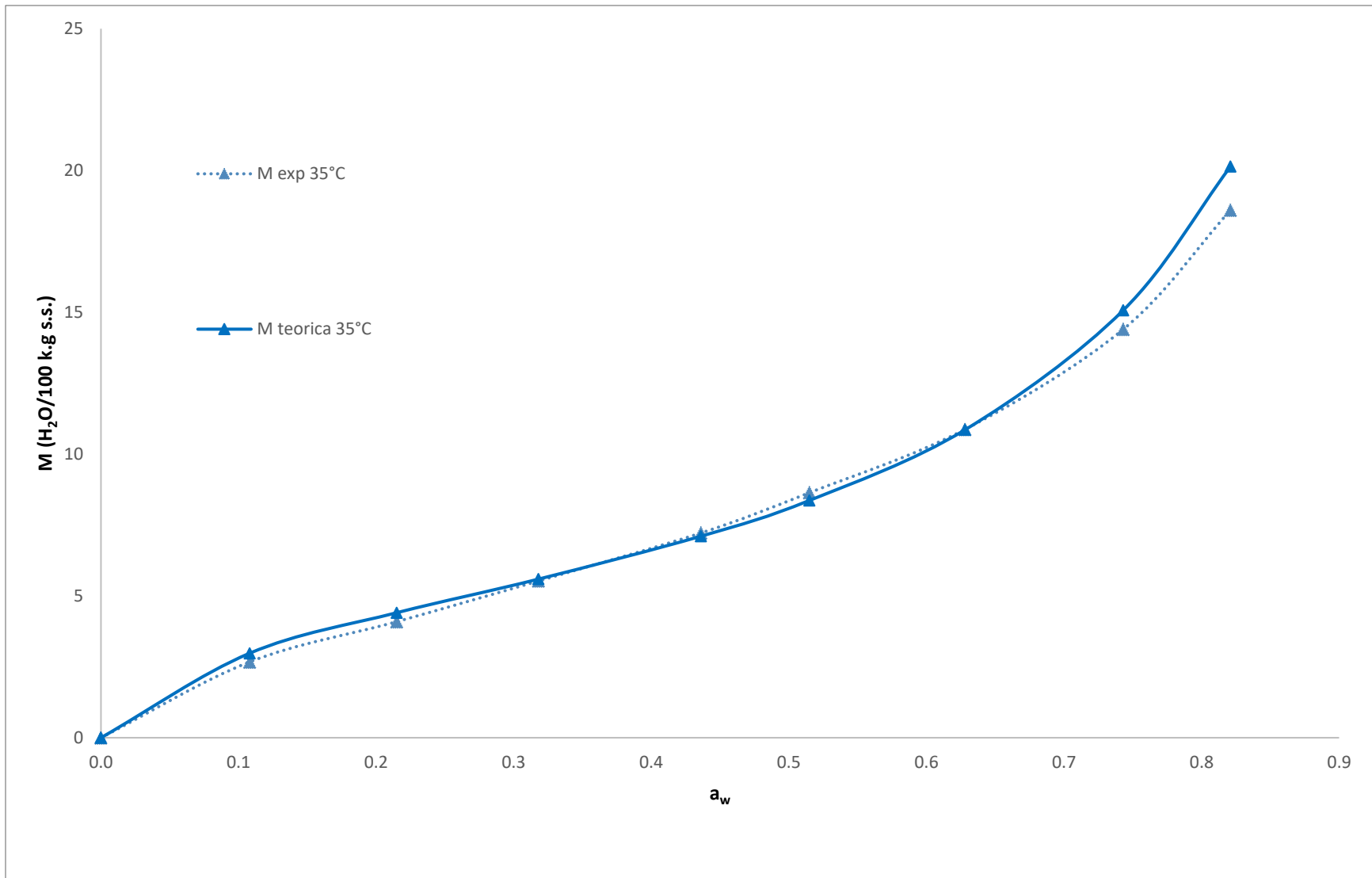


Figura 5c: Isothermas de adsorción del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} @ 35 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

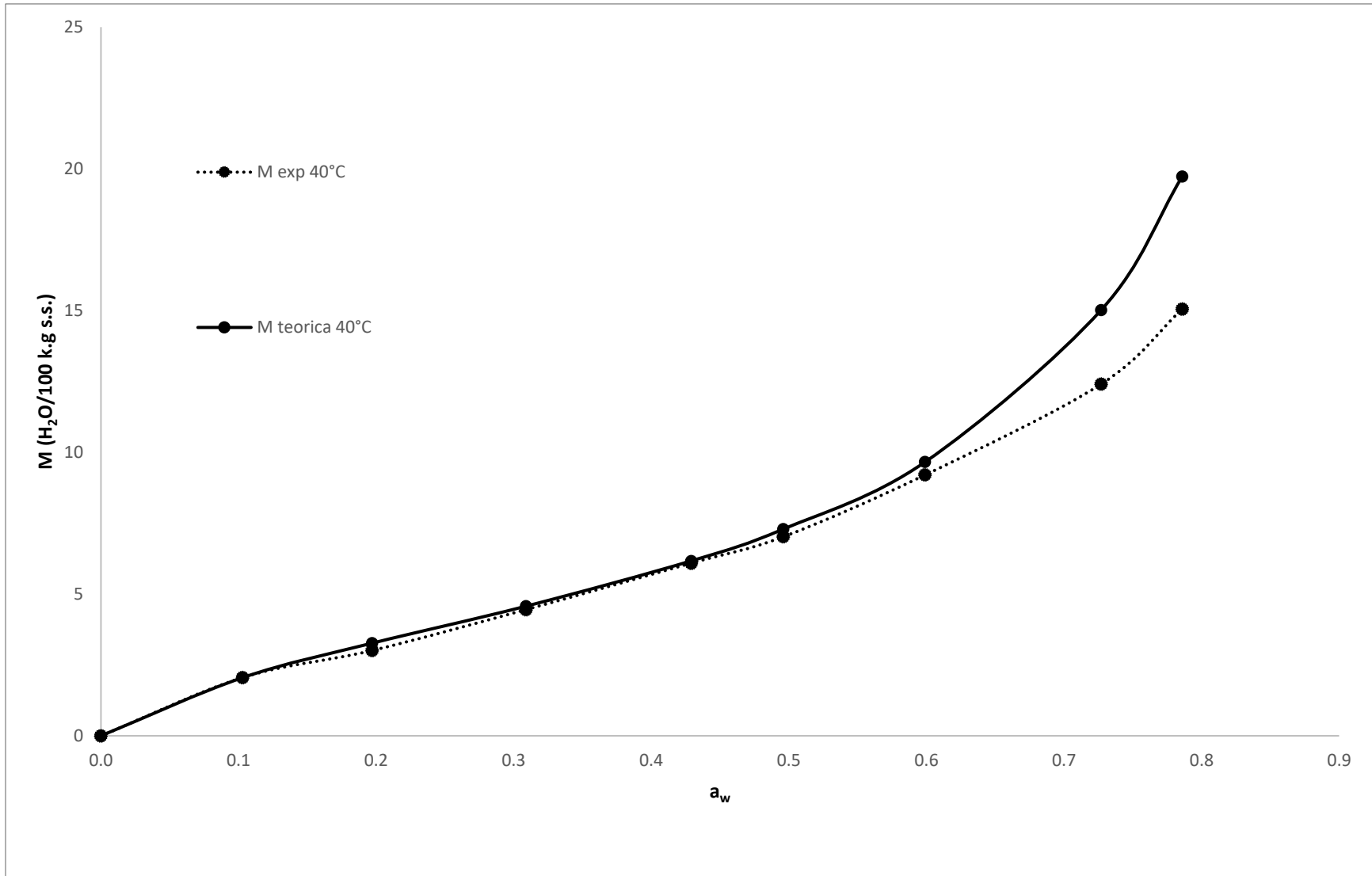


Figura 5d: Isotherma de adsorción del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} @ 40 °C

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

El comportamiento de adsorción de las isotermas experimentales fue ajustado al modelo cinético de GAB y sus parámetros del modelo se encuentran condensados en las Tablas 1,2,3 donde la humedad contenida en la monocapa (M_0) se calculó mediante una regresión no lineal. En todos los casos evaluados, estadísticamente se obtuvo un buen ajuste dado que el coeficiente de correlación r^2 fue superior a 0.99 así como el módulo de desviación relativo promedio menor del 5%.

Como función de la temperatura no se pueden evaluar de manera conjunta el valor M_0 para los tres sistemas de microcápsulas, el cual muestra la relación de agua ligada en sitios específicos y por lo tanto su valor es usado como referente para determinar la estabilidad de las microcápsulas contra fenómenos deteriorativos de carácter físico y microbiano. Se observa que tanto $MMG_{100\%}$ y $MMG_{50\%}$ - $MWPCG_{50\%}$ muestran una tendencia a disminuir su valor de M_0 conforme la temperatura incrementa. Mientras que el para $MWPC_{100\%}$ si bien existe una disminución en el valor de este parámetro entre el intervalo de 25 a 35 °C para el comprendido entre 35 y 40 °C se da nuevamente un incremento. Este comportamiento descrito puede observarse de una mejor forma en la Figura 6.

Nascimento [73] expone el supuesto de que los sitios de sorción activa son fijos, pero pueden disminuir debido a la interacción entre las moléculas del agua (tipo enlaces de hidrogeno), que se ven afectados por la temperatura. Además, que, para cualquier proceso de secado, debe ser primordial conocer el valor de M_0 , ya que en función de este se debe elegir el contenido final de humedad del producto seco, dado que a este valor será más estable a cualquier temperatura. Así mismo por debajo de M_0 , la energía requerida para secar tiende a incrementar debido al acumulación de energía por los enlaces entre agua-sólido.

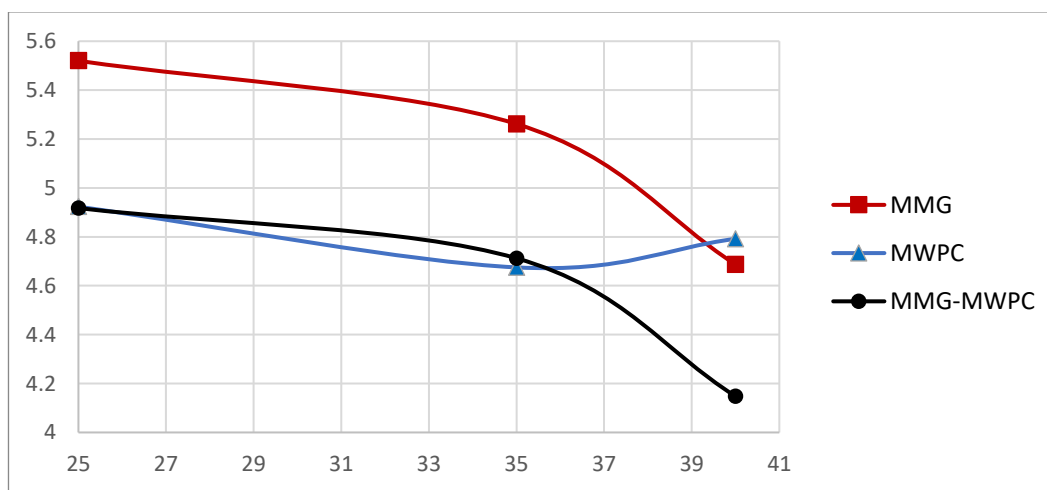


Figura 6: M_0 para los sistemas $MMG_{100\%}$ y $MMG_{50\%}$ - $MWPCG_{50\%}$ a diferentes temperaturas.

El modelo de GAB se caracteriza porque todos sus parámetros poseen un significado en sentido físico, es decir, en el caso de la constante de Guggenheim (C) se trata de una variable que mide la fuerza de unión del agua en los sitios y ende es definida como la relación entre la función de partición de la primera molécula adsorbida en un sitio y la función de partición de dichas moléculas adsorbidas después de la primera molécula en la multicapa [73]. Por lo tanto, este parámetro mide el grado del agua ligada en los sitios de unión primarios y es considerada por ello intrínsecamente entálpica. Por ello a mayor valor de C , mayor será la fuerza de unión dada en el agua de la monocapa y por ende la diferencia de entalpía entre las moléculas monocapa y multicapa será mayor. [74]

Para los sistemas estudiados en este trabajo puede observarse que esta variable presenta distinto comportamiento para cada uno de ellos, en el caso de $MMG_{100\%}$ su valor disminuye en el rango de temperatura de 25 a 35 °C mientras para 35 a 40 °C incrementa nuevamente su valor. Este fenómeno puede ser atribuido a cambios fisicoquímicos en la matriz cuando se da un incremento de la temperatura por encima de los 35 °C, los cuales provocan que la unión entre el agua y la superficie del sólido se vea favorecida por dichos cambios.

Por otro lado $MWPC_{100\%}$ y $MMG_{50\%}-MWPC_{50\%}$ mantienen la tendencia de mantener prácticamente constante el valor de C para la temperatura de 25 y 35 °C, mientras que para los 40 °C se aprecia que la constante de Guggenheim decrece considerablemente; este comportamiento concuerda con el sentido físico que se le otorga al parámetro ya que las fuerzas de interacción que se dan entre adsorbente-adsorbato y que son de carácter exotérmico se encuentran relacionadas con la entalpía del agua y que por ende no son favorecidas a altas temperaturas.

Tabla 1: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MMG_{100%}

| T (°C) | Mo | c | k | r ² | s ² |
|--------|--------|---------|--------|----------------|----------------|
| 25 | 5.5201 | 14.5375 | 0.9292 | 0.9986 | 0.1115 |
| 35 | 5.2616 | 10.0812 | 0.9405 | 0.9991 | 0.0491 |
| 40 | 4.6870 | 14.4250 | 0.9977 | 0.9994 | 0.0221 |

Tabla 2: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MWPC_{100%}

| T (°C) | Mo | c | k | r ² | s ² |
|--------|--------|--------|--------|----------------|----------------|
| 25 | 4.9232 | 4.3480 | 0.9366 | 0.9996 | 0.0248 |
| 35 | 4.6750 | 4.3534 | 0.9299 | 0.9997 | 0.0110 |
| 40 | 4.7919 | 2.1657 | 0.9830 | 0.9997 | 0.0081 |

Tabla 3: Parámetros estimados del modelo de GAB para el sistema MMG_{50%} -MWPC_{50%}.

| T (°C) | Mo | c | k | r ² | s ² |
|--------|--------|---------|--------|----------------|----------------|
| 25 | 4.9176 | 11.1808 | 0.9503 | 0.9999 | 0.0056 |
| 35 | 4.7124 | 11.6205 | 0.9401 | 0.9997 | 0.0131 |
| 40 | 4.1480 | 6.8195 | 1.0144 | 0.9997 | 0.0131 |

De acuerdo con Nascimento [73] el valor de k se define como la cantidad de moléculas de agua líquida que existen de forma libre y la cantidad de moléculas adsorbidas en la multicapa. Por ello cuando K tiende a la unidad no se hace distinción entre el agua líquida y el agua presente en la multicapa, reduciéndose así el modelo GAB al modelo BET.

Por otro lado, el contenido entrópico asociado a k puede explicarse considerando que las moléculas de agua líquida presentan mayores posibilidades de configuración y movilidad en comparación con las de la multicapa [75]. En base a ello se observa en la Tabla 1,2,3 que para los tres sistemas estudiados cuando la temperatura es de 40 °C el valor de k se aproxima a 1, por lo que las multicapas tienden a tener propiedades similares al agua en su fase líquida.

5.2 Propiedades termodinámicas diferenciales de los sistemas MMG_{100%} MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%}

El poder conocer el comportamiento termodinámico en los procesos de sorción ayuda a conocer el estado del agua dentro de un determinado sistema y su interacción con la fase sólida, razón por lo que estas propiedades son una forma de saber sobre la estabilidad física, química y microbiológica a determinadas condiciones de almacenamiento sobre un determinado producto.

5.2.1 Entalpia diferencial de sorción.

La Figura 7 muestra la entalpia diferencial de adsorción para MMG_{100%} MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%}, respectivamente. Dicha propiedad termodinámica fue calculada a través de (Ec. 8).

De este estudio se puede observar que MMG_{100%} sigue la tendencia de partir de un punto de menor energía hasta un punto máximo para después disminuir rápidamente conforme se incrementa el contenido de humedad. Este comportamiento puede explicarse a través del fenómeno de adsorción, el cual se lleva en un inicio cuando los sitios no se encuentran en un estado de alta energía, lo que facilita la deposición del agua en estos mismos, provocando así el hinchamiento del agente de pared así expuesto únicamente los sitios de mayor energía que en un principio no estaban disponibles.

Para el caso de MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%} aunque no se observa el fenómeno de iniciar de un punto de baja energía para que se lleve el proceso de adsorción, se infiere que dicho fenómeno ya se ha llevado a cabo a valores de humedad muy bajos, lo cual indica que las interacciones entre MWPC_{100%}-agua y MMG_{50%} -MWPC_{50%} - agua son predominantes, por ende lo que se observa en la Figura 7 para estos dos sistemas es únicamente el fenómeno posterior al hinchamiento, es decir, el mismo comportamiento al observado en MMG_{100%} en donde los tres sistemas microencapsulados conforme incrementa la humedad disminuye la entalpia hasta -1.70 kJ/mol para MMG_{100%}, -1.43 kJ/mol para MWPC_{100%} y de -1.30 kJ/mol para la mezcla MMG_{50%} -MWPC_{50%}. Dicha inferencia o suposición se sustenta en la comparación de los valores iniciales de q_{st} para MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%} donde son de 25.86 kJ/mol y 26.46 kJ/mol respectivamente. Estos equivalen a más del doble del valor si se compara con el sistema MMG_{100%}, que tiene una entalpia inicial de 10.43

kJ/mol, por lo que es válido suponer que los otros dos sistemas ocurren el mismo fenómeno, pero a contenidos de agua menores a los mostrados también en la Figura 7.

La entalpia diferencial o calor isostérico neto de sorción (q_{st}) se asocia a que tan estable es un sistema determinado, tener un valor menor de q_{st} facilita los procesos de sorción, esto a su vez trae consigo el tener alteraciones en el contenido de humedad del producto dada la adsorción de agua en la multicapa. Mientras que a valores mayores de q_{st} las moléculas de agua se encuentran fuertemente enlazadas por lo que se es necesaria una mayor energía para retirarla. [76]

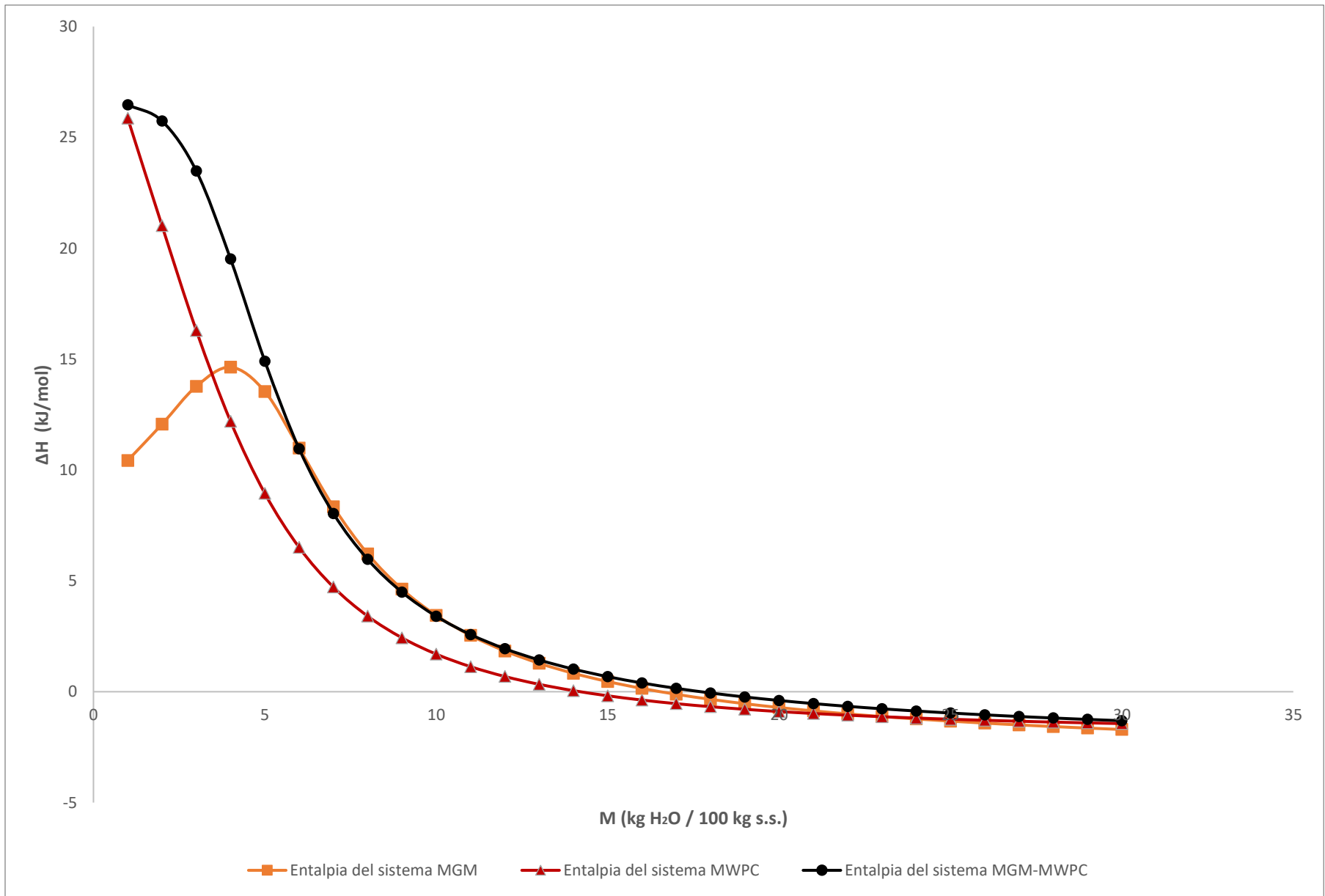


Figura 7: Entalpia diferencial de sorción para el sistema

Análisis de la correlación de la estructura física de microcápsulas de saborizante de nuez con su estabilidad física evaluada mediante sus propiedades de adsorción

Por esta misma razón, aunque la variación de la entalpía con respecto a la humedad es similar para MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%}, los cuales presentan valores mayores de q_{st} respecto a el sistema MMG_{100%}; este último tiene mayor capacidad de adsorber humedad al hincharse puesto que el proceso de sorción se ve favorecido a bajos valores de q_{st} . Siendo por ello este el sistema más estable de los tres en términos termodinámicos del calor isostérico neto de sorción.

Además, otro punto importante a destacar es que para los tres microencapsulados se observan valores de calor de adsorción ΔH_{int} menores a los 400 kJ que son los valores típicos mínimos de una reacción química de acuerdo con Castellan [77] esto ayuda a suponer que el fenómeno de adsorción para estos sistemas es únicamente de carácter físico.

5.2.2 Energía libre de Gibbs.

En las figuras 8, 9 y 10 se observa la espontaneidad del proceso, a través del comportamiento de la energía libre de Gibbs como función del contenido de humedad para MMG_{100%}, MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%}, con ello se muestra que se trata de un proceso de adsorción espontáneo y exotérmico dado que para cada punto en el equilibrio para la humedad, la energía libre tiene valores negativos que tienden a cero a medida que incrementa el contenido de humedad, es decir conforme se aumenta la cantidad adsorbida de agua en la superficie de la microcápsula siendo en este punto las interacciones entre fluido-fluido las que dominan el proceso.

Los valores negativos de ΔG evaluados a baja humedad muestra un fuerte proceso de sorción exotérmico en comparación que humedades más altas, debido a las interacciones de sitios activos altamente energéticos en la superficie del sólido. [78]

Por otro lado, para MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%}, siguen la tendencia de requerir menor energía libre para llevar a cabo la adsorción de un mol de agua conforme la temperatura incrementa. Sin embargo, para MMG_{100%}, dicho comportamiento no aplica ya que a una temperatura de 25 °C se requiere la misma energía libre que a 40 °C cuando es a bajos contenidos de humedad (menor a 4 kg H₂O/ 100 kg s.s.). Mientras que a valores mayores a 4 (kg H₂O/ 100 kg s.s.) la energía libre requerida es la misma a 35 y 40 °C.

Este entrecruzamiento entre curvas puede deberse al mismo efecto reportado por Beristain *et al.* [79] donde la adsorción de agua en microcápsulas formuladas con goma de mezquite y goma arábica, como materiales de pared, presenta en un inicio un comportamiento exotérmico, sin embargo, a altos contenidos de humedad tuvo un comportamiento endotérmico, debido a la solubilización de los agentes encapsulantes.

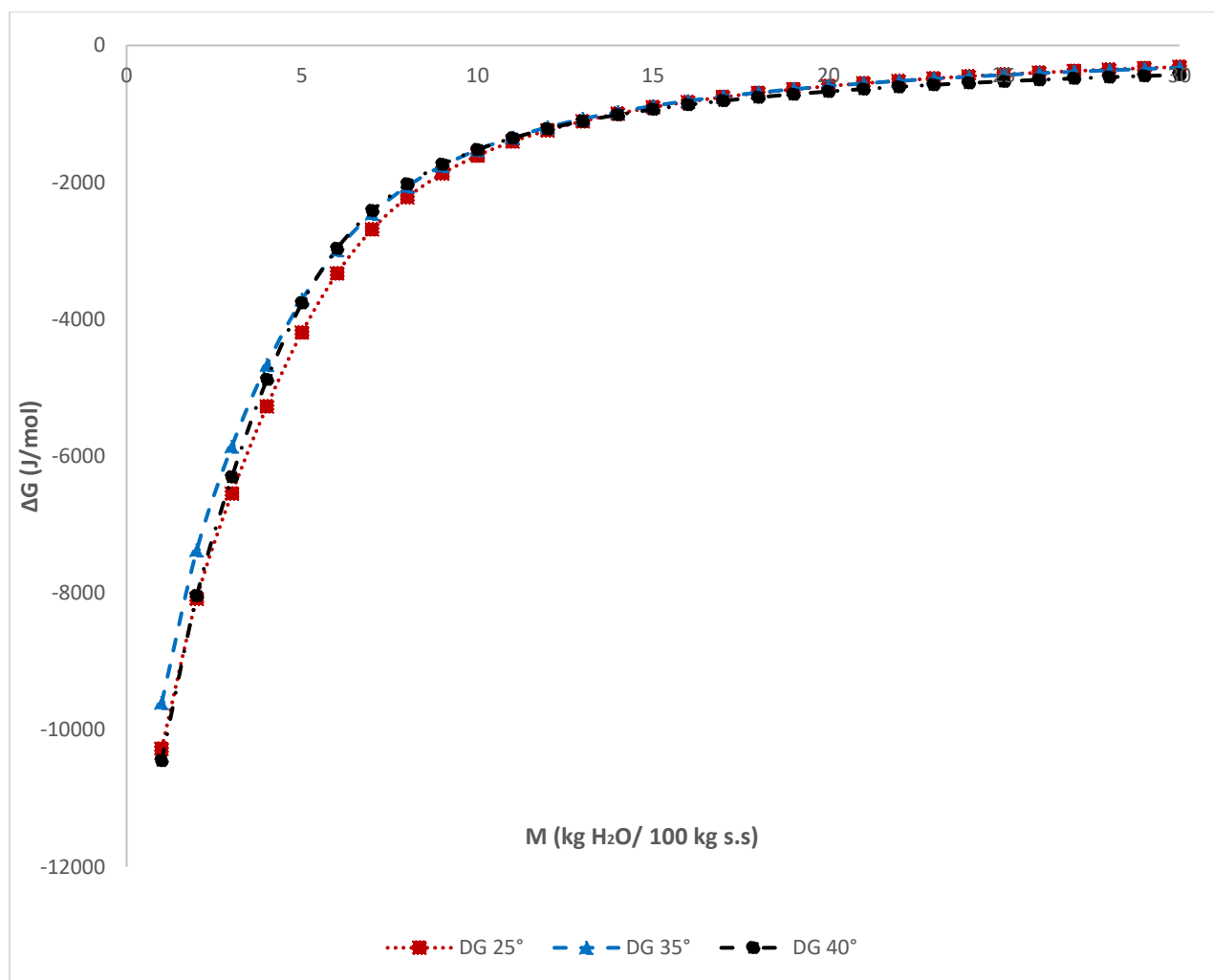


Figura 8: Energía libre de Gibbs para MMG_{100%}.

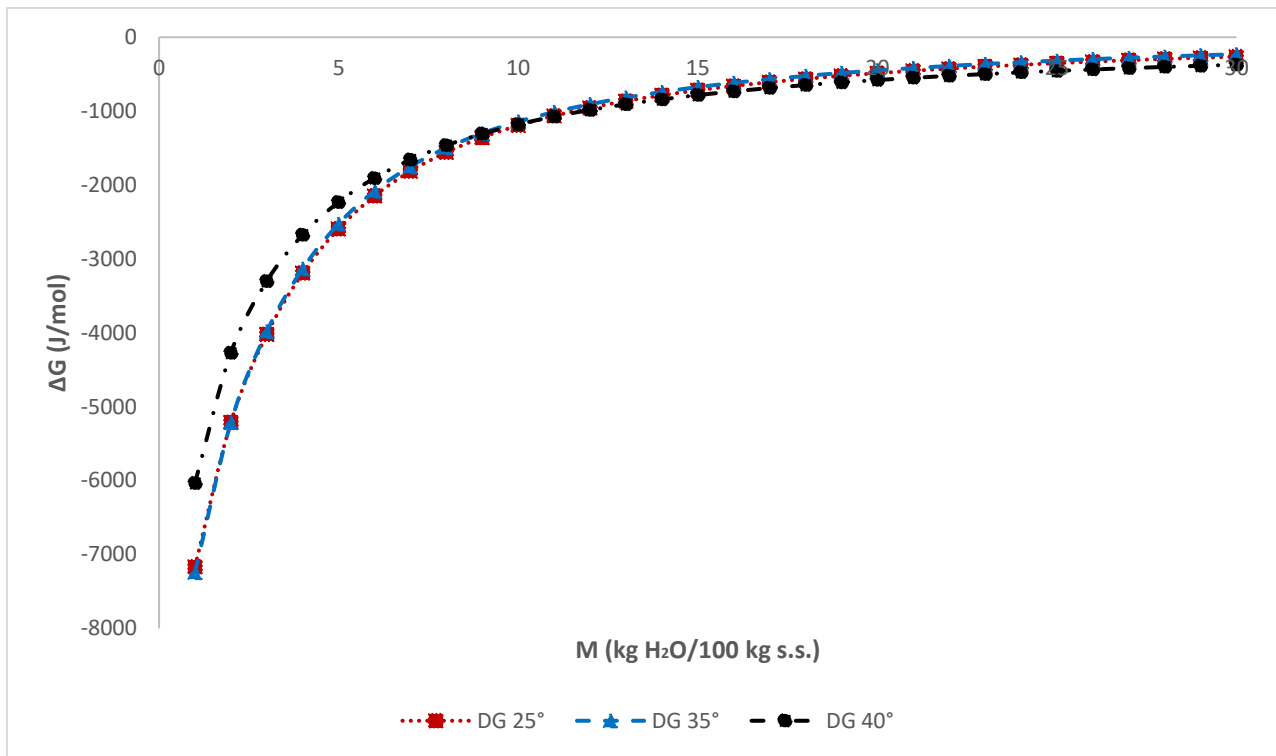


Figura 9: Energía libre de Gibbs para MWPC_{100%}

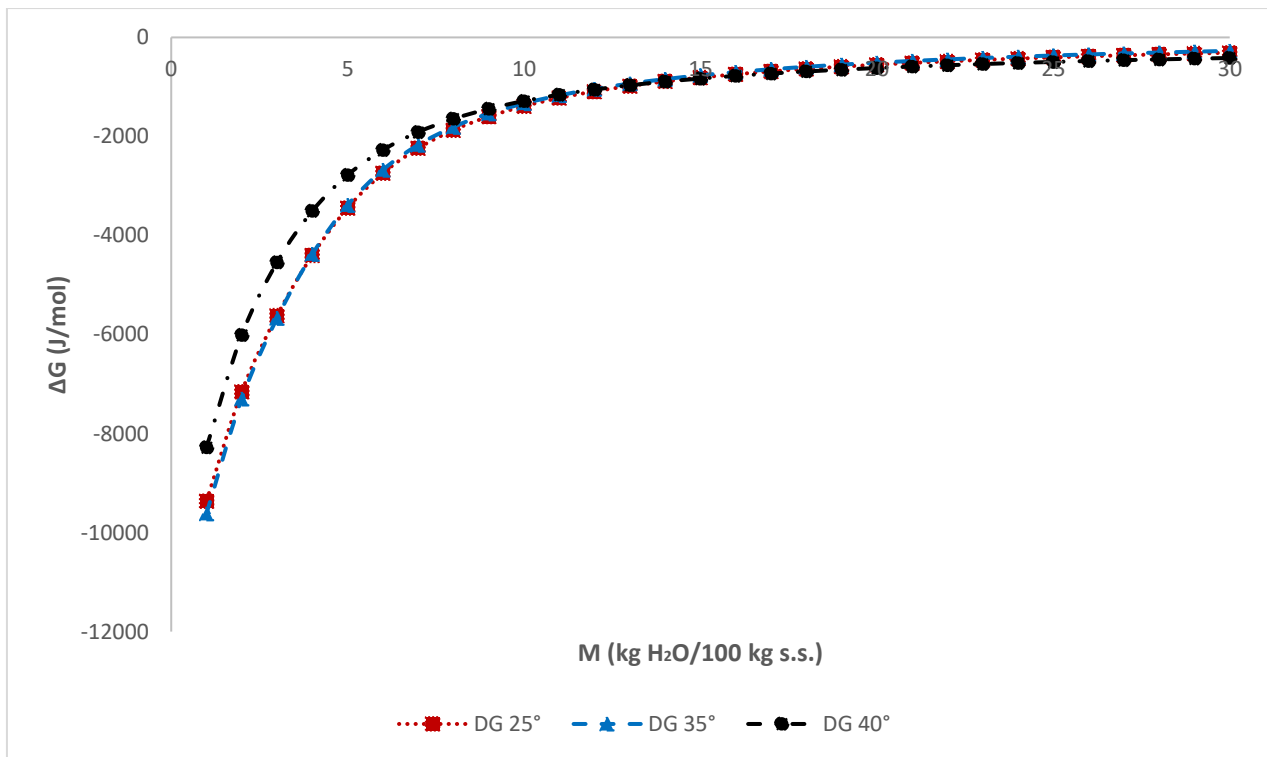


Figura 10: Energía libre de Gibbs para MMG_{50%}-MWPC_{50%}.

5.2.3 Entropía diferencial de sorción.

La propiedad termodinámica de la entropía diferencial indica el ordenamiento de un sistema determinado, en este caso representa el estado de las microcápsulas después de llevarse a cabo la adsorción de las moléculas del agua en la interfase. Es decir que relaciona el número de sitios disponibles que existen para que se lleve a cabo la adsorción con los posibles acomodos que pueden suscitarse entre el agua y la superficie de la microcápsula. [65]

En las Figuras 11,12 y 13 se observa que la entropía diferencial de $MMG_{100\%}$, $MWPC_{100\%}$ y $MMG_{50\%}-MWPC_{50\%}$, está representada por valores positivos los cuales de acuerdo con [76] significan que la sorción de agua ocurre de manera aleatoria. Por otro lado, dado el proceso fenomenológico de que la entropía disminuye conforme el contenido de humedad incrementa, se debe a que existe una reducción del número de sitios disponibles para que la adsorción se pueda llevar a cabo, así como también representar el trabajo perdido debido a la unión de las moléculas de agua con la superficie de la microcápsula.

De acuerdo con Dannenber & Kessler [80] los sitios que se encuentran disponibles están limitados por moléculas de agua libre y por lo tanto su movilidad es limitada, por ello un aumento en el contenido de humedad favorece la adsorción de moléculas de agua en la multicapa con una energía de unión menor, pero con mayor movilidad de rotación y traslación.

En general el mínimo de entropía diferencial no se considera como el valor de estabilidad máxima, dado que aún existen sitios activos disponibles para ser ocupados, y por lo tanto se pueden obtener pequeños cambios que favorezcan el acomodo de las moléculas de agua en la superficie de la matriz alimentaria. Lo cual concuerda para los tres sistemas donde a valores altos de humedad tienden a pasar de un valor positivo de entropía a un valor negativo lo que no indica que el proceso de sorción dejó ser aleatorio y por el contrario en ese punto comienza a ser controlada para favorecer la estabilidad del sistema.

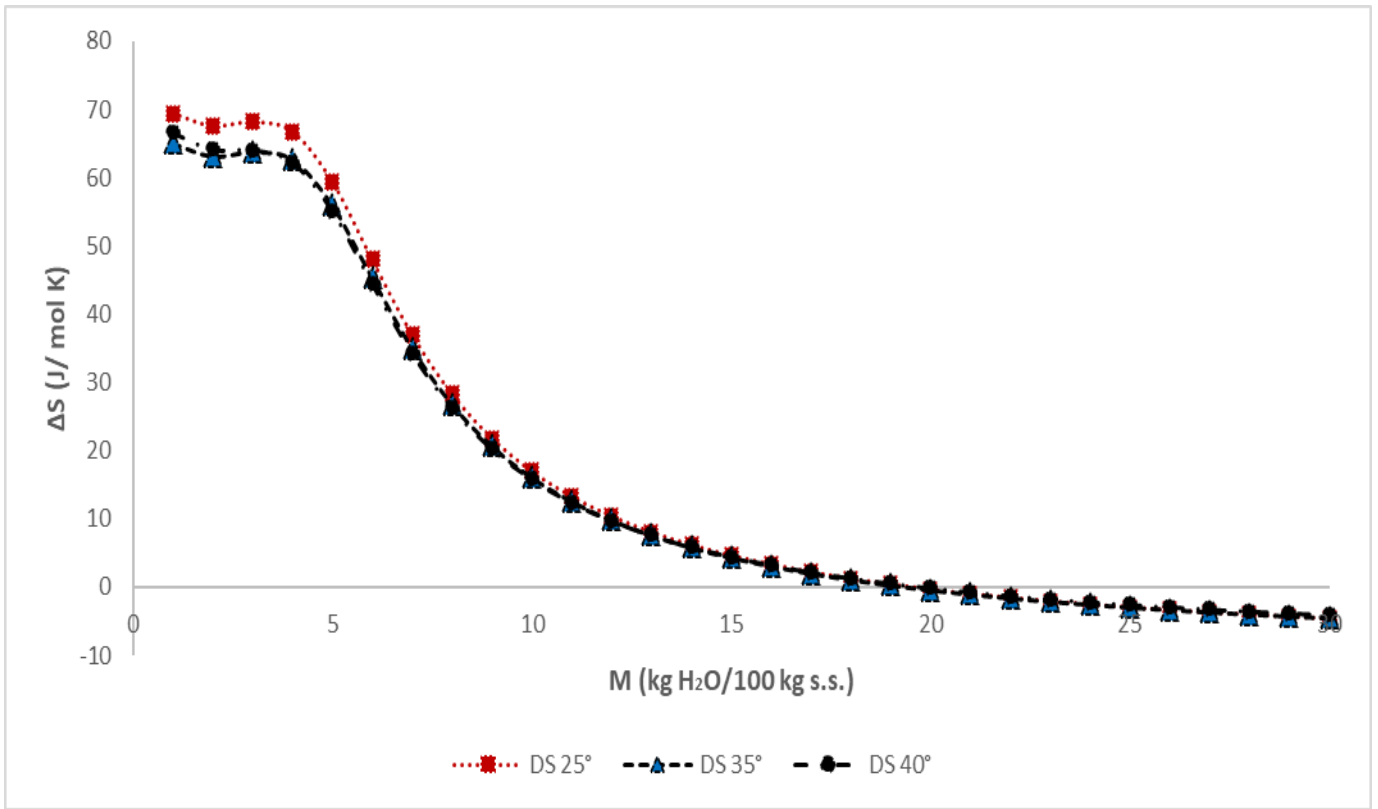


Figura 11: Entropía diferencial para MMG_{100%}.

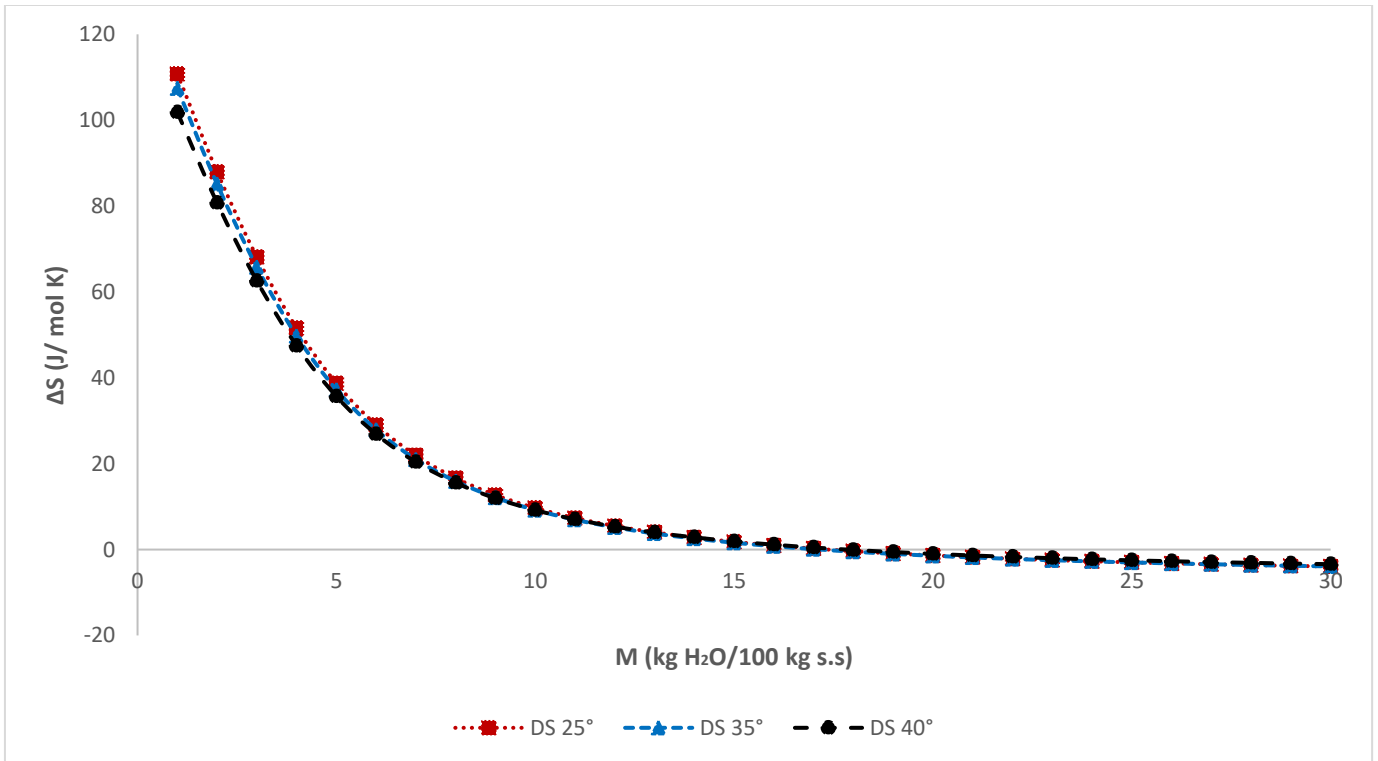


Figura 12: Entropía diferencial para MWPC_{100%}

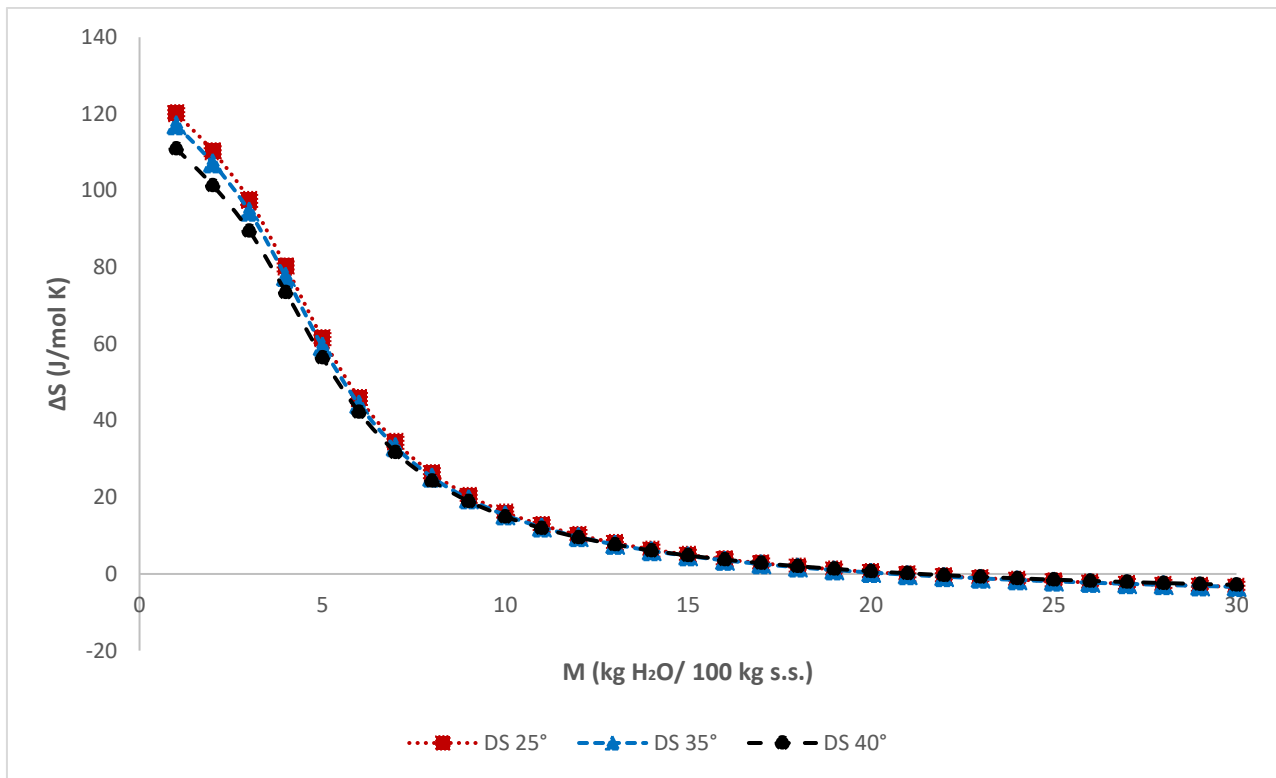


Figura 13: Entropía diferencial para MMG_{50%}-MWPC_{50%}.

5.2.4 Teoría isocinética (compensación entalpía diferencial-entropía diferencial).

La teoría isocinética o de la compensación entalpía-entropía es usualmente empleada para examinar el comportamiento de procesos físicos y químicos tales como las reacciones de sorción. Dicha teoría se emplea con el fin de corroborar si existe una mayor interacción entre las moléculas por la reducción de su movilidad o debido al enlace de estas. Si con ello se genera una organización u orden mayor se relaciona con la entalpía, pero si por el contrario se produce mayor libertad de las moléculas y por ende desorganización se relaciona con la entropía [76]

Para los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%}. la teoría isocinética se verificó a través de graficar la entalpía diferencial en función de la entropía diferencial (Figura 14,15 y 16) y observar que mantienen una relación lineal entre la entalpía y la entropía, teniendo un coeficiente de correlación r^2 superior a 0.99 para todas las temperaturas y sistemas estudiados. Lo que ayuda a confirmar la teoría de compensación de entalpía-entropía.

Una forma más de validar dicha teoría es a través de la comparación entre la temperatura isocinética T_{β} con la temperatura media armónica T_{hm} , en el rango de temperatura estudiado, aplicando dicho cotejo solo si $T_{\beta} \neq T_{hm}$

T_{β} representa la temperatura a la cual las reacciones en serie ocurren a la misma velocidad y para los sistemas estudiados son las mostradas en Tabla 4:

Tabla 4: Temperatura isocinética de los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%}, MMG_{50%}-MWPC_{50%}.

| Sistema microencapsulado | Temperatura (K) | T_{β} (K) |
|---|-----------------|-----------------|
| MMG _{100%} | 298.15 | 208.14 ± 2.746 |
| | 308.15 | 221.99 ± 2.604 |
| | 313.15 | 221.37 ± 2.825 |
| MWPC _{100%} | 298.15 | 242.63 ± 3.22 |
| | 308.15 | 250.35 ± 2.559 |
| | 313.15 | 264.83 ± 3.618 |
| MMG _{50%} -MWPC _{50%} . | 298.15 | 238.04 ± 3.920 |
| | 308.15 | 244.85 ± 2.839 |
| | 313.15 | 259.49 ± 4.52 |

Por otro lado, la temperatura media armónica T_{hm} , calculada por la (Ec. 12) fue de 306.35 K, por lo que $T_{\beta} \neq T_{hm}$, lo cual confirma la teoría de compensación para la adsorción de agua en los sistemas microencapsulados para este trabajo. En el específico caso donde $T_{\beta} < T_{hm}$ la adsorción de agua es controlado por la entropía así que se encuentra influenciado por la microestructura de la matriz alimentaria debido al dominio de los microporos la cual durante el fenómeno de sorción en las condiciones evaluadas la estructura del material tiende a cambiar y por ende ser tan estable. [76]

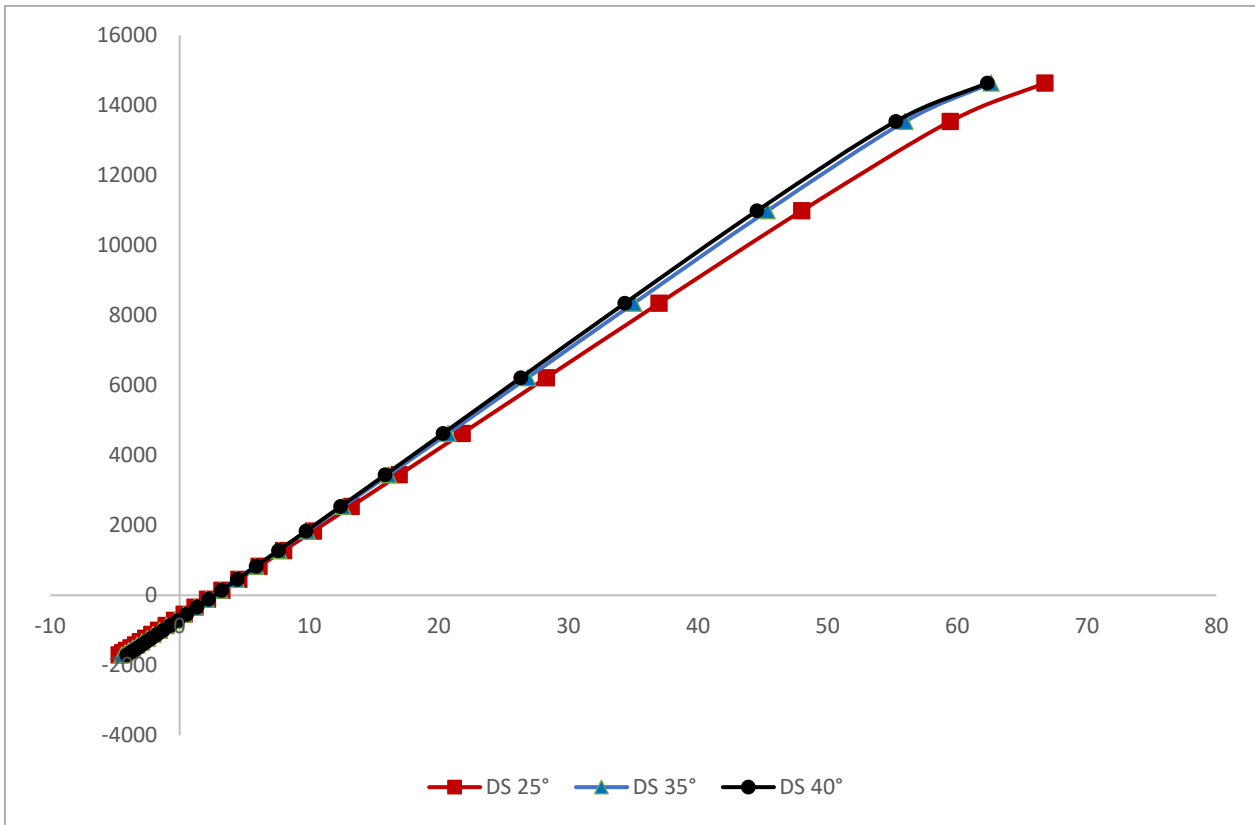


Figura 14: Compensación Entalpia diferencial-Entropía diferencial para MMG_{100%}.

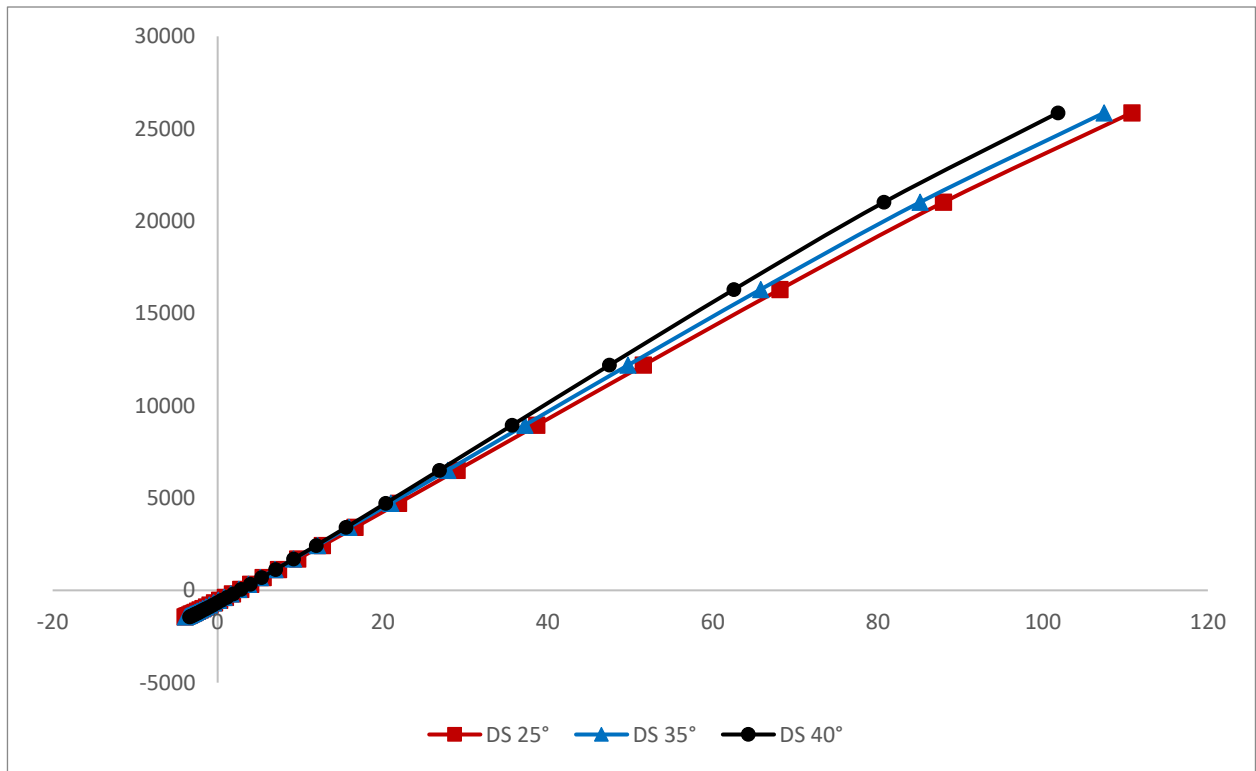


Figura 15: Compensación Entalpia diferencial-Entropía diferencial para MWPC_{100%}.

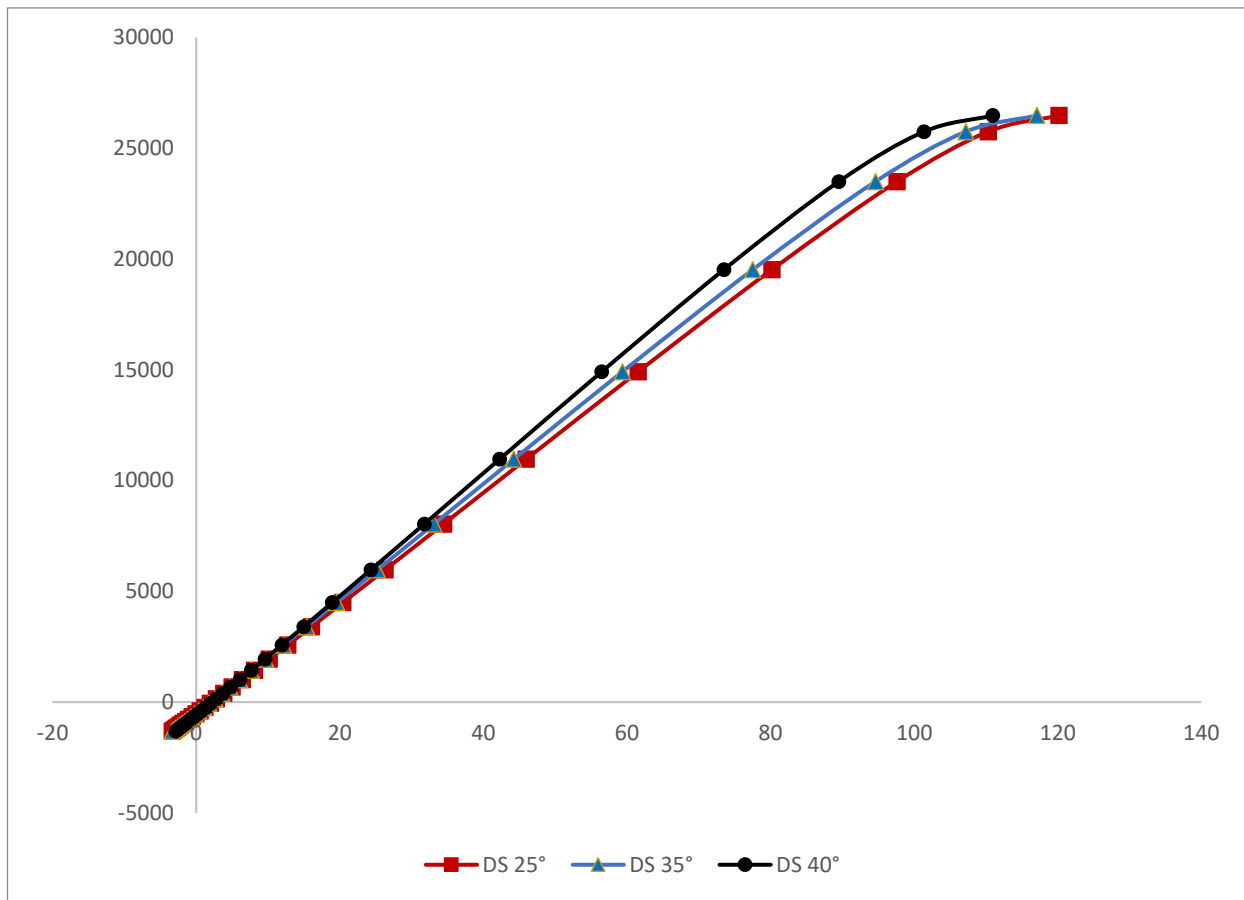


Figura 16: Compensación entalpía diferencial-entropía diferencial para MMG_{50%}-MWPC_{50%}.

5.2.5 Morfología de los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%}, MMG_{50%}-MWPC_{50%} obtenidas mediante análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se tomaron muestra de cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo (MMG_{100%}, MWPC_{100%}, MMG_{50%}-MWPC_{50%}) los cuales fueron secados mediante aspersion a una temperatura de 150 °C y analizadas por SEM con el fin de analizar su estructura (Figura 17-19).

La morfología de los sistemas puros Fig 17-18 mostro una distribución de microcápsulas con diferente tamaño y geometría esférica irregular, las cuales de manera generalizada son de pared continua sin fisuras o grietas, además de observarse microporos que son intrínsecos de este tipo de materiales. Por otro lado, también existe la presencia de una minoría de capsulas rotas que son atribuidas al proceso de secado por aspersion, en concreto a la parte de la atomización del líquido a través de las boquillas. De estos dos sistemas vale la pena puntualizar que el correspondiente a la goma de mezquite muestra una mejor integridad de sus capsulas respecto a las formuladas con el concentrado de proteína de suero de leche.

Por otro lado, para el sistema correspondiente a la mezcla de biopolímeros Fig 19 se observa que no existe una tendencia clara en cuanto a la uniformidad de los sus microencapsulados, esto se puede atribuir a que están constituidos por dos agentes de pared. Dicho ordenamiento observado para los sistemas MWPC_{100%}, MMG_{50%}-MWPC_{50%} explicaría los resultados obtenidos en el apartado 7.2.4 donde se concluyó que la adsorción de agua es controlada por procesos entrópicos y por ende esta es influenciada mayormente por la microestructura de la matriz alimentaria, favoreciendo así que la adsorción del agua sea de forma aleatoria y no controlada por la interacción entre la moléculas debido a la formación de enlaces entre ellas o por pérdida de su movilidad dado al incremento de la concentración en la monocapa.

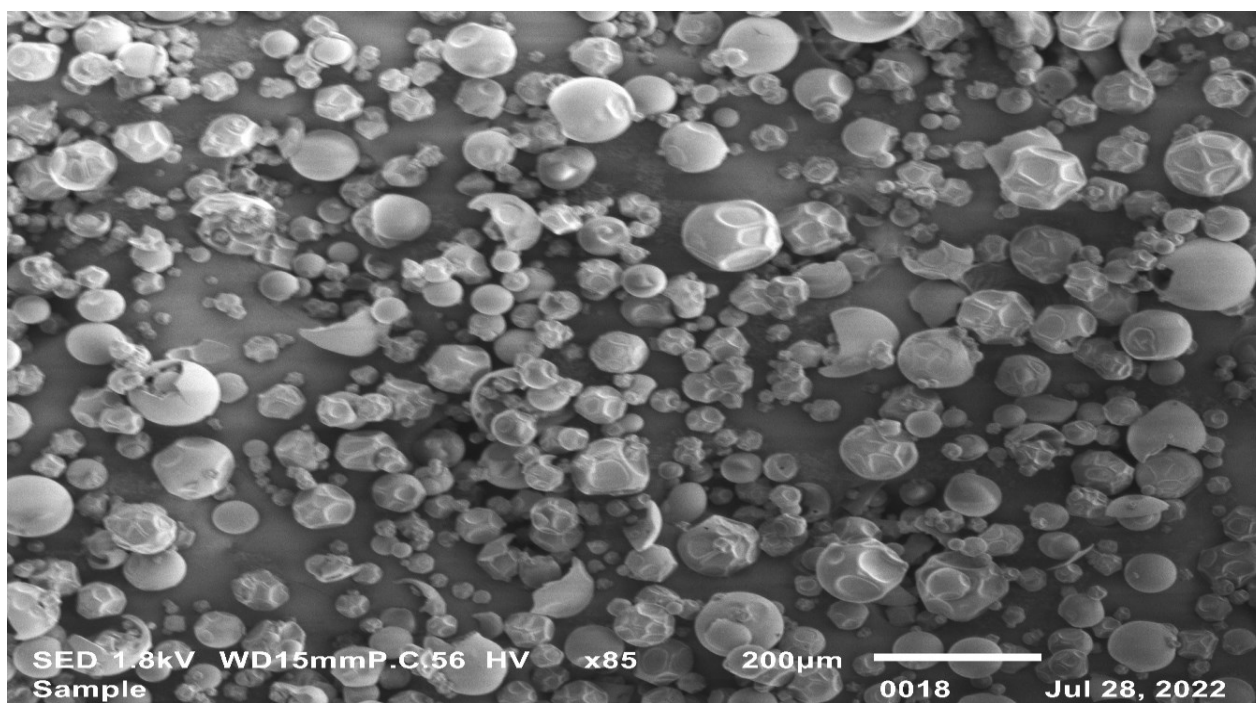


Figura 17 a): Análisis del sistema MMG_{100%} mediante SEM @ 200 µm

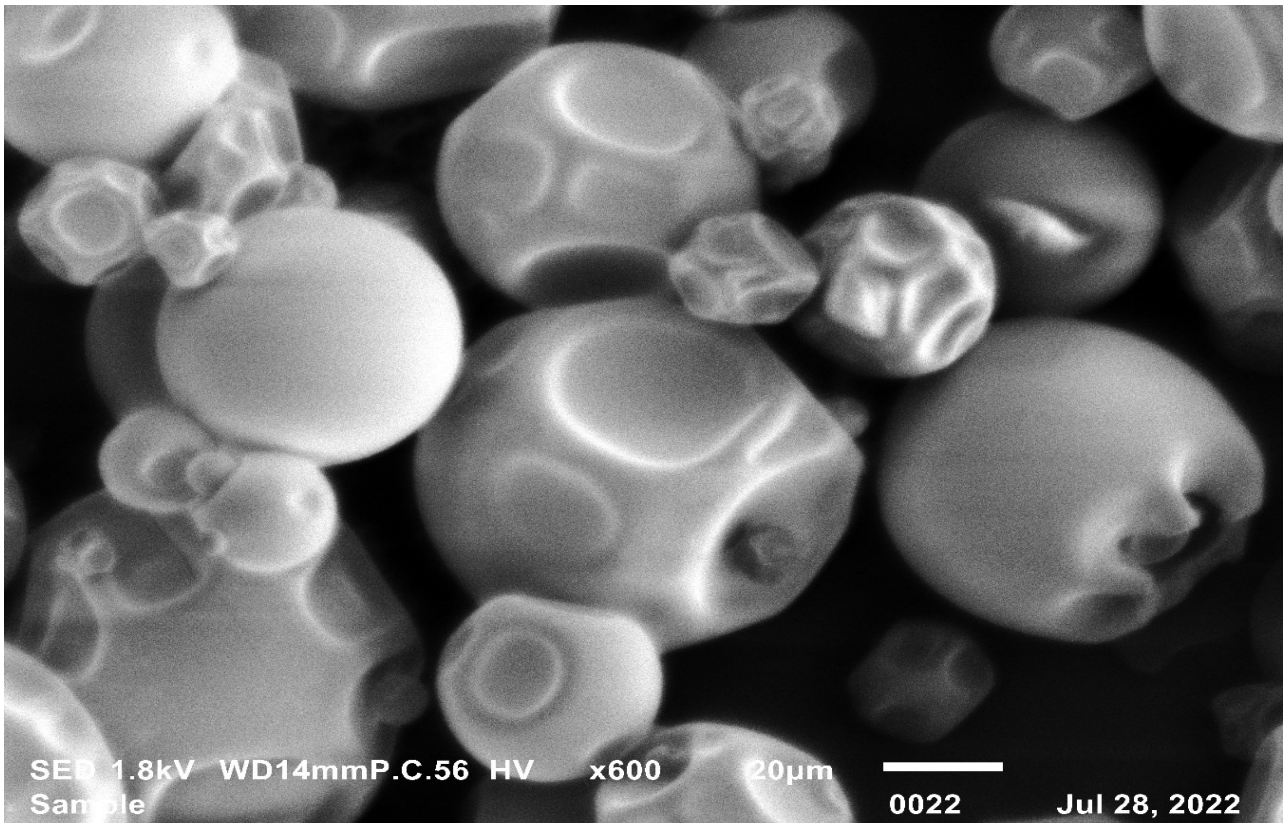


Figura 17 b): Análisis del sistema MMG_{100%} mediante SEM @ 20 µm.

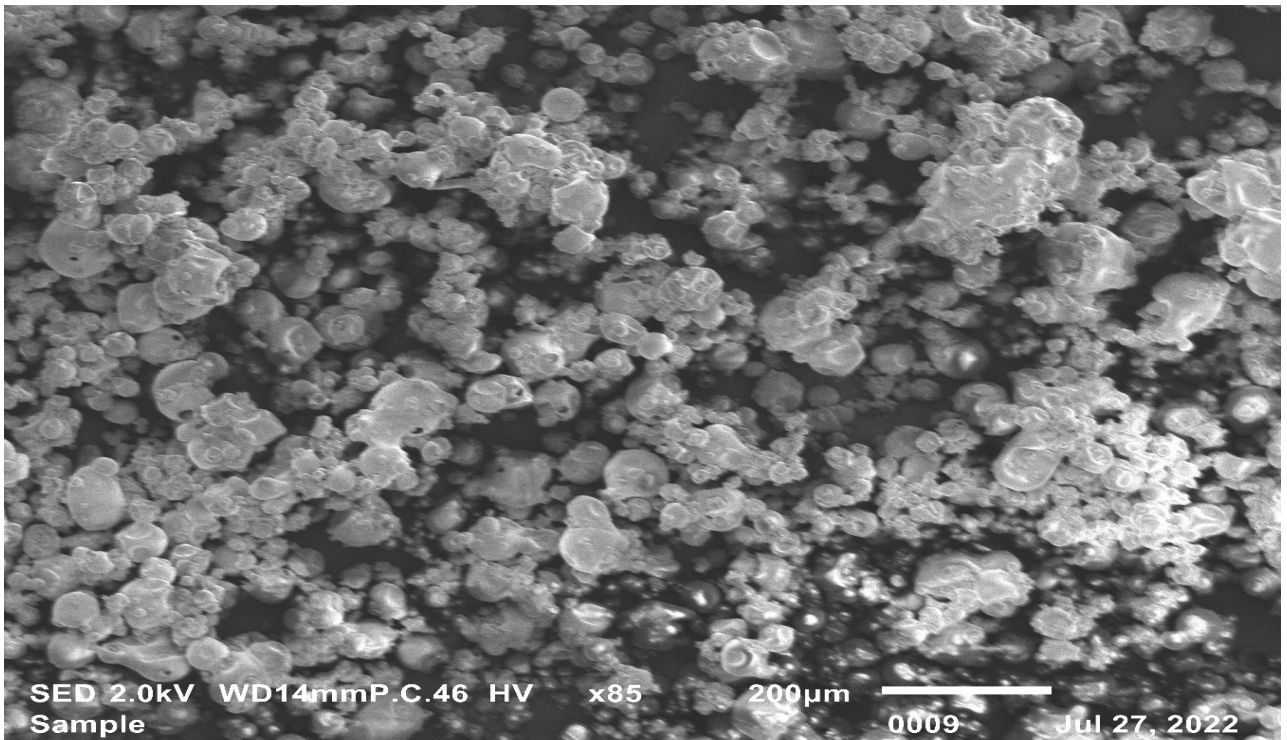


Figura 18 a): Análisis del sistema MWPC_{100%} mediante SEM @ 200 µm

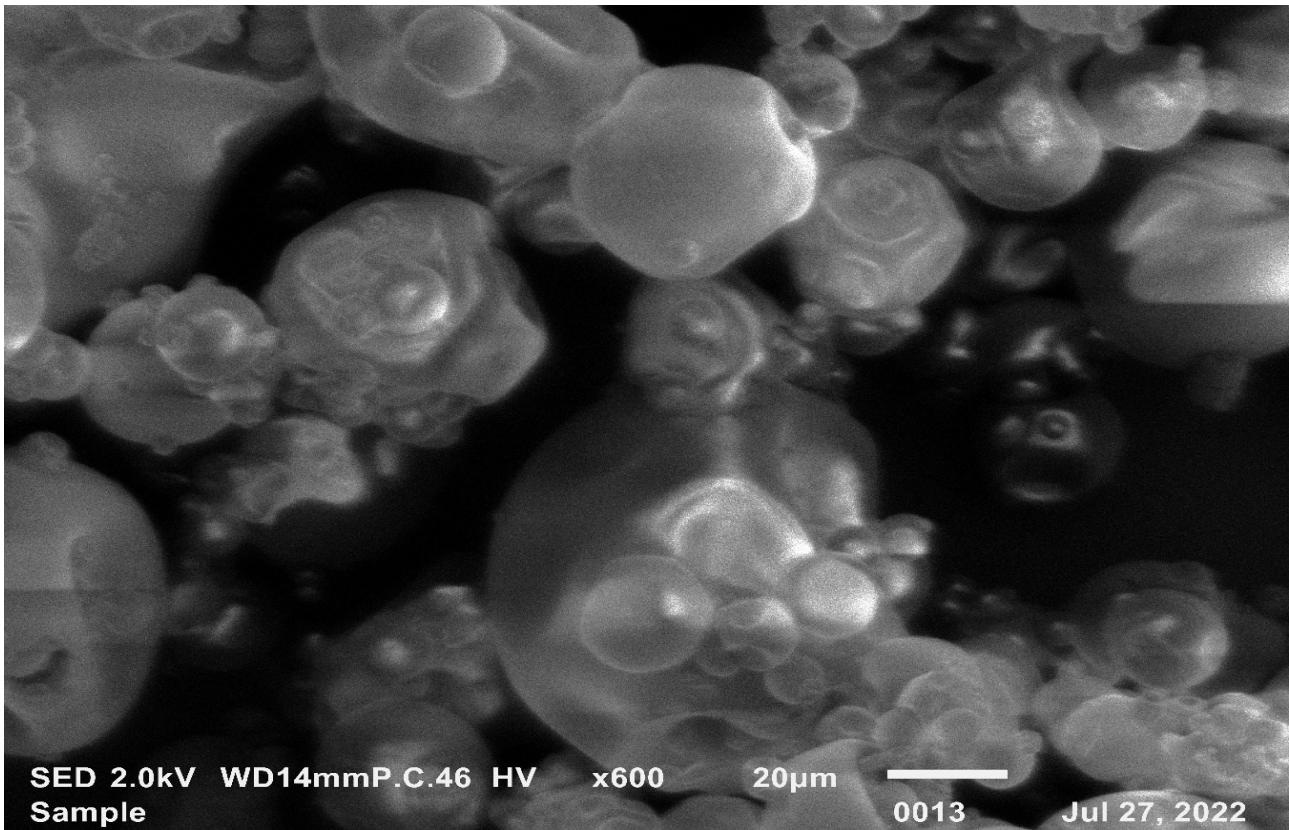


Figura 18 b): Análisis del sistema MWPC_{100%} mediante SEM @ 20 µm.

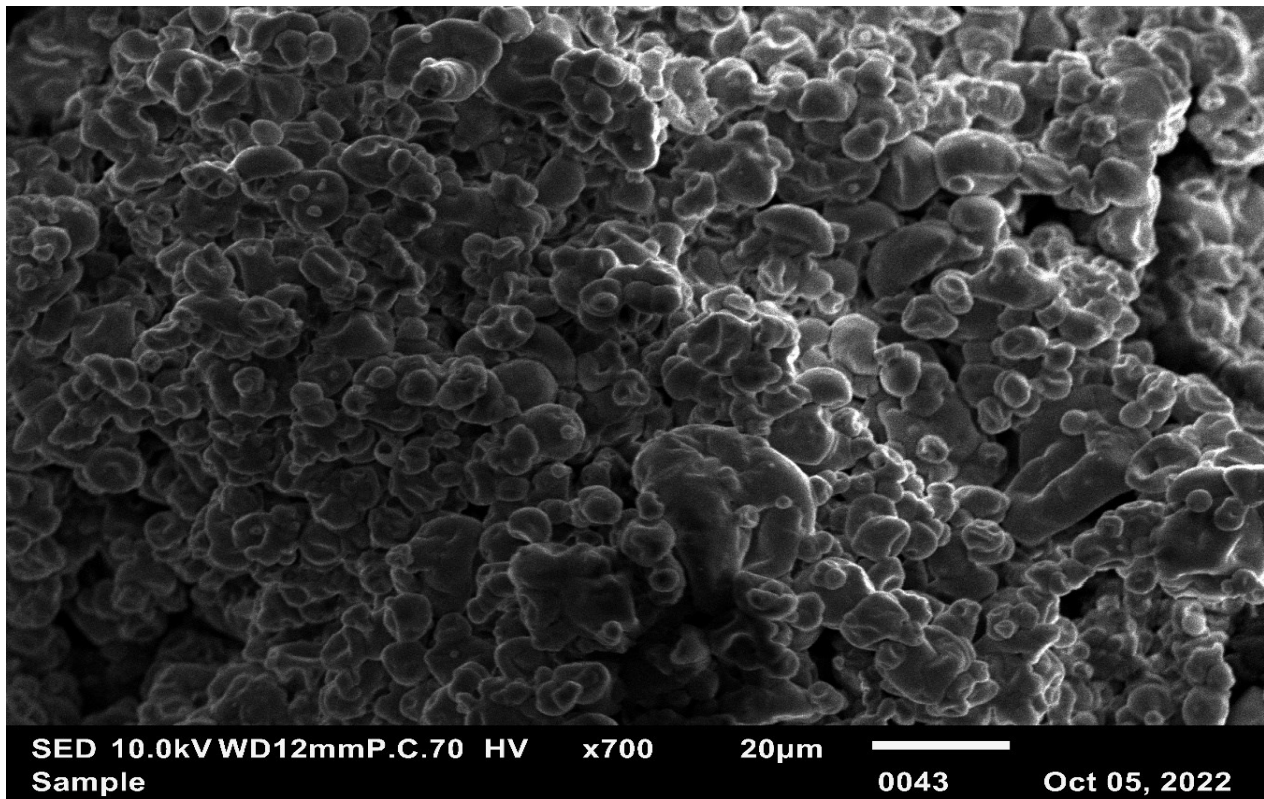


Figura 19 a): Análisis del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} mediante SEM @ 200 µm.

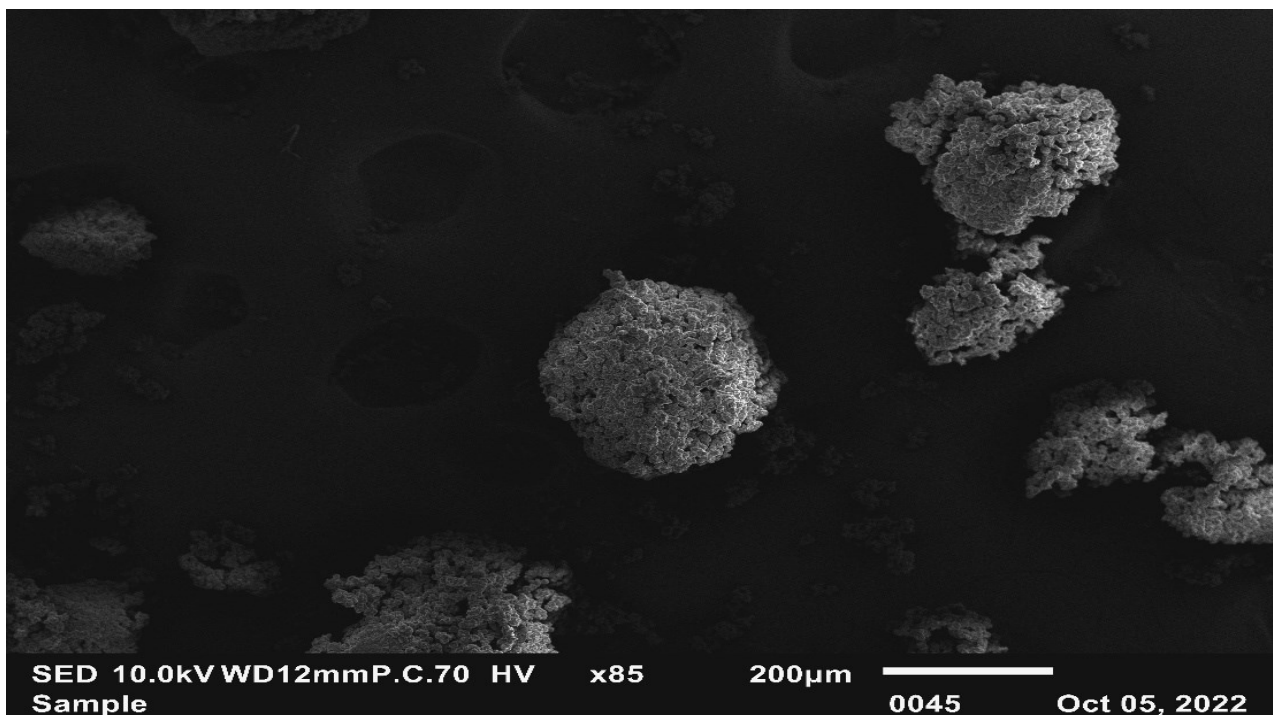


Figura 19 b): Análisis del sistema MMG_{50%}-MWPC_{50%} mediante SEM @ 20 µm.

5.3 Propiedades de sorción de los sistemas MMG_{100%} MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%}

En los alimentos gran parte de su estabilidad depende de su contenido de agua, en especial de moléculas que son adsorbidas sobre la superficie y que interactúan con los sitios activos que tiene la matriz alimentaria. Las propiedades de sorción que son mayormente estudiadas dada la información que proveen son el área superficial específica S , el radio de poro R_p y el porcentaje de agua ligada B , en este trabajo únicamente se centrará en estudiar las primeras dos propiedades de sorción mencionadas.

5.3.1 Área superficial específica.

Los valores de S fueron calculados con la Ec (3) para los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%} a las temperaturas de trabajo, los resultados de este estudio se observan en la Tabla 5, 6 y 7, donde se observa que para MMG_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%} conforme la temperatura incrementa el área superficial disminuye, es decir que se reduce la disponibilidad de sitios activos para la unión hidrofílica de las moléculas de agua con la superficie de la matriz.

Dado este motivo se asocia que la capacidad de enlace de las moléculas relacionadas con la adsorción tanto en la monocapa como multicapa disminuyeron con el aumento de la temperatura, reduciéndose así la capacidad total de sorción de las microcápsulas generadas. [66]

Por otro lado, el comportamiento del sistema MWPC_{100%} tiende a disminuir su valor entre las temperaturas de 25 y 35 °C, sin embargo, para el intervalo de 35 a 40 °C vuelve a incrementar su valor. Matemáticamente este comportamiento se debe a la disminución del valor de M_0 en el mismo intervalo de temperaturas, esto en el sentido físico atribuye que la cantidad de sitios activos se incrementa generándose así una mayor interacción entre las moléculas del agua y la superficie de la microcápsula.

El diámetro de poro y su número relativo son los factores que determinan el área total de sorción mientras que las propiedades de la superficie del poro son factores que afectan en la tasa y extensión de hidratación [81]. La tendencia de mostrar una disminución en el área superficial de sorción al incrementar la temperatura se debe a la reducción en la disponibilidad de sitios activos y energías de enlace a la sorción de agua. [66]

Los productos alimenticios presentan comúnmente valores de superficie de entre 100 y 250 m²/g, valores mayores a estos generalmente muestran que los hidrocoloides poseían una estructura microporosa intrínseca siendo el número y el tamaño de los poros en la matriz de carbohidratos los que determinan el área total de superficie de sorción. [82]

Tabla 5: Área superficial específica del sistema MMG_{100%}

| T (°C) | M_0 (kg H ₂ O/ 100 kg s.s.) | S_0 (m ² /g) |
|--------|---|---------------------------|
| 25 | 5.5200522 | 193.201827 |
| 35 | 5.2616425 | 184.157488 |
| 40 | 4.6870248 | 164.045868 |

Tabla 6: Área superficial específica del sistema MWPC_{100%}

| T (°C) | M_0 (kg H ₂ O/ 100 kg s.s.) | S_0 (m ² /g) |
|--------|---|---------------------------|
| 25 | 4.9232125 | 172.312438 |
| 35 | 4.6750004 | 163.625014 |
| 40 | 4.7918930 | 167.716255 |

Tabla 7: Área superficial específica del sistema MMG_{50%} -MWPC_{50%}

| T (°C) | Mo (kg H ₂ O/ 100 kg s.s.) | S ₀ (m ² /g) |
|--------|--|------------------------------------|
| 25 | 4.9176122 | 172.116427 |
| 35 | 4.7123851 | 164.933479 |
| 40 | 4.1479919 | 145.179717 |

5.3.2 Radio de poro.

El radio de poro R_p de los sistemas MMG_{100%} y MMG_{50%} -MWPC_{50%} fue determinada a diferentes contenidos de humedad y temperaturas. De las Tabla 8 a 16 se observa que para todos los casos el radio de poro aumentó conforme el contenido de humedad se incrementó, este comportamiento se atribuye al hinchamiento de las capsulas al sufrir el fenómeno de adsorción de agua. Respecto a la temperatura para un determinado sistema a contenidos de humedad iguales, todos presentaron la tendencia de mantener valores similares de radio de poro a 25 y 35 °C, sin embargo, para la temperatura de 40 °C respecto de estas dos, el R_p presento una disminución para un mismo contenido de humedad dado, cuando esta variable de manera general es superior a los 15 kg H₂O/100 kg s. s., pues a contenidos menores no existe una diferencia significativa. Dicho comportamiento tan similar a pesar de ser sistemas formulados con diferentes biopolímeros puede ser debido a que se empleó el mismo método de microencapsulación-secado para la formación de los microencapsulados.

Los valores de R_p de las microcápsulas de saborizante de nuez oscilaron entre 0.63 a 12.65 nm (Tabla 8 a 16) para diferentes materiales de pared, contenidos de humedad y temperaturas. La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo con su tamaño, el intervalo menor a 2 nm corresponde a microporos, mesoporos (2–50 nm) y mayores a 50 nm son considerados como macroporos. [82]

En este estudio se encontró que de forma general todos los microporos están comprendidos en contenidos de humedad menores a 9 kg H₂O/100 kg de s. s., cabe resaltar que el contenido en la monocapa de cada sistema y temperatura está por debajo de este valor, lo que se encuentra en relación con lo demostrado a través de la teórica de compensación entalpia-entropía donde se determinó que el proceso de adsorción de agua está dominado por la presencia de microporos.

Los difusión dentro de este tipo de biopolímeros es dependiente de las propiedades de la matriz porosa, así como de la disparidad que exista en la su superficie, sin embargo, de forma general en los microporos este mecanismo de transferencia se encuentra dominado por interacciones entre las

moléculas de agua y las paredes de los poros, es decir debido tanto a efectos estéricos como a los ocasionados por la proximidad de las paredes de los poros (efectos entrópicos) volviéndose importantes al grado de ser factores que controlan el proceso de adsorción. [82]

Tabla 8: Radio de Poro de los sistemas MMG_{100%}, MWPC_{100%}, MMG_{50%}-MWPC_{50%} a diferentes temperaturas y contenidos de humedad.

| Tabla 8M (kg H ₂ O/ 100 kg s.s.) | MG | | | WPC | | | MG WPC | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| | 25 °C | 35 °C | 40 °C | 25 °C | 35 °C | 40 °C | 25 °C | 35 °C | 40 °C |
| 1 | 0.629 | 0.659 | 0.633 | 0.787 | 0.786 | 0.894 | 0.665 | 0.659 | 0.730 |
| 2 | 0.729 | 0.777 | 0.743 | 0.970 | 0.975 | 1.130 | 0.787 | 0.782 | 0.896 |
| 3 | 0.834 | 0.902 | 0.868 | 1.160 | 1.173 | 1.357 | 0.922 | 0.922 | 1.083 |
| 4 | 0.962 | 1.051 | 1.031 | 1.368 | 1.393 | 1.586 | 1.089 | 1.098 | 1.300 |
| 5 | 1.127 | 1.233 | 1.235 | 1.597 | 1.635 | 1.818 | 1.294 | 1.316 | 1.540 |
| 6 | 1.327 | 1.441 | 1.468 | 1.842 | 1.894 | 2.054 | 1.530 | 1.566 | 1.792 |
| 7 | 1.554 | 1.669 | 1.712 | 2.101 | 2.168 | 2.292 | 1.784 | 1.834 | 2.048 |
| 8 | 1.796 | 1.910 | 1.959 | 2.371 | 2.455 | 2.533 | 2.049 | 2.113 | 2.306 |
| 9 | 2.049 | 2.160 | 2.207 | 2.651 | 2.754 | 2.776 | 2.322 | 2.401 | 2.562 |
| 10 | 2.309 | 2.417 | 2.453 | 2.941 | 3.063 | 3.020 | 2.600 | 2.697 | 2.817 |
| 11 | 2.577 | 2.679 | 2.698 | 3.239 | 3.384 | 3.267 | 2.884 | 3.000 | 3.069 |
| 12 | 2.851 | 2.948 | 2.943 | 3.547 | 3.715 | 3.514 | 3.173 | 3.310 | 3.319 |
| 13 | 3.132 | 3.223 | 3.185 | 3.863 | 4.059 | 3.763 | 3.468 | 3.628 | 3.567 |
| 14 | 3.420 | 3.504 | 3.427 | 4.189 | 4.415 | 4.014 | 3.768 | 3.954 | 3.812 |
| 15 | 3.716 | 3.792 | 3.668 | 4.525 | 4.784 | 4.266 | 4.074 | 4.289 | 4.054 |
| 16 | 4.019 | 4.086 | 3.908 | 4.871 | 5.167 | 4.520 | 4.386 | 4.633 | 4.295 |

| | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|
| 17 | 4.332 | 4.387 | 4.147 | 5.228 | 5.565 | 4.775 | 4.704 | 4.987 | 4.533 |
| 18 | 4.653 | 4.696 | 4.386 | 5.596 | 5.978 | 5.031 | 5.029 | 5.351 | 4.769 |
| 19 | 4.985 | 5.013 | 4.624 | 5.976 | 6.408 | 5.289 | 5.362 | 5.727 | 5.003 |
| 20 | 5.326 | 5.338 | 4.862 | 6.368 | 6.856 | 5.549 | 5.701 | 6.114 | 5.235 |
| 21 | 5.679 | 5.672 | 5.099 | 6.774 | 7.323 | 5.810 | 6.049 | 6.513 | 5.465 |
| 22 | 6.043 | 6.015 | 5.336 | 7.194 | 7.810 | 6.073 | 6.405 | 6.926 | 5.694 |
| 23 | 6.419 | 6.368 | 5.573 | 7.629 | 8.319 | 6.337 | 6.769 | 7.352 | 5.920 |
| 24 | 6.808 | 6.731 | 5.809 | 8.080 | 8.851 | 6.603 | 7.142 | 7.793 | 6.145 |
| 25 | 7.211 | 7.104 | 6.045 | 8.547 | 9.409 | 6.871 | 7.525 | 8.250 | 6.367 |
| 26 | 7.629 | 7.489 | 6.281 | 9.032 | 9.994 | 7.141 | 7.917 | 8.723 | 6.588 |
| 27 | 8.062 | 7.886 | 6.517 | 9.536 | 10.608 | 7.413 | 8.320 | 9.213 | 6.808 |
| 28 | 8.512 | 8.295 | 6.752 | 10.059 | 11.254 | 7.686 | 8.733 | 9.723 | 7.025 |
| 29 | 8.979 | 8.717 | 6.987 | 10.604 | 11.934 | 7.961 | 9.157 | 10.252 | 7.241 |
| 30 | 9.465 | 9.153 | 7.223 | 11.172 | 12.651 | 8.238 | 9.593 | 10.802 | 7.456 |

6 Conclusiones

- De acuerdo a la microscopia de los sistemas encapsulantes obtenidos por SEM, su estructura física carece de una uniformidad, intuitivamente esto puede favorecer que el proceso de adsorción tienda a ser de forma aleatoria; este postulado se confirma con la teoría isocinética donde se demuestra que la adsorción de agua en las microcápsulas de saborizante de nuez es controlada por procesos entrópicos, es decir que dicho proceso se encuentra mayormente influenciada por la microestructura de la matriz alimentaria, que por la interacción que pueda darse entre las moléculas del agua con la superficie de la matriz o por la falta de movilidad generada por el incremento de la concentración en la monocapa.
- Se pudo correlacionar que el valor de la monocapa para todos los sistemas se encuentra en el intervalo comprendido por microporos, esto a través del cálculo del radio de poro donde de forma general esto están comprendidos en contenidos de humedad menores a $9 \text{ kg } H_2O / 100 \text{ kg de s. s.}$, lo cual se relaciona con lo demostrado a través de la teoría de compensación entalpía-entropía donde se determinó que el proceso de adsorción de agua está dominado por la presencia de microporos.
- Las isothermas de adsorción experimentales obtenidas para los sistemas MMG_{100%} y MMG_{50%}-MWPC_{50%} muestran un comportamiento sigmoidal del tipo II, mientras que para el caso del MWPC_{100%} presenta una tendencia entre el tipo II y tipo III, lo cual aplica para todos los casos estudiados en el intervalo de temperaturas empleado.
- En el intervalo de humedad estudiado todos los valores encontrados para la energía libre de Gibbs fueron negativos, indicando con ello que el proceso de adsorción para las microcápsulas de saborizante de nuez es espontáneo y exotérmico debido a que todos los valores de energía libre de Gibbs fueron negativos, además de que dicho fenómeno de adsorción es únicamente de carácter físico debido a los valores de la entalpía obtenidos.

- Las isothermas de adsorción mediante el modelo de G.A.B. describe de forma adecuada el proceso de adsorción de los tres sistemas estudiados dado que presento un buen ajuste por regresión no lineal; lo que permite establecer la estabilidad física de las microcápsulas se da aproximadamente en los valores del contenido de humedad en la monocapa.
- Los resultados en este trabajo indican que los tres sistemas formulados para la encapsulación del saborizante de nuez son funcionales empleando el secado por aspersión, y en términos termodinámicos no existe diferencias significativas entre sí, por lo que un factor decisivo en la elección del agente encapsulante es el aspecto económico, puesto que la goma de mezquite es de 5 a 10 veces más económica que el concentrado de proteína de suero de leche.

7 Bibliografía

- [1] G. Avendaño, B. Acevedo, Proceso de microencapsulación de colorantes naturales presentes en la fresa (*Fragaria vesca*), *Investigación en ingeniería* (11) (2014) 7-34
- [2] Organización Internacional de la Industria de Sabores, Código de Practicas, Revisión. 5ª, IOFI, Washington, 2020.
- [3] M. Bringas-Lantigua y J. A. Pino, Microencapsulación de saborizantes mediante secado por atomización, *Revisiones de la Ciencia, Tecnología e Ingeniería de los Alimentos*, 11 (2) (2012) 36-68.
- [4] A. J. Taylor y R. S. T. Linforth, *The Food Flavour Technology*, Second ed, Edits., Wiley Blackwell, 2010.
- [5] J. Sánchez, La Química del Color en los Alimentos, *Química Viva*, 12 (3) (2013) 234-246.
- [6] A. Blanco, ¿Veneno en su plato? Usos y riesgos de los aditivos alimentarios, *OCU Ediciones S.A.*, 2006.
- [7] M. Calvo, P. Morales, Colorantes Alimentarios, Universidad Complutense, 2017.
- [8] M. Loewe, M. González, Nogal común (*Juglans regia*) Una alternativa para producir madera de alto valor, *INFOR*, (2001).
- [9] I. Orona et.al, La producción y comercialización de nuez pecanera en México, *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 10 (2019) 1797-1808.
- [10] D. Martín, S. Gallo, G. Fuente, Composición química de aceites de avellanas y nueces producidos en la Norpatagonia, *Instituto Nacional de Tecnología Agrupecuaria*, 82 (2022).
- [11] Z. Ö. Aksoylu, P. E. Günç y Z. G. Aksoylu-Özbek, A Review on Encapsulation of Oils, *CBU Jof Sci*, 13 (2) (2017) 293-309.
- [12] M. Abd El-Salam, S. El-Shibiny, Preparation and properties of milk proteins-based: A review, *Dairy science & technology*, 95 (4) (2014) 393-412.
- [13] M. Parzanese, Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Argentina, [En línea]. Available: <http://www.alimentosargentinos.gov.ar/HomeAlimentos/>, 2012 [Último acceso: 22.12.2021].
- [14] P. Teixeira da Silval et.al., Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology, *Ciencia Rural*, 44 (2014) 1304-1311.
- [15] M. Fathi, A. Martín, D. McClements, Nanoencapsulation of Food Ingredients using Carbohydrate Based Delivery Systems, *Trends in food science & technology*, 39 (1) (2014) 18-39.

- [16] V.B. de Souza, M. Thomazini, I. Elias-Chaves, I.E. Ferro-Furtado, R. Favaro-Trindadeb, C.S, Microencapsulation by complex coacervation as a tool to protect bioactive compounds and to reduce astringency and strong flavor of vegetable extracts, *Food Hydrocolloids*, 98 (2020).
- [17] E. Nava-Reyna, G. Michelena-Álvarez, A. Iliná, J.L. Martínez-Hernández, Microencapsulation of bioactive compounds, *Investigacion y Ciencia*, 66 (2015) 64-70.
- [18] C. Pinto Reis, R. Neufeld, A. Ribeiro, F. Veiga, Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2 (1) (2015) 8-21.
- [19] M. Ortiz Ramirez, Introducción en los procesos de encapsulación de moléculas nutraceuticas, *Propiedades Funcionales de hoy*, M. Ortiz Ramírez, Ed. OmniaScience, 2017.
- [20] R. Parra Huertas, Revisión: Microencapsulación de Alimentos, *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 63 (2) (2010) 5669-5684.
- [21] D. Prajapati, V.K. Jani, G. Moradiya, N.P. Randeria, Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their, *Carbohydrate Polymers*, 92(2) (2012) 1685-1699.
- [22] B. Nogueiro Estevinho, F. Rocha, L. Santos, A. Alves, Microencapsulation with chitosan by spray drying for industry applications, *Trends in Food Science & Technology*, 31 (2) (2013) 138-155.
- [23] C. De Jesús Hernández-Torres, A. Iliná, J. Ventura-Sobrevilla, R. Belmares-Cerda, J. Contreras-Esquivel, G. Michelena-Álvarez, La microencapsulación de bioactivos para su aplicación en la industria, *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50 (1) (2016) 12-19.
- [24] Enciclopedia de Ejemplos, Editorial Etecé. [En línea]. Available: <https://www.ejemplos.co/10-ejemplos-de-fenomenos-fisicoquimicos/>, 2019, [Último acceso: 22.07.2022].
- [25] C.S. Favaro-Trindade, P.K. Okuro, F.E. de Matos Jr, Encapsulation via Spray Chilling/Cooling/Congeealing, *Handbook of Encapsulation and Controlled Release*, CRC Press, Boca Raton, 71-88.
- [26] P.T. da Silval, et al, Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology, *Ciência Rural*, 44 (2014) 1304-1311.
- [27] P. Cordeiro, M. Temtem, C. Winters, Spray congealing: applications in the Pharmaceutical Industry, *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 31 (5) (2013) 69-73.
- [28] J.D. Oxley, Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation, In *Encapsulation technologies and delivery systems for food ingredients and nutraceuticals*, woodhead publishing, Filadelfia, 2012.

- [29] Y. Serfert, S. Drusch, K. Schwarz, Chemical stabilisation of oils rich in longchain polyunsaturated fatty acids during homogenisation, microencapsulation and storage, *ELSEVIER:Food Chemistry*, vol. 113 (4) (2009) 1106-1112.
- [30] T. Shinde, D. Sun-Waterhouse, J. Brooks, Co-extrusion encapsulation of probiotic *Lactobacillus acidophilus* alone or together with apple skin polyphenols: an aqueous and value-added delivery system using alginate, *Food and Bioprocess Thechnology*, 7 (6) (2014) 1581-1596.
- [31] S. T. T. G. D. Schmidt, «Procedimiento para el recubrimiento por aspersión de un material polímero.». Francia Patente ES2536630, 18 Febrero 2015.
- [32] J.F. Santa-Marín, A. Toro-Betancur, Microstructure and adhesive-cohesive strenght of nickel, tungsten carbide and chromium oxide thermal spray coatings, *Tecnológicas*, 19 (36) (2016) 27-40.
- [33] M.J. Perea, etal, Mathematical modelling of castor oil seeds (*Ricinus communis*) drying kinetics in fluidized bed at high temperatures, *Industrial Crops and Products*, 38 (2012) 64-71.
- [34] Y. Premjit, et al., Current trends in flavor encapsulation: A comprehensive review of emerging encapsulation techniques, flavour release, and mathematical modelling, *Food Research International*, 151 (2022) 110879.
- [35] L.M. Rodriguez-Henández, Y. Aragüez-Fortes, J.A. Pino, Microencapsulación de aceites vegetales mediante secado por aspersión, *Journal of Chemical Engineering theoretical and applied chemistry*, 79 (596) (2021) 326-337.
- [36] O.M Rutiaga-Quiñones, L.O. Martínez, B.E. Esquivel-González, Microencapsulación mediante secado por aspersión de compuestos bioactivos, *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 16 (2) (2015) 180-192.
- [37] V. Mohylyuk, K. Patel, N. Scott, C. Richardson, D. Murnane, F. Liu, Wurster Fluidised Bed Coating of Microparticles: Towards Scalable Production of Oral Sustained-Release Liquid Medicines for Patients with Swallowing Difficulties, *AAPS PharmSciTech*, 21 (1) (2020) 1-10.
- [38] C. Frey, Fluid Bed Coating-Based Microencapsulation, *Academic Press*, 7 (2023) 83-115.
- [39] S.J. Risch, Encapsulation: overview of uses and techniques, *American Chemical Society*, (1995) 2-7.
- [40] V.R. Sagar, K.P. Suresh, Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review, *Journal of Food Science and Techonology*, 47 (1) (2009) 15-26.
- [41] C.E.O. Alzate, Procesamiento de alimentos, Editorial Universidad Nacional de Colombia, 2003.
- [42] R. Viveros-Contreras, et al., Encapsulation of ascorbic acid into calcium alginate matrices through coacervation coupled to freeze-drying, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(1) (2013) 29-39.
- [43] I.L. Nunes, A.Z. Mercadante, Encapsulation of lycopene using spray-drying and molecular inclusion processes, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 50 (2007) 893-900.

- [44] L.K. Munevar-Ortiz, Producción y caracterización de microcápsulas de aceite mineral por polimerización interfacial, *Universidad de los Andes*, 2019.
- [45] H. Jiang, et al., Superparamagnetic core-shell structured microspheres carrying carboxyl groups as adsorbents for purification of genomic DNA, *EColloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 401 (2012) 74-80.
- [46] Z. Astolfi, A.C. Souza, E.C. Reipert, V. Telis, Encapsulation of passion fruit juice by co-crystallization with sucrose: crystallization kinetics and physical properties, *Food Science and Technology*, 25 (2005) 795-801.
- [47] M.L.A. Alonso, Microencapsulacion de biocidas, *Universidad del país Vasco-EUSKAL Herriko Unibertsitatea*, 2011.
- [48] M.M. El-Zawahry, S. El-Shami, M.H. Hassan El-Mallah, Optimizing a wool dyeing process with reactive dye by liposome microencapsulation, *Dyes and Pigments*, 74 (3) (2007) 684-691.
- [49] C. Kirby, G. Gregoriadis, Dehydration-Rehydration Vesicles: A Simple Method for High Yield Drug Entrapment in Liposomes, *Bio/Technology*, 2(11) (1984) 979-984.
- [50] T. Subramani, H. Ganapathyswamy, An overview of liposomal nano-encapsulation techniques and its applications in food and nutraceutical, *Journal of food science and technology*, 57 (10) (2020) 3545-3555.
- [51] F. Gibbs, S. Kermasha, I. Alli, C.N. Mulligan, Encapsulation in the food industry: a review, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 50 (3) (2019) 213-224.
- [52] K.G. Wu, Q. Xiao, Microencapsulation of fish oil by simple coacervation of hydroxypropyl methylcellulose, *Chinese Journal Chemistry*, 23 (11) (2005) 1569-1572.
- [53] R. Hernández-Nava, M.T. Jimenénez-Munguía, Coacervación compleja: Una alternativa como metodo de microencapsulación, *Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Universidad de las Américas Puebla*, 23 (11) (2018) 22-28.
- [54] J.S. Patil, M.V. Kamalapur, S.C. Marapur, D.V. Kadam, Ionotropic gelation and polyelectrolyte complexation: the novel techniques to design hydrogel particulate sustained, modulated drug delivery system: a review, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5 (1) (2010) 241-248.
- [55] A.S. Aldana, E.R.Sandoval, A.A. Aponte, Encapsulación de aditivos para la industria de alimentos, *The Ingeniería y competitividad*, 5(2) (2004) 73-83.
- [56] A.R. Juárez-Roldan, M.T. Jiménez-Munguía, Condiciones gastrointestinales modelo utilizadas para evaluar probióticos encapsulados, *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, 7 (2) (2013) 15-24.
- [57] J. Dziezak, Microencapsulation and encapsulated ingredients, *Food Technology*, 4 (1988) 131-148.

- [58] C. Pérez-Alonso, J.G. Báez-González, C.I. Beristain, M. Vernon-Carter, M.G. Vizcarra-Mendoza, 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 (2) (2003) 197-20.
- [59] A.B. Molina, J.M. Flórez-Castillo, Biopolímeros como sistemas de bioencapsulación, (2020) 1-8.
- [60] Y. Premijit, S. Pandhi, A. Kumar, D.C. Rai, R.K. Duary, D.K. Mahato, Current trends in flavor encapsulation: A comprehensive review of emerging encapsulation techniques, flavour release and mathematical modelling, *Food Research International*, 151 (2022) 110879.
- [61] M. Anria, A. González, R. Quintero, Modelado de la isoterma de adsorción de zanahorias deshidratadas, *Revista de ID Tecnológico*, 15 (1) (2019) 17-23.
- [62] S. Arslan-Tontul, Moisture sorption isotherm and thermodynamic analysis of quinoa grains, *Journal of Heat and Mass Transfer*, 57 (3) (2020) 543-550.
- [63] C. Pérez-Alonso, et al., Moisture sorption properties and storage stability conditions of a nutraceutical system microencapsulated by spray drying, *Revista mexicana de ingeniería química*, 14 (3) (2015) 601-613.
- [64] B.D.R. Prasantha, Prediction of Moisture Adsorption Characteristics of Dehydrated Fruits Using the GAB Isotherm Model, *Annals of Agricultural & Crop Sciences*, 3(1) (2018) 1-4.
- [65] D.P. Rosa, R.R. Evangelista, A.L.B. Manchado, M.A.R. Sanches, J. Telis-Romero, Water sorption properties of papaya seeds (*Carica papaya* L.) formosa variety: An assessment under storage and drying conditions, *LWT Food Science and Technology*, 138 (2021) 110458.
- [66] E. Alpizar-Reyes, H. Carrillo-Navas, R. Romero-Romero, V. Varela-Guerrero, J. Alvarez-Ramirez, C. Pérez-Alonso, Thermodynamic sorption properties and glass transition temperature of tamarind seed mucilage (*Tamarindus indica* L.), *Food and bioproducts processing*, 101 (2017) 166-176.
- [67] C.G. Sonwane, S.K. Bhatia, Analysis of Criticality and Isotherm Reversibility in Regular Mesoporous Materials, *Journal Langmuir*, 15(16) (1999) 5347-5354.
- [68] G. Velazquez, A. Guadarrama-Lezama, A.Y. Viveros-Contreras, D. Diaz-Bandera, J. Castaño, Thermodynamic of moisture vapor sorption and mechanical properties of methylcellulose and ethylcellulose based lms to predict its stability, *ResearchSquare*, (2022) 1-23.
- [69] C. Pérez-Alonso, C.I. Beristain, C. Lobato-Calleros, M.E. Rodríguez-Huezo, E.J. Vernon-Carter, Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers, *Journal of Food Engineering*, 77(4) (2006) 753-760.
- [70] T.P. Labuza, A. Kaanane, J.Y. Chen, Effect of Temperature on the Moisture Sorption Isotherms and Water Activity Shift of Two Dehydrated Foods, *Journal of Food Science*, 50(2) (1985) 385-392.

- [71] M. Ramírez-Miranda, M.T. Cruz y Victoria, M.G. Vizcarra-Mendoza, I. Anaya-Sosa, Determinación de las isothermas de sorción y las propiedades termodinámicas, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13 (1) (2014) 165-178.
- [72] D. Choque-Quispe, et.al., Evaluación de las isothermas de sorción de granos y harina de kiwicha, *Journal Ion*, 31(2) (2018) 67-81.
- [73] A. Nascimento, M.E. Cavalcanti-Mata, M.E. Martins-Duarte, M. Pasquali, H.M. Lisboa, Construction of a design space for goat milk powder production using moisture sorption isotherms, *Journal Food Process Engineering* 42(6) (2019) 1-11.
- [74] E.J. Quirijns, A.J. Van Boxtel, W.K. Van Loon, G. Van Straten, Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(11) (2005) 1805–1814.
- [75] C. Van den Berg, Vapour sorption equilibria and other water-starch interactions: A physico-chemical approach, *Wageningen: Van den Berg*, 1981.
- [76] K. Soares-Silva et al., Sorption isotherms and thermodynamic properties of wheat malt under storage conditions, *Journal of Food Process Engineering*, 44(9) (2021) 1-12.
- [77] G. Castellan, Physical Chemistry, Addison-Wesley, 1983.
- [78] F.B. Cortés, A. Betancurt, B. Rojana, V. López, E. Arenas, Evaluación de las propiedades termodinámicas de sorción de la uchuva (*Physalis peruviana* L.), *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1) (2012) 32-41.
- [79] C.I. Beristain, E. Azura, H.S. Garcia E.J. Vernon-Carter, Kinetic model for water/oil absorption of mesquite gum (*Prosopis juliflora*) and gum arabic (*Acacia senegal*), *International Journal of Food Science and Technology*, 31(5) (1996) 379-386.
- [80] F. Dannenberg, H.G. Kessler, Reaction kinetics of the denaturation of whey proteins in Milk.,» *Journal of Food Science*, 53 (1) (1998) 258-263.
- [81] S.K Velázquez-Gutiérrez, A.C. Figueira, M.E. Rodríguez-Huezo, A. Román-Guerrero, H. Carrillo-Navas, C. Pérez-Alonso, Sorption isotherms, thermodynamic properties and glass transition temperature of mucilage extracted from chia seeds, *Journal Carbohydrate Polymers*, 121 (2015) 411-419.
- [82] S.K. Velázquez-Gutiérrez, E. Alpizar-Reyes, A.Y. Guadarrama-Lezama, J.G. Báez-González, J. Alvarez-Ramírez, C. Pérez-Alonso, Influence of the wall material on the moisture sorption properties and conditions of stability of sesame oil hydrogel beads by ionic gelation, *Journal LWT - Food Science and Technology*, 140 (2021) 1-11.