



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**



**“ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE MICROCÁPSULAS DE JUGO
DE MARACUYÁ (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) OBTENIDAS
MEDIANTE SECADO POR ASPERSIÓN PARA ESTABLECER
CONDICIONES DE ESTABILIDAD DURANTE SU
ALMACENAMIENTO”**

TESIS

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

DANIEL ANTONIO ESCOBAR ESQUIVEL

Director:

DR. CÉSAR PÉREZ ALONSO

Toluca, México, Septiembre 2016

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
1. ANTECEDENTES	12
1.1. MARACUYÁ	12
1.2. MATERIALES DE PARED	17
1.3. MICROENCAPSULACIÓN	20
1.3.1. Secado por aspersión	21
1.3.2. Extrusión	25
1.3.3. Polimerización interfacial	26
1.3.4. Incompatibilidad polimérica	27
1.3.5. Coacervación	27
1.3.6. Atrapamiento en liposomas	28
1.4. ESTABILIDAD EN SISTEMAS MICROENCAPSULANTES	28
1.4.1. Actividad de agua	30
1.4.2. Isotermas de adsorción	31
1.4.3. Propiedades termodinámicas	35
1.5. JUSTIFICACIÓN	39
1.6. HIPÓTESIS	40
1.7. OBJETIVOS	41
1.7.1. Objetivo general	41
1.7.2. Objetivos particulares	41
2. MATERIALES Y METODOS	42
2.1. MATERIAS PRIMAS	42
2.1.1. Biopolímeros como agentes encapsulantes	42
2.2. EXTRACCIÓN DEL JUGO NATURAL DE MARACUYÁ	43
2.2.1. Propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá	43
2.3. OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS MEDIANTE SECADO POR ASPERSIÓN	44
2.4. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y DE CALIDAD DE LAS MICROCÁPSULAS Y DE LOS MICROENCAPSULADOS RECONSTITUIDOS	45
2.4.1. Contenido de humedad en las microcápsulas	45
2.4.2. Actividad de agua	45
2.4.3. Diámetro volumétrico promedio de las microcápsulas	46

2.4.4. Higroscopicidad	46
2.4.5. Dispersabilidad	46
2.4.6. Tiempos de redispersión de las microcápsulas	46
2.4.7. Retención de vitamina C en las microcápsulas reconstituidas	47
2.4.8. Cambio de color total del jugo natural en las microcápsulas reconstituidas.....	47
2.5. CONDICIONES DE ESTABILIDAD MÁXIMA DE LAS MICROCÁPSULAS.....	47
2.5.1. Isotermas de Adsorción de agua en las microcápsulas	47
2.5.2. Propiedades Termodinámicas de las microcápsulas	49
2.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	50
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	51
3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL JUGO NATURAL DE MARACUYÁ	51
3.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ.....	52
3.3. PROPIEDADES DE CALIDAD DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ	52
3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ	53
3.5. CALOR ISOSTÉRICO (ENTALPÍA DIFERENCIAL) DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ.....	55
3.6. ENTROPÍA INTEGRAL DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ	56
3.7. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ RECONSTITUIDAS A 25°C	58
4. CONCLUSIONES	60
5. REFERENCIAS.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Frutos de maracuyá amarillo.	12
Figura 1.2	Estructura de los aceites volátiles.	14
Figura 1.3	Planta trepadora de maracuyá.	14
Figura 1.4	Clasificación de Brunauer de las isotermas de adsorción (Contenido de humedad vs actividad de agua).	35
Figura 2.1	Secador por aspersión Nichols/Niro.	45
Figura 3.1	Calor isostérico de adsorción del agua en las microcápsulas.	55
Figura 3.2	Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25 °C.	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Composición porcentual del fruto del maracuyá.	13
Tabla 1.2	Composición del jugo natural de maracuyá.	15
Tabla 1.3	Producción de maracuyá en México (Toneladas) por año agrícola.	16
Tabla 1.4	Superficie cosechada (Ha) en producción de maracuyá por año agrícola.	16
Tabla 1.5	Valor de la producción de maracuyá (miles de pesos) por año agrícola.	17
Tabla 1.6	Modelos de isotermas de adsorción.	33
Tabla 3.1	Propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá.	51
Tabla 3.2	Propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.	52
Tabla 3.3	Propiedades de calidad de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.	53
Tabla 3.4	Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.	54
Tabla 3.5	Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.	58
Tabla 3.6	Propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá reconstituidas a 25 °C.	59

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue microencapsular jugo natural de maracuyá, el cual preservará sus propiedades funcionales mediante secado por aspersión, partiendo de frutos de maracuyá recolectados de una plantación localizada en la ciudad de Poza Rica, Veracruz, México.

Los frutos de maracuyá se lavaron y cortaron por la mitad, eliminando su cáscara y conservando la pulpa del fruto, la cual fue tratada mediante un proceso enzimático para obtener el jugo natural de maracuyá. El jugo natural de maracuyá fue analizado determinando sus propiedades fisicoquímicas, presentando un valor bajo de pH (3.8), lo cual inhibe el crecimiento microbiano. Los sólidos totales solubles fueron de 14 °Brix. El contenido de vitamina C es un indicador de calidad del jugo, y en el proceso de secado por aspersión, la vitamina C juega un papel importante en la evaluación del grado de protección del jugo por los agentes encapsulantes. El jugo tiene un color amarillo brillante, cabe destacar que los parámetros de color son una característica importante que refleja la calidad sensorial de las microcápsulas producidas (jugo en polvo) en el proceso de secado por aspersión.

Se formularon dos tipos de soluciones biopoliméricas empleando como agentes encapsulantes mezclas ternarias: Goma Arábica-goma de mezquite-maltodextrina (GA17%-GM66%-MD17% p/p y GA17%-GM17%-MD66% p/p) con el jugo natural de maracuyá para conformar soluciones acuosas al 30% de sólidos totales.

Las microcápsulas obtenidas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$ fueron recolectadas y colocadas en bolsas de plástico selladas y cubiertas con aluminio para evitar la luz; posteriormente se determinaron experimentalmente isoterms de adsorción de humedad en las microcápsulas a 25, 35 y 40 °C empleando un método termogravimétrico de equilibrio de celdas. El proceso de adsorción se modeló con la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), que es un modelo con tres parámetros los cuales tienen significado físico. Se ha sugerido como el modelo más versátil para explicar el proceso de adsorción en los alimentos. El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio (E) fue menor del 5%. Los valores de los

parámetros de la ecuación de GAB (M_0 , C , K) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software Polymath versión 5.1.

Se determinaron las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales de las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$ (entalpía y entropía) a 25, 35 y 40 °C; y las condiciones de actividad de agua (a_w)-temperatura en el punto de mínima entropía integral fue considerado como el punto óptimo donde las microcápsulas pueden prolongar su vida de anaquel y retardar reacciones deteriorativas. Las condiciones de estabilidad máxima de las microcápsulas se obtuvieron a una a_w de 0.447, un contenido de humedad de 14.68 kg H₂O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C para $M_{GA17-GM66-MD17}$, y para el caso de las microcápsulas $M_{GA17-GM17-MD66}$, estas se deben almacenar a una a_w de 0.383, un contenido de humedad de 15.58 kg H₂O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C donde el porcentaje de retención de vitamina C del jugo encapsulado fue mayor al 55%.

INTRODUCCIÓN

El maracuyá se utiliza en la alimentación humana de dos formas: consumo directo del fruto y en jugo. El jugo natural, tiene un color amarillo-oro, acidez neta, sabor y aroma característicos.

Dentro de la composición del jugo se destaca el bajo contenido proteico, mientras que el contenido de vitamina A y ácido ascórbico (vitamina C) es relativamente alto. El jugo natural de maracuyá debe su color característico a la presencia de una mezcla compleja de pigmentos carotenoides, en la que predomina el beta caroteno. Sin embargo, estos componentes, principalmente las vitaminas son susceptibles a degradarse a factores ambientales (humedad, luz, oxígeno, ácido), por lo que es necesario proteger y prolongar la vida de anaquel del jugo, una manera de lograrlo es mediante la técnica de microencapsulación.

La selección del método de encapsulación está en función del tamaño de partícula requerida y las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y la sustancia a encapsular, las aplicaciones para el material, de los mecanismos de liberación y costos. La microencapsulación mediante secado por aspersion proporciona una ventaja tecnológica y económica, al permitir la obtención de productos estables, funcionales mínimamente procesados y de menor costo que por otras técnicas de encapsulación, permitiendo hacer uso eficiente de la capacidad instalada existente en el país.

El uso más generalizado del maracuyá es el industrial para la obtención de su jugo, la pulpa de la fruta sirve de base para preparar néctares, mermeladas, refrescos, jarabes, concentrados, nieves, paletas, yogurts, dulces cristalizados, vinos, cremas, saborizantes de pasteles, dulces y ensaladas. Para que el desarrollo de un producto sea viable y aplicado, no es tan solo obtener un producto funcional, sino entender los mecanismos fisicoquímicos de su funcionalidad. En este trabajo se explica la importancia y función de las mezclas de biopolímeros en la preparación de microcápsulas de jugo de maracuyá obtenidas mediante secado por aspersion.

El secado por aspersión es la técnica más utilizada en microencapsulación en la industria alimentaria, y suele aplicarse en la preparación de ingredientes secos y en la estabilización de alimentos y sabores.

Durante el almacenamiento y procesamiento de alimentos existen cambios físicos, químicos y microbiológicos, particularmente influenciados por el contenido de humedad, la actividad de agua (a_w) y la temperatura durante su almacenamiento. Las isothermas de adsorción son herramientas termodinámicas útiles para determinar las interacciones del agua y las sustancias alimenticias, y proveen de información valiosa para asegurar las operaciones de procesamiento tales como el secado, mezclado y almacenamiento. Estos valores pueden ser utilizados para seleccionar las condiciones de almacenamiento más apropiadas y los sistemas de empaque que optimicen o maximicen la retención del aroma, sabor, color, textura, nutrimentos y estabilidad biológica.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1. MARACUYÁ

Las parchas, parchitas o granadillas pertenecen al orden *Parietales*, familia *Passifloraceae* y al género *Passiflora* que tiene alrededor de 530 especies tropicales y subtropicales. Más de 150 de estas especies son originarias de Brasil y más de 60 de estas producen frutos que pueden ser aprovechados como alimentos y en la preparación de dulces, licores o refrescos (Avilán & Leal, 1984; Malavolta, 1994; Piza Jr., 1966).

Las especies del género *Passiflora* habitan parte de América, Asia y Australia y entre ellas se destacan por su valor comercial las siguientes: **parchita maracuyá** (*Passiflora edulis*), parcha andina (*P. ligularis*), parcha granadina o bedea (*P. quadrangularis*) y curuba (*P. molligiona*). Las especies más cultivadas son *Passiflora edulis f. flavicarpa* y *Passiflora edulis f. purpurea*. La primera tiene frutos de color amarillo (Figura 1.1) mientras que la segunda morados (Malavolta, 1994).

Sáenz, Castro & González (1991) mencionan que el cultivo de maracuyá amarillo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) se ha extendido considerablemente en Costa Rica con fines industriales, sobre todo en la zona norte del país. Sin embargo, existen posibilidades de colocar parte de la producción como fruto fresco en mercados de Norteamérica y Europa, por lo que se hace necesario prolongar su vida útil como fruto entero.



Figura 1.1. Frutos de maracuyá amarillo.

En México se reporta la existencia de 69 especies del género *Passiflora*; en Colombia, 135; en Brasil, 114; en Ecuador, 76 y en Perú, 73 (Albert de Escobar, 1991); mostrando ello el rango de adaptación de dicho género a las condiciones ambientales presentes en México (Schwentesiuss & Gómez, 1997).

De acuerdo con Malavolta (1994) el término “maracuyá” se origina del vocablo indígena “mara-cuyá” que quiere decir alimento (mara) servido en vaso (cuia) en referencia al recipiente hecho con la cascara del fruto después de sacar la pulpa. En francés se denomina “passiflore comestible” o “granadille”, en italiano “granadiglia”, en alemán “passionfrucht” o “maracujá” y en inglés “passionfruit” o “granadilla”. Existen crónicas españolas del siglo XVI en las que se menciona al maracuyá como una de las especies propias de las selvas americanas; de fruto distinguido por su olor, sabor y su flor, además de que servía de adorno a los indígenas en el Perú y era ofrecido como manjar de “sorbo” a los visitantes (Olaya, 1992; Schwentesius & Gómez, 1997).

El maracuyá se utiliza en la alimentación humana de dos formas: consumo directo del fruto y en jugo. La Tabla 1.1 presenta la composición porcentual del fruto del maracuyá. El jugo, que puede llegar a ser 41% del fruto, tiene un color amarillo-oro, acidez neta, sabor y aroma característicos. El color se desarrolla por la presencia de carotenoides de coloración amarillo intensa y el aroma por una mezcla de 18 aceites volátiles siendo los de mayor proporción hexilcaproato (también conocido como hexil-hexanoato), hexil-butarato, etilcaproato (también conocido como etil-hexanoato) y etil-butarato (Malavolta, 1994) (ver Figura 1.2).

Tabla 1.1. Composición porcentual del fruto del maracuyá.

PARTE DEL FRUTO	MARACUYÁ AMARILLO	MARACUYÁ MORADO
Cáscara	61.9	49.6
Pulpa (1)	38.1	50.4
Residuo	7.2	13.6
Jugo	30.9	36.8
(1) Residuo + Jugo. Fuente: (Piza Jr., 1966).		

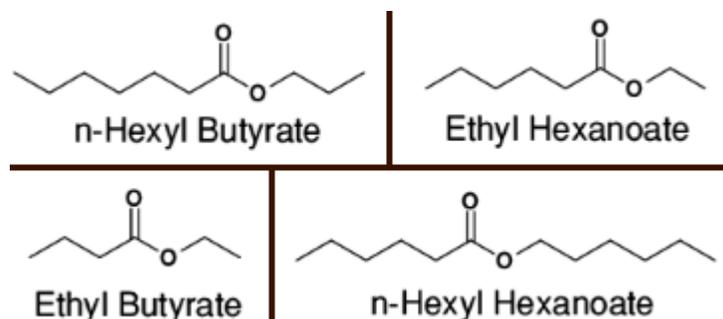


Figura 1.2. Estructura de los aceites volátiles.

Entre los productos naturales que tienen un potencial para ser tomados en cuenta en la industria de los saborizantes se encuentra el fruto de maracuyá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*).



Figura 1.3. Planta trepadora de maracuyá

Los frutos de maracuyá son carnosos, jugosos y aromáticos con un sabor similar a la piña y la guayaba; con piel amarilla o violáceo, y naranja dependiendo de su madurez y variedad (Figura 1.3). La utilización del fruto para la producción de jugo genera gran cantidad de residuos (cáscara + semilla) ricos en aceite (semilla), pectina y material mineral (cáscara). Se puede extraer la pectina para emplearla en la elaboración de jaleas y se pueden utilizar las semillas en alimentación animal aprovechando el alto contenido de aceite, carbohidratos y proteínas (Durigan & Yamanaka, 1987; Malavolta, 1994). El aceite de coloración amarilla, sabor y aroma agradables se compara con el aceite de algodón por su valor nutritivo y digestibilidad (Malavolta, 1994).

La composición del jugo se presenta en la Tabla 1.2. Destaca el bajo contenido proteico, mientras que el contenido de vitamina A y ácido ascórbico (vitamina C) es relativamente alto. El jugo de maracuyá es de color amarillo-anaranjado debido a la presencia de una mezcla compleja de pigmentos carotenoides, en la que predomina el beta caroteno (Schwentesiuss & Gómez, 1997).

Tabla 1.2. Composición del jugo natural de maracuyá.

COMPONENTE (1)	VARIEDAD AMARILLA	VARIEDAD MORADA
Calorías (cal)	53	51
Proteína (g)	0.67	0.39
Grasa (g)	0.05	0.05
Carbohidratos (g)	13.72	13.60
Fibra (g)	0.17	0.04
Calcio (mg)	3.80	3.60
Fósforo (mg)	24.60	12.50
Hierro (mg)	0.36	0.24
Vitamina A (mg)	2410	717
Ácido ascórbico (mg)	20.00	29.80
Niacina (mg)	2.24	1.46
(1) Contenido en 100 ml		

Fuente: (Manica, 1981; Schwentesius & Gómez, 1997).

Sin embargo, estos componentes, principalmente las vitaminas son susceptibles a degradarse a factores ambientales (humedad, luz, oxígeno, ácido), por lo que es necesario proteger y prolongar la vida de anaquel del jugo, una manera de lograrlo es mediante la técnica de microencapsulación.

El uso más generalizado del maracuyá es el industrial para la obtención de su jugo, tanto simple o natural como el concentrado; pero a la vez este producto y la pulpa de la fruta sirven de base para preparar néctares, mermeladas, refrescos, jarabes, concentrados, nieves, paletas, yogurts, dulces cristalizados, vinos, cremas, saborizantes de pasteles, dulces y

ensaladas; además, es muy usual la mezcla con otros jugos, como los de cítricos, piña, guayaba, entre otras frutas, para con ello obtener jugos tropicales, aprovechando las características de olor y sabor penetrantes del maracuyá; también es frecuente encontrarlo formando parte de jugos de multivitaminas y cocteles exóticos (Schwentenius & Gómez, 1997).

Los datos estadísticos revelan que el cultivo de maracuyá se produce bajo el régimen de riego-temporal, en su mayor proporción temporal, encontrándose que el Estado de México no forma parte de la producción nacional (ver Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Producción de maracuyá en México (Toneladas) por año agrícola.

ESTADOS	2010	2011	2012
Nacional	499.26	580.11	469.10
Veracruz	342.86	424.00	317.50
Guerrero	70.80	53.13	49.70
Morelos	0.00	11.98	12.40
Nayarit	63.20	63.00	60.10
Jalisco	22.40	28.00	29.40

Fuente: Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Anuario Estadístico de la Producción Agrícola

El estado de Veracruz es el primer lugar a nivel nacional en producción de maracuyá, así como también ocupa el primer lugar en superficie cosechada del mismo cultivo, tal información permite destacar la importancia del cultivo de maracuyá para el estado de Veracruz (ver Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Superficie cosechada (Ha) en producción de maracuyá por año agrícola.

ESTADOS	2010	2011	2012
Nacional	499.26	580.11	469.10
Veracruz	342.86	424.00	317.50
Guerrero	70.80	53.13	49.70

Morelos	0.00	11.98	12.40
Nayarit	63.20	63.00	60.10
Jalisco	22.40	28.00	29.40

Fuente: Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Anuario Estadístico de la Producción Agrícola

Para el año 2012 a nivel nacional se produjeron 469.10 Toneladas de maracuyá, de las cuales el estado de Veracruz aportó 317.50 Toneladas (aproximadamente el 68% de la producción nacional), esto muestra el impacto de la producción veracruzana, comparada con el resto nacional.

Situación semejante ocurre al observar el valor de la producción de maracuyá en México (ver Tabla 1.5); para el año 2012 fue aproximadamente de 2,22 millones de pesos; de los cuales 1,67 millones de pesos (75% del valor de producción nacional) fueron recaudados por el estado de Veracruz.

Tabla 1.5. Valor de la producción de maracuyá (miles de pesos) por año agrícola.

ESTADOS	2010	2011	2012
Nacional	1554.07	3038.65	2220.59
Veracruz	1066.07	2526.00	1674.70
Guerrero	177.00	136.98	119.28
Morelos	0.00	27.37	95.38
Nayarit	243.80	272.70	237.15
Jalisco	67.20	75.60	94.08

Fuente: Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Anuario Estadístico de la Producción Agrícola

1.2. MATERIALES DE PARED

Las microcápsulas poseen una estructura compuesta por dos elementos, la porción activa a la cual se le denomina núcleo y un material encapsulante que envuelve al primero

denominado coraza o agente encapsulante, la cual puede variar en su espesor o en el número de capas, el material utilizado para la constitución de la coraza puede ser de origen natural o sintético (Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006). El tamaño de la microcápsula formada puede variar desde unos pocos milímetros a menos de 1 μm (Ré, 2008). Varias propiedades de las microcápsulas pueden ser modificadas para adaptarse a aplicaciones específicas, algunas de estas son la composición, el mecanismo de liberación, el tamaño de partícula, la forma física final y el costo.

Los agentes encapsulantes son llamados también materiales de barrera o de pared que generalmente son biopolímeros, los cuales están constituidos por macromoléculas que pueden contener nutrientes especiales para consumo humano por sus propiedades funcionales, están diseñados para proteger el material activo de factores que pueden provocar su deterioro, para prevenir una interacción prematura entre el material activo y otros ingredientes, para limitar las pérdidas volátiles y también la liberación controlada o sostenida en las condiciones deseadas (Shahidi & Han, 1993).

La funcionalidad de un material de pared, radica en proveer máxima protección al material activo contra condiciones ambientales (calor, luz, humedad), debe permitir la liberación completa del disolvente, material activo o de otros materiales que son usados durante el proceso de encapsulación o durante el secado y finalmente ser agentes económicos de grado alimenticio (Gharsallaoui, Roudant, Voilley & Saurel, 2007).

La eficacia de encapsulación depende en gran parte del agente encapsulante, estos materiales de pared son seleccionados dependiendo de la naturaleza química de los componentes del sabor, del proceso de encapsulación y del uso de las microcápsulas. Las microcápsulas de jugo natural de maracuyá se usan para consumo, de ahí que como requisito fundamental es que el material de pared sea comestible, no tóxico y libre de olores fuertes.

El criterio fundamental para la selección de un buen material de pared, es su capacidad para retener al material del núcleo dentro de su estructura durante el proceso y almacenamiento (Beltrán, Pérez-Lopez, López-Nicolas & Carbonell-Barrachina, 2008). La estructura de la película adsorbida alrededor del material encapsulado, determinará en gran medida la

protección que se brindará durante el proceso de secado y durante su posterior almacenamiento. Tradicionalmente existe una amplia variedad de materiales de pared que pueden ser usados para encapsular ingredientes alimentarios con la formación de microcápsulas por secado por aspersión (Gharsallaoui, Roudant, Voilley & Saurel, 2007), por ejemplo:

- ♣ **Carbohidratos:** Almidón y derivados, maltodextrinas, jarabes de maíz, ciclodextrinas, carboximetilcelulosa y derivados.
- ♣ **Lípidos:** Ceras, parafinas, grasas, monoglicéridos, diglicéridos, aceites, cera de abejas.
- ♣ **Proteínas:** Gelatina, proteína de soya, caseinatos, suero de leche, zeína
- ♣ **Gomas:** Arábica, mezquite, alginato de sodio.
- ♣ **Celulosa:** Carboximetil celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, nitrocelulosa, acetilcelulosa.

Tomando en cuenta la clasificación anterior, se destacan las siguientes características por grupo:

Carbohidratos: Ofrecen grandes ventajas, puesto que poseen baja viscosidad a altos contenidos de sólidos, son suaves en sabor. Tienen un excelente poder de encapsulamiento y tienen la ventaja de que son económicos, dentro de los cuales se encuentra el almidón y sus derivados, maltodextrinas, jarabes de maíz, ciclodextrinas y derivados (Jafari, Assadpoor & Yinghe, 2008).

Proteínas: Las moléculas de las proteínas se adsorben en la superficie de las gotas de aceite presentes en la emulsión, formando una capa protectora alrededor de ellas, reduciendo la tensión superficial. Poseen propiedades estabilizantes, ya que tienen gran solubilidad y habilidad de interactuar con el agua, tienen la habilidad de generar interacciones de

repulsión entre las gotas de aceite y formar una membrana interfacial resistente, la cual juega un papel importante en la estabilidad de la emulsión impidiendo la floculación y la coalescencia. Cabe señalar que los principales problemas con el uso de proteínas es que dependen de otros factores tales como pH, fuerza iónica y temperatura (Mc Clements, 2004).

Gomas: Entre los materiales de pared, la goma Arábica (exudado del árbol Acacia Senegal) ha sido el ingrediente más popular y común para el secado por aspersion de aceites y sabores, ya que cuenta con propiedades emulsificantes que permiten una excelente retención de compuestos volátiles (Fang, Shima & Adachi, 2005).

La aplicación de la técnica de microencapsulación mediante el secado por aspersion ha incrementado en los últimos años. Actualmente, esta técnica se utiliza en la industria alimenticia para encapsular saborizantes, lípidos y oleorresinas (Gharsallaoui, Roudant, Voilley & Saurel, 2007). Recientemente, saborizantes de orégano y mejorana han sido encapsulados con éxito mediante secado por aspersion con materiales de pared elaborados a base de leche desnatada en polvo y concentrado de proteína de suero de leche (Baranauskiené, Venskutonis, Dewettinck & Verhé, 2006); una mezcla de caseinato de sodio con carbohidratos se utilizó para encapsular el aceite de soya (Hogan, McNamee, ÓRiordan & ÓSullivan, 2001); el jugo de maracuyá se ha encapsulado empleando combinaciones de goma arábica, goma de mezquite y maltodextrina (Carrillo-Navas, González-Rodea, Cruz-Olivares, Barrera-Pichardo, Román-Guerrero & Perez-Alonso, 2011); sandía se ha encapsulado usando maltodextrina a diferentes concentraciones (3% y 5%) en masa (Quek, Chok & Swedlund, 2007); el aceite de linaza se ha encapsulado empleando goma arábica como material de la pared o agente encapsulante (Tonon, Grosso & Míriam, 2011).

1.3. MICROENCAPSULACIÓN

La microencapsulación puede ser definida como el revestimiento de pequeñas partículas de líquidos, sólidos o gases con una delgada capa protectora de material de barrera o pared, la

cual inhibe la volatilización de compuestos aromáticos y protege al material encapsulado contra condiciones ambientales adversas, como lo son los efectos de la luz, humedad, oxígeno y el deterioro químico, contribuyendo a incrementar la vida de anaquel del producto y promoviendo la liberación controlada del encapsulado (Shahidi & Han, 1993).

Las principales razones para el uso de la microencapsulación son: brindar protección al producto del ambiente que lo rodea (temperatura, humedad, radiación ultravioleta y de productos peligrosos o tóxicos), disminuir la evaporación y el control de la velocidad de emisión del material del núcleo bajo condiciones deseadas, recubrir las propiedades deseadas del componente activo (ocultar olor o sabor y propiedades químicas tales como pH o actividad catalítica). Existen varios métodos de encapsulación, los cuales se pueden dividir en tres grupos (Gharsallaoui, Roudant, Voilley & Saurel, 2007).

- a) *Procesos físicos*: Secado por aspersión, extrusión, cristalización.
- b) *Procesos químicos*: Polimerización interfacial, inclusión molecular, incompatibilidad polimérica.
- c) *Procesos fisicoquímicos*: Coacervación simple o compleja (separación de la fase acuosa), evaporación de solvente en la emulsión (separación de la fase orgánica), solidificación de la emulsión, atrapamiento en liposomas.

La selección del método de encapsulación está en función del tamaño de partícula requerida y las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y la sustancia a encapsular, las aplicaciones para el material, de los mecanismos de liberación y costos (Ré, 2008).

1.3.1. Secado por aspersión

El término secado se refiere a la eliminación de humedad en una sustancia. El secado por aspersión es la técnica más utilizada en microencapsulación en la industria alimentaria y suele aplicarse en la preparación de ingredientes secos y la estabilización de alimentos y sabores.

Es un proceso económico y flexible, adaptable a diversos equipos ofreciendo partículas de buena calidad. Los costos de producción asociados a esta técnica son más bajos que aquellos asociados a otras técnicas. Una de las limitaciones del secado por aspersión es el número limitado de materiales encapsulantes con características deseables para la aplicación de esta técnica (Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006; Ré, 2008).

Al disminuir el contenido de agua, el secado por aspersión se utiliza para garantizar la estabilidad microbiológica de los productos, evitar la degradación biológica, reducir gastos de almacenamiento y transporte, y obtener un producto con características específicas, como la solubilidad instantánea (Gharsallaoui, Roudant, Voilley & Saurel, 2007).

El secado por aspersión es una operación de proceso continuo que involucra diferentes etapas: atomización, mezclado de rocío y aire, evaporación y separación de productos (Reineccius, 2004), es la transformación de un fluido (solución, dispersión o pasta) en un material sólido, atomizándolo en forma de gotas minúsculas en un medio de secado caliente, dando como producto un polvo o pequeñas esferas. La distribución del tamaño de partícula obtenido por este método en general es menor a 100 μm , lo cual depende de las condiciones del proceso (Rodríguez-Huezo, Pedroza-Islas, Prado-Barragán, Beristain & Vernon-Carter, 2004).

→ *Atomización*

La atomización de líquidos en pequeñas gotas puede llevarse a cabo por la presión o energía centrífuga. Actualmente se utilizan atomizadores neumáticos, discos giratorios, boquillas de presión, boquillas de fluido y boquillas sónicas. El objetivo de esta etapa es la creación de un máximo intercambio de calor entre la superficie líquida y el aire seco con el fin de optimizar el calor y la transferencia de masa.

La elección de la configuración del atomizador depende de la naturaleza, la viscosidad y las características deseadas del producto seco. Cuanto mayor sea la energía proporcionada, más finas serán las gotas formadas. Sin embargo, el tamaño de las partículas aumenta cuando la viscosidad y la tensión superficial inicial del líquido son altas.

→ *Líquido en contacto con corriente caliente*

Este contacto tiene lugar durante la atomización y con esto inicia la etapa de secado. Se distinguen dos tipos de contacto: co-corriente (flujo en paralelo) y contracorriente.

En el proceso co-corriente el líquido se atomiza en la misma dirección que el flujo de aire a través del aparato, la temperatura de entrada del aire caliente es normalmente de 150-220°C, por lo que la evaporación sucede de forma instantánea, mientras que la temperatura de salida del producto se encuentra entre 50-80 °C, lo que limita la degradación térmica.

El proceso en contracorriente consiste en alimentar en direcciones opuestas el líquido pulverizado y la corriente de gas caliente, por lo que el producto seco se expone a altas temperaturas, lo que limita su aplicación en productos termo-sensibles. Sin embargo, entre sus principales ventajas se encuentra la reducción en términos de consumo de energía.

→ *Evaporación de agua*

La transferencia de calor se lleva a cabo del aire a las gotas de líquido esto como resultado de la diferencia de temperatura, la transferencia de agua se lleva a cabo en dirección opuesta debido a la diferencia de presión de vapor (Gutiérrez, Osorio, Jiménez & Pyle, 1998).

Se identifican 3 etapas principales:

- I. Contacto del gas con el líquido, la transferencia de calor eleva la temperatura de las gotas hasta un valor constante.
- II. La velocidad de difusión de agua de la gota, es generalmente constante e igual a la tasa de evaporación superficial.
- III. Por último, cuando el contenido de agua alcanza un valor crítico, una costra seca se forma en la superficie de la gota, y la velocidad de secado disminuye rápidamente con la progresión del secado y se vuelve dependiente de la tasa de difusión de agua a través de la corteza.

Estas tres etapas tienen duraciones diferentes en función de la naturaleza del producto y de la temperatura de entrada del aire. De hecho si la temperatura del aire es elevada, se forma rápidamente la corteza seca alrededor de la gota debido a que la tasa de evaporación de agua es alta.

→ *Separación Producto seco-Aire húmedo*

Esta separación se lleva a cabo por medio de un ciclón, el cual está situado al final de la cámara de aspersión, las partículas más densas se recuperan al final de la cámara de secado, mientras que las más finas pasan por el ciclón para ser separadas del aire húmedo.

Los principales factores que deben ser optimizados en el secado por aspersión son la temperatura de la alimentación, la temperatura de entrada y salida del aire del mismo. Cuando la temperatura de alimentación es alta, la viscosidad y el tamaño de la gota disminuyen, pero las altas temperaturas pueden causar la degradación o la volatilización de algunos componentes sensibles al calor.

Se ha referido que la temperatura en el proceso de secado está relacionada con las características morfológicas, de funcionalidad de los productos (Fang, Rogers, Selomulya & Dong, 2012), así como las propiedades higroscópicas (Tonon, Freitas & Hubinger, 2011). La temperatura de entrada del aire se determina generalmente por dos factores: que la temperatura utilizada no dañe el producto o su funcionamiento y el costo comparativo de fuentes de calor.

El secado por aspersión ofrece la ventaja de un secado extremadamente rápido para los productos sensibles al calor, un tamaño y densidad de la partícula de producto que son controlables dentro ciertos límites y costos relativamente bajos de operación (Treybal, 1981).

En general, las microcápsulas producidas por secado por aspersión son del tipo matriz. Al contenido interior se le denomina núcleo, fase interna, relleno o agente activo; a la capa exterior, se le llama material portador, coraza, capa, red, matriz o agente encapsulante, la

cual puede variar en su espesor o en el número de capas y generalmente no reacciona con el material a encapsular (Ré, 2008).

Existen dos tipos de microcápsulas de acuerdo a las arquitecturas principales, basadas en la forma del núcleo activo (partículas sólidas, gotas de líquidos) la cual está distribuida dentro del sistema:

- a. Aquellas en las cuales el núcleo está concentrado ampliamente cerca del centro, rodeado por una película definida y continua del material de revestimiento.
- b. Aquellos en los cuales, el núcleo está uniformemente dispersado a través de la matriz.

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

1.3.2. Extrusión

La encapsulación a través de la extrusión se utiliza para sabores volátiles e inestables. La principal ventaja de este proceso es la vida útil muy larga dada a los compuestos de sabor normalmente propensos a la oxidación, como los aceites provenientes de cítricos (Gouin, 2004; Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006).

La extrusión tal como se aplica a la encapsulación del sabor, es un método de encapsulación que trabaja a temperaturas menores a 115°C, implica el forzar un material activo en una masa fluida de hidratos de carbono a través de una serie de troqueles que le dan forma a presión en un baño de líquido deshidratante. La presión empleada regularmente es menor a 100 psi (Brazel, 1999). El material de recubrimiento se endurece en contacto con disolventes fríos como el isopropanol, formando una matriz encapsulante para atrapar

el material activo. A continuación, la matriz encapsulante se separa del baño líquido y se seca. El material de recubrimiento puede estar compuesto de más de un ingrediente, tal como sacarosa, maltodextrina, jarabe de glucosa, glicerina y glucosa (Kashappa & Hyun, 2005). La ventaja de este método es que el material activo está completamente rodeado por el material encapsulante y el aceite residual se elimina de la superficie en un baño de alcohol. Esto proporciona una excelente estabilidad frente a la oxidación y por lo tanto prolonga la vida útil. El producto se puede mantener durante 1 o 2 años sin que presente degradación (Kashappa & Hyun, 2005).

Un proceso típico involucra la mezcla de sabores con jarabe de maíz o almidón modificado caliente, extruyendo la mezcla en forma de pellets dentro de un baño con isopropanol. El isopropanol solidifica el jarabe en un sólido amorfo, bañando los sabores. Con este método, la vitamina C y los colorantes pueden tener una vida de almacenamiento superior a dos años, ya que se protegen de la oxidación. Además, la forma sólida de los sabores es más conveniente para su uso. La aplicación de este método en el procesamiento de alimentos incluye bebidas, pasteles, gelatinas o postres (Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006).

1.3.3. Polimerización interfacial

Es un proceso donde se hace polimerizar a un monómero en la interfase de dos sustancias inmiscibles, formando una membrana que dará lugar a la pared de la microcápsula. Se distinguen tres pasos en su preparación (Kondo, 1990; Pedroza, 2002):

- 1) Dispersión de una solución acuosa de un reactante soluble en agua en una fase orgánica (aceite) para producir una emulsión agua en aceite (W/O).
- 2) Formación de una membrana polimérica en la superficie de las gotas de agua iniciada por la adición de un reactante soluble en aceite a la emulsión W/O.
- 3) Separación de las microcápsulas de la fase orgánica y su transferencia en agua para dar una suspensión acuosa.

La separación de las microcápsulas puede hacerse por centrifugación. Este proceso ha sido utilizado para encapsular proteínas, enzimas, anticuerpos y células (Pedroza, 2002; Watheley, 1996).

1.3.4. Incompatibilidad polimérica

En este método se utiliza el fenómeno de separación de fases en una mezcla de dos polímeros químicamente diferentes e incompatibles en un mismo solvente. La incompatibilidad polimérica es el mecanismo que induce la separación de fases. El material a encapsular interaccionará sólo con uno de los dos polímeros el cual se adsorbe en la superficie del material a encapsular formando una película que lo engloba. De manera general este proceso se lleva a cabo en solventes orgánicos y cuando el material a encapsular es sólido (Pedroza, 2002; Thies, 1996).

1.3.5. Coacervación

La Coacervación es un fenómeno que ocurre en soluciones coloidales, a menudo es considerada como el método original de encapsulación (Risch, 1995); consiste en la separación de soluciones de las partículas coloidales, las cuales a continuación se aglomeran en una fase de separación líquida y es llamada coacervado. La coacervación puede ser simple o compleja. La coacervación simple involucra solo un tipo de polímero, mientras que para la coacervación compleja se utilizan dos o más tipos de polímeros (Korus, 2001).

Habitualmente la solución acuosa y el material de pared son agitados y mantenidos a temperatura constante, el cambio de pH o la adición gota a gota de agentes fuertemente hidrofílicos (alcohol, sulfato de sodio u otras sales hidrofílicas) a la solución coloidal provocan la fase de separación. La membrana de la microencapsulación es formada por el polímero (material de pared), la coacervación, en este sistema, se logra por ajuste del pH a un punto tal que las dos moléculas de coloide presenten el mismo número de cargas opuestas, ya que en estas condiciones, forman el mayor número de uniones (King, 1995).

Generalmente el material activo (material a encapsular) usado en la coacervación debe ser compatible con el polímero recipiente o encapsulante y ser insoluble (o escasamente soluble) en el medio de coacervación (Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006).

1.3.6. Atrapamiento en liposomas

Los liposomas son partículas microscópicas hechas de lípidos y agua principalmente. Su mayor aplicación se ha encontrado en la industria farmacéutica como sistemas de liberación de fármacos para el organismo. Son estructuras compuestas de una bicapa de lípidos que engloba un volumen acuoso, es decir, encapsula (King, 1995; Pedroza, 2002).

Se elaboran con moléculas anfifílicas que poseen sitios hidrofóbicos (ácidos grasos, fosfolípidos, etc.) y sitios hidrofílicos (colina, serina, inositol, etc.). Por ejemplo cuando los fosfolípidos como la lecitina se colocan en agua, forman vesículas hechas de varias bicapas concéntricas divididas por compartimentos acuosos. En la fase acuosa se coloca el material a encapsular cuando es hidrofílico o bien se agrega en el solvente orgánico donde se disuelven los fosfolípidos, si es lipofílico (Benita, Martini & Seiller, 1996; Pedroza, 2002).

La técnica de elaboración de referencia emplea un evaporador rotatorio sin embargo existen otras técnicas como la diálisis y el secado por aspersion (Pedroza, 2002; Redziniak & Perrier, 1996).

1.4. ESTABILIDAD EN SISTEMAS MICROENCAPSULANTES

Durante el almacenamiento y procesamiento de alimentos existen cambios físicos, químicos y microbiológicos, los cambios son particularmente influenciados por el contenido de humedad de los alimentos, la actividad de agua (a_w) (Brazel, 1999; King, 1995; Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007) y la temperatura durante el almacenamiento.

La termodinámica se ha empleado con éxito para comprender el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de los alimentos, de las isothermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas, por lo que la estabilidad de

las microcápsulas está fuertemente influenciada por las características de sorción de humedad del producto (Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodriguez-Huezo & Vernon-Carter, 2006).

El agua contenida en la región de monocapa, es mantenida por fuertes enlaces hidrofílicos en sitios polares del alimento, lo que hace que no se encuentre disponible para solvatar reactantes. En la segunda región, el agua se encuentra más débilmente ligada mediante enlaces de hidrógeno dentro de los poros o estructura de la matriz, y su movilidad se incrementa; por lo que la velocidad de reacción (descomposición o degradación) aumenta, ya que el agua actúa como un medio en el cual existe suficiente movilidad de los reactantes, permitiéndoles interactuar.

Otra alternativa para el estudio de la estabilidad de microcápsulas es por medio de su morfología mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), la cual, es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

El análisis por MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos opacos a los electrones, por medio de un haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que translucen las señales que de ella emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en forma de imágenes en un monitor.

El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable, el equipo está capacitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial. Kim & Morr (1996) evaluaron las propiedades microestructurales de las partículas de emulsión del aceite de naranja microencapsulado mediante secado por aspersión por microscopia electrónica de barrido MEB.

Shaikh, Bhosale & Singhal (2004) reportaron la microencapsulación de oleorresina de pimienta negra mediante el secado por aspersión, usando goma arábiga y almidón modificado como materiales de pared, la estabilidad de la microcápsulas se determinó con $t_{1/2}$, es decir, el tiempo requerido para que los componentes fueran reducidos al 50% de su

valor inicial, además de evaluar la morfología de las microcápsulas mediante microscopía electrónica de barrido MEB.

1.4.1. Actividad de Agua

El agua, es uno de los principales componentes de los alimentos que favorece o afecta su textura, forma y propiedades fisicoquímicas. Además la cantidad de agua que posee el alimento, es la principal causa de deterioro y el crecimiento de microorganismos (Beristain, Azuara & Vernon-Carter, 2002).

La mayoría de las operaciones unitarias utilizadas en el procesamiento de alimentos tienen como finalidad, de una u otra forma, remover agua para estabilizar el alimento, teniendo productos con humedades bajas o intermedias (Treybal, 1981). Para lograr este objetivo, se mide o se determina la actividad acuosa (a_w) que tiene el producto.

Desde un punto de vista termodinámico, el potencial químico del agua en soluciones (a_w) ha servido como parámetro indicador de cómo se está controlando el agua dentro de los alimentos, ya que se ha demostrado que existe un intervalo aleatorio óptimo de humedad correspondiente a un amplio intervalo de actividad de agua, donde los productos muestran una estabilidad máxima (Labuza, Kaanane & Chen, 1985) a procesos deteriorativos (oxidación, reacciones enzimáticas, reacciones de oscurecimiento, entre otros).

La actividad de agua (a_w) es un parámetro termodinámico de equilibrio relacionado al contenido de agua de una matriz específica, sin embargo, las condiciones de equilibrio son obtenidas rara vez. La relación entre el contenido de humedad en equilibrio y la a_w , o el contenido de humedad de la isoterma, describe las características de sorción de humedad de cualquier producto dado (Azuara & Beristain, 2006).

La actividad acuosa de un alimento es descrita como la relación de la presión parcial del vapor de agua en el alimento (p) dividida por la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura (p_0) (Labuza, 1980; Rockland & Beuchat, 1987).

$$a_w = \frac{P}{P_o}$$

(Ec.1.1)

Cuando los alimentos se mantienen a diferentes contenidos de humedad adsorben o desorben humedad, dependiendo de la actividad acuosa, si la a_w es menor a la humedad del ambiente, el producto adsorberá y en el caso opuesto la desorberá.

El máximo valor de a_w es 1.0. Cuando a un alimento se le retira parte del agua su a_w disminuye. Si esta disminución es en un porcentaje elevado, el alimento adquiere un valor de a_w relativamente bajo (< 0.5) y se le podrá denominar alimento de humedad intermedia.

La a_w también está relacionada con la textura de los alimentos. Los alimentos con una a_w elevada (> 0.5) tienen una textura más jugosa, tierna y masticable. Cuando la a_w de estos productos disminuye, aparecen atributos de textura indeseables como dureza, sequedad y endurecimiento. Además, los alimentos con una a_w baja son crujientes y quebradizos; si su a_w aumenta, la textura cambia, produciéndose el reblandecimiento del producto. La a_w también afecta a otras propiedades como la agrupación y aglutinación de productos en polvo y granulados.

La actividad de agua ha sido ampliamente considerada como uno de los parámetros de calidad más importantes, especialmente en términos de almacenamiento por largos periodos de tiempo. Por consiguiente, la determinación de la a_w y la relación con el contenido de humedad es significativa y está descrita por las isothermas de sorción de humedad. De acuerdo a lo anterior, ecuaciones empíricas y semiempíricas han sido propuestas para correlacionar el contenido de humedad en equilibrio, la temperatura y la a_w (Chirife & Iglesias, 1978).

1.4.2. Isothermas de Adsorción

La estabilidad de los alimentos microencapsulados está fuertemente influenciada por las características de sorción (adsorción y/o desorción) de humedad del producto. En la

mayoría de las ocasiones, las isothermas de adsorción no representan un verdadero estado de equilibrio termodinámico, existiendo un estado de pseudo-equilibrio (Telis-Romero, Kohayakawa, Silveira, Pedro & Gabas, 2005) cuyos valores numéricos no son exactos, pero se consideran como buenas aproximaciones.

Las isothermas de adsorción describen la relación entre la actividad de agua (a_w) y el equilibrio del contenido de humedad de un producto. El conocimiento de las isothermas de adsorción es de suma importancia para los procesos alimenticios, tales como el secado, almacenamiento y embalaje, ya que se utilizan para calcular el tiempo de secado, para la selección de la mezcla, para el empaquetado, modelar los cambios de humedad que se producen durante el almacenamiento y para estimar la estabilidad de la vida útil, que es muy importante, principalmente para alimentos en polvo. Estas propiedades dan información sobre el mecanismo de adsorción y las interacciones entre los componentes de los alimentos y el agua. También ayudan a establecer el contenido final de la humedad y permitir la estimación de las necesidades energéticas de los procesos de secado (Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007).

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

Se han formulado numerosos modelos matemáticos para describir la adsorción de humedad dentro de los procesos alimentarios. Algunos de estos modelos se basan en teorías sobre el mecanismo de adsorción, mientras que otros son puramente empíricos o semi-empíricos. Los criterios utilizados para seleccionar el modelo más adecuado de adsorción son el grado de ajuste a los datos experimentales y el significado físico del modelo. Las propiedades de calidad de los alimentos en polvo son útiles para el diseño y control del proceso, para la manipulación, las operaciones de almacenamiento y control de calidad del producto (Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007).

La Tabla 1.6 muestra los diferentes modelos de isothermas de adsorción más comunes.

Tabla 1.6. Modelos de isotermas de adsorción.

	MODELO	ECUACIÓN	REFERENCIA
Empírica	Henderson	$M = \left[\frac{-\ln(1 - a_w)}{A} \right]^{\frac{1}{B}}$	(Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007)
	Oswin	$M = A \cdot \left[\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right]^B$	(Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007)
Semi-Empírica	Lewiki (dos parámetros)	$M = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1}$	(Pahlevanzadeh & Yazdani, 2004)
	Halsey	$M = \left[-\frac{A}{T \cdot \ln a_w} \right]^{1/B}$	(Pahlevanzadeh & Yazdani, 2004)
Teórica	GAB	$M = \frac{M_0 \cdot C_G \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - K \cdot a_w + C_G \cdot K \cdot a_w)}$	(Moraes, Gabriela & Luiz, 2008)
	BET	$M = \frac{M_0 \cdot C_B \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C_B \cdot a_w)}$	(Moraes, Gabriela & Luiz, 2008)

dónde:

- A y B son constantes para las ecuaciones de Oswin, Henderson, Lewicki y Hasley.
- M es el contenido de humedad en [kg H₂O/100 kg s.s.].
- T es la temperatura en °K.

- M_0 es el contenido de humedad en la monocapa (es el contenido de agua correspondiente a la saturación de todos los sitios primarios, por una molécula de agua).
- C_G , K y C_B son constantes para GAB y BET.

Brunauer (1945) clasificó las isotermas de equilibrio para la adsorción de vapores en cinco formas principales, como se muestra en la Figura 1.4. El tipo I se clasificó como el tipo Langmuir y se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite que corresponde a la formación de la monocapa completa. Este tipo se encuentra en sistemas en los que el adsorbato se adsorbe de forma química. Las isotermas tipo I se han observado en adsorbentes microporosos como el carbón vegetal o animal, sílica gel y mallas moleculares, en los que los capilares tienen un ancho de sólo unos cuantos diámetros moleculares.

La isoterma tipo II es característica de la formación de capas múltiples de moléculas de adsorbato sobre la superficie sólida. Este tipo, el cual se conoce como BET, en honor a Brunauer, Emmett y Teller se presenta en sólidos no porosos (Brunauer, Emmett & Teller, 1938).

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

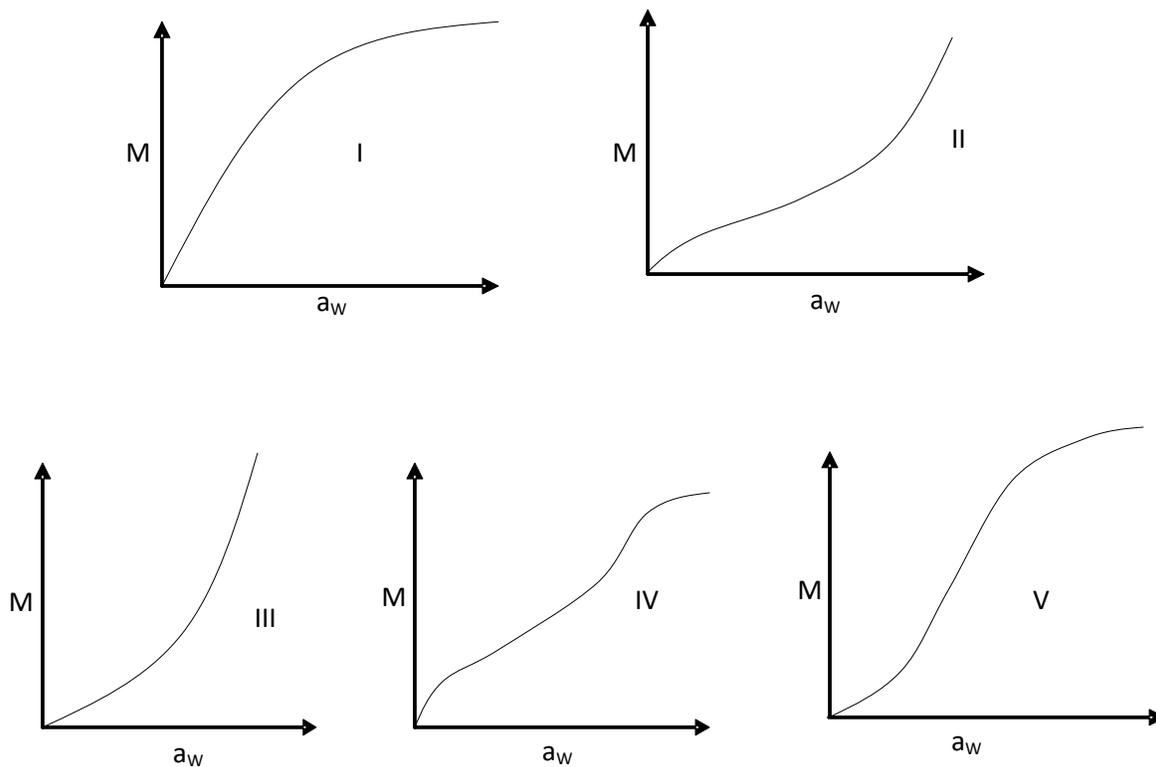


Figura 1.4. Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción (Contenido de humedad vs actividad de agua).

1.4.3. Propiedades termodinámicas

Las isothermas de sorción son herramientas termodinámicas útiles para determinar las interacciones del agua y las sustancias alimenticias y así proveer de información valiosa para asegurar las operaciones de procesamiento de los alimentos tales como el secado, mezclado y almacenamiento. Estos valores pueden ser usados para seleccionar las condiciones de almacenamiento más apropiadas y los sistemas de empaque que optimicen o maximicen la retención del aroma, sabor, color, textura, nutrimentos y estabilidad biológica (Beristain, Azuara & Vernon-Carter, 2002; Diosady, Rizvi, Cai & Jagdeo, 1996; Gabas, Menegalli & Telis, 2000).

De las isothermas de adsorción se pueden calcular varias funciones termodinámicas, las cuales permiten una interpretación teórica de los resultados experimentales. La energía libre (ΔG), necesaria para transferir una molécula de agua del estado de vapor al estado adsorbido, es una medida cuantitativa de la afinidad agua-alimento seco; la variación de la entropía (ΔS) puede usarse para interpretar procesos de disolución, cristalización e hinchamiento, que ocurren en los alimentos secos; y finalmente, la variación de la entalpía (ΔH) indica hasta qué grado la interacción agua-alimento es mayor que la interacción entre moléculas de agua (Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodríguez-Huezo & Vernon-Carter, 2006).

La termodinámica aplicada a la tecnología de los alimentos es una herramienta que permite entender la relación que existe entre el agua y los alimentos. La termodinámica se ha usado con éxito para comprender el comportamiento y la estructura del agua en la superficie y en el interior de los alimentos (Rizvi & Benado, 1984; Vulllioud, Márquez & DeMichelis, 2006).

El calor isostérico de sorción (q_{st}), la entropía diferencial (ΔS_d), la entalpía integral (ΔH_{in}) y la entropía integral (ΔS_{int}) son funciones termodinámicas usadas para el análisis de las isothermas de sorción. Los parámetros termodinámicos establecen las condiciones óptimas de almacenamiento y estabilidad (Apostolopoulos & Gilbert, 1990).

De esta forma, un cambio en la energía libre (ΔG) puede indicar una afinidad del adsorbente (material de pared) por el agua y proveer un criterio de espontaneidad ($-\Delta G$) o no espontaneidad ($+\Delta G$). Los cambios en la entalpía (ΔH) pueden estar asociados con las fuerzas de atracción ($-\Delta H$) o repulsión ($+\Delta H$) entre el agua y el material de pared de la microcápsula. Asimismo, los cambios en la entropía (ΔS) pueden definir los grados de orden o desorden existentes en el sistema material de pared-agua (Apostolopoulos & Gilbert, 1990).

El calor isostérico de sorción es una función termodinámica, obtenida de los datos de equilibrio, esta representa la discrepancia entre el calor latente de adsorción y el calor latente de condensación del agua pura. La entropía diferencial representa la suma

algebraica de la entropía integral en un nivel de hidratación dado, más el cambio en orden o desorden después de que nuevas moléculas de agua son adsorbidas por el sistema en el mismo nivel de hidratación; mientras que la entropía integral puede ser interpretada cualitativa o cuantitativamente en términos de orden-desorden de las moléculas adsorbidas (Hill, Emmett & Joyner, 1951; Rizvi & Benado, 1984).

De acuerdo con Hill, Emmett & Joyner (1951), la mínima entropía integral puede ser interpretada como el contenido de humedad requerido para formar una monocapa. Este mínimo tendrá lugar donde existan fuertes enlaces entre el adsorbato (agua) y el adsorbente (alimento) (Nunes & Rotstein, 1991). Así, podemos asumir que la estabilidad máxima del alimento corresponde a la zona de la mínima entropía integral, y es en esta zona donde las moléculas de agua están mejor organizadas y menos disponibles para tomar parte en reacciones de deterioro (Beristain & Azuara, 1990; Beristain, Azuara & Vernon-Carter, 2002).

Un método alternativo para calcular calores isostéricos fue desarrollado por Othmer (1940), en el cual se supone que el calor de adsorción puede variar con la temperatura a diferencia del método tradicional que utiliza la ecuación clásica de Clausius-Clapeyron donde se supone que el calor de adsorción se mantiene constante con la temperatura.

El método de Othmer se ha utilizado para calcular las propiedades integrales (Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodriguez-Huezo & Vernon-Carter, 2006) con el fin de estudiar las interacciones agua-alimento que ocurren durante la adsorción de humedad en sistemas en donde el calor isostérico varía con la temperatura.

El efecto de la compensación cinética ha sido ampliamente observado en varias áreas tales como la física, la química, la biología y el análisis térmico. Labuza (1980) hizo una revisión de las bases para la compensación $\Delta S/\Delta H$ y describió los problemas que pueden ser encontrados al aplicar el concepto de una compensación lineal entalpía/entropía en reacciones que ocurren en los alimentos tales como la inactivación térmica de los microorganismos, la desnaturalización de las proteínas y la degradación del ácido ascórbico.

Otros autores (Aguerre, Suarez & Viollaz, 1986; Beristain, García & Azuara, 1996; Guerrero, López-Malo, Palou, Vergara-Balderas & Welte-Chanes, 1999) sugirieron la existencia de una relación lineal entre la entalpía y la entropía para la sorción de agua en algunos alimentos. Gabas, Telis-Romero & Menegalli (1999) modelaron el efecto de la temperatura sobre la sorción de agua de la cáscara y pulpa de uvas, y concluyeron que el gráfico lineal de la compensación entre (ΔH) y (ΔS) correlacionó bien para la desorción del agua, la cual ocurrió por mecanismos controlados por la entalpía. La compensación entalpía-entropía ha sido un fenómeno ampliamente observado en procesos físicos, biológicos, químicos y bioquímicos (Beristain, García & Azuara, 1996; Moyano & Zúñiga, 2004).

En la literatura se encuentra un sinnúmero de trabajos relacionados a estimar condiciones de estabilidad de alimentos mediante la teoría de modelos cinéticos y estimación de contenidos de humedad en la monocapa; sin embargo, existen pocos trabajos relacionados a estimar condiciones de estabilidad de alimentos determinados a partir desde un punto de vista termodinámico.

Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodríguez-Huezo & Vernon-Carter (2006) obtuvieron isothermas de adsorción de la goma arábiga, goma de mezquite y maltodextrina en un intervalo de temperatura de 25 a 40 °C y calcularon sus propiedades termodinámicas (entalpía, entropía y energía libre de Gibbs) a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, encontrando que la mezcla de biopolímeros GA17%-GM66%-MD17% (donde GM representa goma de mezquite, GA goma Arábiga y MD maltodextrina), resultó ser más estable al tener los valores más bajos de entropía integral que los biopolímeros puros.

Los parámetros termodinámicos permiten establecer las mejores condiciones de almacenamiento de los alimentos (Beristain, Azuara & Vernon-Carter, 2002; Bonilla, Azuara, Beristain & Vernon-Carter, 2010; Sánchez-Sáenz, Pérez-Alonso, Cruz-Olivares, Román-Guerrero, Báez-González & Rodríguez-Huezo, 2011). Algunos de ellos se han enfocado a determinar los cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre de Gibbs (ΔG).

1.5. JUSTIFICACIÓN

La mayor parte de la producción de maracuyá se utiliza en la producción de jugos y en la industria de los alimentos, y recientemente es utilizado en cosméticos y como componente de productos de higiene personal (Bancomext, 2006). Los principales estados productores de este fruto son el Estado de Veracruz, Campeche, Tabasco, Chiapas, Guerrero y Quintana Roo.

El kilogramo de fruta fresca se cotiza en el mercado en \$6.00. El rendimiento de jugo en este fruto es alrededor del 34% en peso con un 10% de sólidos. Cuando se somete al proceso de secado por aspersión, la dispersión de jugo fresco con materiales biopoliméricos (gomas, maltodextrinas) tiene una concentración de sólidos máxima del 50%. Por cada kilogramo de fruta fresca procesada se obtienen 100 g de jugo de maracuyá en polvo. El precio en el mercado internacional del jugo de maracuyá en polvo es de \$400.00 por kilogramo. De esta manera, si se estima un gasto de \$30.00 por cada kilogramo de fruta procesada, se obtendría una utilidad neta de por lo menos 50%.

Para que el desarrollo de un producto sea viable y aplicado, no es tan solo obtener un producto funcional, sino entender los mecanismos fisicoquímicos de su funcionalidad. En este trabajo se explica la importancia y función de las mezclas de biopolímeros en la preparación de microcápsulas de jugo natural de maracuyá obtenidas mediante secado por aspersión.

La microencapsulación mediante secado por aspersión proporciona una ventaja tecnológica y económica, al permitir la obtención de productos estables, funcionales mínimamente procesados y de menor costo que por otras técnicas de encapsulación, permitiendo hacer uso eficiente de la capacidad instalada existente en el país.

1.6. HIPÓTESIS

Los parámetros termodinámicos (actividad de agua y temperatura) presentan una relación directa con el contenido de humedad de microencapsulados de jugo de maracuyá al establecer condiciones de estabilidad máxima.

1.7.OBJETIVOS

1.7.1 Objetivo general

Establecer las condiciones de estabilidad de microcápsulas de jugo natural de maracuyá con diferentes mezclas de biopolímeros como agentes encapsulantes, obtenidas mediante secado por aspersión.

1.7.2. Objetivos particulares

1. Obtener jugo natural de maracuyá concentrado.
2. Determinar las propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá (pH, sólidos totales solubles, parámetros de color, contenido de vitamina C).
3. Elaborar las mezclas de biopolímeros ternarias a diferentes proporciones (Goma arábica, Goma de mezquite y Maltodextrina) con el jugo natural de maracuyá.
4. Obtener microcápsulas de jugo natural de maracuyá mediante secado por aspersión.
5. Determinar las propiedades fisicoquímicas y de calidad de las microcápsulas.
6. Determinar las propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas reconstituidas.
7. Obtener las isotermas de adsorción de vapor de agua en las microcápsulas.
8. Determinar las condiciones de estabilidad máxima (propiedades termodinámicas) de las microcápsulas a partir de isotermas de adsorción.

CAPITULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIAS PRIMAS

Los frutos de maracuyá utilizados en el presente trabajo fueron recolectados de una plantación localizada en la ciudad de Poza Rica, Veracruz, México.

Los agentes encapsulantes utilizados fueron: goma Arábica (GA) (*Acacia senegal*) adquirida de Industrias Ragar S.A. de C.V. (México, D.F.) en forma de lágrimas y goma de mezquite (GM) (*Prosopis laevigata*) recolectada del Estado de San Luis Potosí, México, en forma de lágrimas; ambas gomas se purificaron de acuerdo a (Vernon-Carter, Gómez, Beristain, Mosqueira, Pedroza-Islas & Moreno-Terrazas, 1996). La maltodextrina con un equivalente de dextrosa DE-10 (MD) fue adquirida de la compañía Complementos Alimenticios S.A. de C.V. (México, D.F.). Todos los reactivos y solventes fueron de grado analítico y fueron adquiridos en Sigma Aldrich (Toluca, Estado de México). Toda el agua empleada en los experimentos fue destilada y proporcionada por la planta piloto de Ingeniería Química, Facultad de Química UAEMEX, campus El Cerrillo, Toluca, Estado de México.

2.1.1. Biopolímeros como agentes encapsulantes

La goma Arábica es un heteropolieléctrolito complejo ramificado que contiene principalmente D-ácido glucurónico, L-ramnosa, D-galactosa, L-arabinosa y con un 2% a 5% de proteína, resultando en una mezcla de complejos arabinogalactana-proteína. La pequeña cantidad de proteína que contiene la goma es la responsable de que este biopolímero tenga excelentes propiedades como agente emulsionante y estabilizante. El peso molecular promedio de la goma arábica es de 5.8×10^5 Da (Dickinson, 2003).

La goma de mezquite es una sal neutra de un polisacárido ramificado de naturaleza acídica formado por un núcleo de residuos de β -D-residuos de galactosa, constituyendo un esqueleto de uniones (1,3) y ramificaciones (1,6)-conteniendo L-arabinosa (formas cíclicas de piranosa y furanosa), L-ramnosa, β -D-glucuronato y 4-O-metil- β -D-glucuronato como

azúcares simples o cadenas laterales de oligosacáridos. También contiene una pequeña cantidad de proteína (0.7-5.8%), ubicada en la parte central de la estructura primaria completa (Orozco-Villafuerte, Cruz-Sosa, Ponce-Alquicira & Vernon-Carter, 2003). De igual forma que la goma arábiga, esta cantidad de proteína es la responsable de sus propiedades como agente emulsionante y estabilizante.

Las maltodextrinas son polisacáridos nutritivos no dulces que consisten de α -(1 \rightarrow 4)-D-glucosa, un ejemplo de ellos son los almidones parcialmente hidrolizados. Para ser llamadas maltodextrinas, estas deben tener un equivalente de dextrosa (DE) con un valor <20 . Si el equivalente de dextrosa DE es ≥ 20 , estas se llaman sólidos de jarabe de maíz (Madene, Jacquot, Scher & Desobry, 2006).

2.2. EXTRACCIÓN DEL JUGO NATURAL DE MARACUYÁ

Los frutos de maracuyá se lavaron y cortaron por la mitad, eliminando su cáscara y conservando la pulpa del fruto, la cual fue tratada mediante un proceso enzimático de acuerdo a (Rodríguez-Hernández, González-García, Abud-Archila, Grajales-Lagunes & Ruiz-Cabrera, 2005) para obtener el jugo natural de maracuyá. El jugo fue filtrado empleando una malla Tyler #9 (2000 μm) para eliminar sólidos en suspensión, con el objeto de facilitar la atomización del jugo durante el secado. Finalmente el jugo de maracuyá filtrado fue almacenado en una cámara de congelamiento, y se descongeló a una temperatura ~ 20 °C antes de emplearlo en los distintos análisis y pruebas.

2.2.1. Propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá

Los análisis que se llevaron a cabo fueron la determinación del pH, sólidos totales solubles, contenido de vitamina C y parámetros de color.

El pH del jugo se determinó con un electrodo de vidrio conectado a un pH-metro ThermoOrion (modelo 410APlus, EUA) y la cantidad de sólidos solubles ($^{\circ}\text{Brix}$) con un refractómetro Atago Hand-Held (model ATC-IE, Brix 0-32%, EUA), ambos parámetros se determinaron a temperatura ambiente (25°C).

El contenido de vitamina C se determinó por titulación con 2,6-dicloro-indofenol como se describe en los métodos oficiales de análisis AOAC (1980). La vitamina C se consideró en este trabajo como un índice para evaluar la retención de la calidad del producto después del proceso de secado por aspersión.

Los parámetros de color (L^* , a^* , b^* , valores de Hunter), se determinaron mediante un colorímetro Hunter Lab (MS-4,500 L. Format 2. ¼ P65/10°, Virginia, EUA). El instrumento fue calibrado con una placa de cerámica blanca ($L^* = 99.99$, $a^* = 0.00$, $b^* = 1.81$). Las mediciones se realizaron directamente en la superficie de las muestras. Cada muestra fue escaneada tres veces en diferentes lugares. El matiz de color (H^*) fue determinado a través de la siguiente ecuación:

$$H^* = \arctg \frac{b^*}{a^*}$$

(Ec.2.1)

2.3. OBTENCIÓN DE MICROCÁPSULAS MEDIANTE SECADO POR ASPERSIÓN

Se formularon dos tipos de soluciones biopoliméricas empleando como agentes encapsulantes mezclas ternarias (GA17%-GM66%-MD17% p/p y GA17%-GM17%-MD66% p/p) y el jugo natural de maracuyá para conformar soluciones acuosas al 30% de sólidos totales. Las soluciones fueron homogeneizadas en un homogeneizador Ultra-Turrax T50 (IKA-WERKE Works Inc., Wilmington, NC, EUA) a una velocidad de 5200 r.p.m. por 8 min. Finalmente las soluciones fueron alimentadas a una velocidad de 40 mL/min a un secador por aspersión Nichols/Niro (Turbo Spray PLA, NY, EUA; ver Figura 2.1), las condiciones de operación del secador fueron a una temperatura de entrada de 135 ± 5 °C, una temperatura de salida de 80 ± 5 °C y una presión de aire comprimido de 4 bar.

Las microcápsulas obtenidas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$ fueron recolectadas y colocadas en bolsas de plástico selladas y cubiertas con aluminio para evitar la luz.



Figura 2.1. Secador por aspersión Nichols/Niro

2.4. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y DE CALIDAD DE LAS MICROCÁPSULAS Y DE LOS MICROENCAPSULADOS RECONSTITUIDOS

2.4.1. Contenido de humedad en las microcápsulas

Se determinó el contenido de humedad en las microcápsulas utilizando un analizador termogravimétrico TA modelo Hi-Res TGA 2959 (New Castle, Del., E.U.A). Se colocaron 15 a 20 mg de microcápsulas en el horno termogravimétrico y se secaron isotérmicamente a 95 °C durante 30 min, usando nitrógeno como gas de purga con una humedad absoluta de 0.008 kg H₂O/kg de aire seco y una velocidad de flujo de gas de 100 cm³/min.

2.4.2. Actividad de agua

La actividad acuosa de las microcápsulas se determinó con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices Inc., Pullman, WA, EUA), colocando 1 g de microcápsula en el medidor a las temperaturas de estudio 25 °C, 35 °C y 40°C.

2.4.3. Diámetro volumétrico promedio de las microcápsulas

La distribución del tamaño promedio de partícula de las microcápsulas ($d_{4,3}$) fue determinado con un Analizador de Tamaño de Partícula y Gota Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, Reino Unido).

2.4.4. Higroscopicidad

La higroscopicidad se expresa como el contenido de humedad final al que se llega después de exponer las microcápsulas a aire húmedo con una humedad relativa del 79.5%, esta humedad relativa se obtuvo con una disolución saturada de sal de nitrato de potasio (KNO_3), a 20°C. La disolución formada se transfirió a un desecador y se colocaron 5 muestras de 2 gramos de microcápsulas utilizando pequeños porta muestras de plástico, tanto para colocar cada muestra por encima de la disolución saturada como para permitir la transmisión de humedad. El desecador se colocó en una estufa de convección forzada (marca Riossa, México, D.F.) a 20 °C, se fue pesando a intervalos de 15 min cada muestra hasta que la diferencia entre dos mediciones del peso no excediera 0.5%.

Finalmente la higroscopicidad se calculó mediante la expresión descrita en (Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007).

2.4.5. Dispersabilidad

15 g de microcápsulas se agitaron con 100 g de agua a 25°C en un vaso de precipitado de 125 mL. La agitación se llevó a cabo empleando un caframo a 200 r.p.m. por 15 s. El polvo que no se dispersó se filtró en un tamiz Tyler #9 (2000 μ m). La cantidad de materia seca presente en la muestra filtrada fue estimada midiendo el contenido de humedad de esta empleando la técnica de termogravimetría de estufa al vacío (Martinelli, Gabas & Telis-Romero, 2007).

2.4.6. Tiempos de redispersión de las microcápsulas

Un gramo de muestra de las microcápsulas fue colocado en 40 g de agua destilada, esto fue seguido por la mezcla con vórtex. Se tomó como tiempo inicial el contacto de las

microcápsulas con el agua hasta que no hubo evidencia visual de partículas de polvo usando un cronómetro (Rodríguez-Huezo, Pedroza-Islas, Prado-Barragán, Beristain & Vernon-Carter, 2004).

2.4.7. Retención de vitamina C en las microcápsulas reconstituidas

10 g de microcápsulas fueron disueltas en una cantidad de agua suficiente para obtener exactamente la misma cantidad de sólidos totales solubles (°Brix) que el jugo natural. Posteriormente se filtró y se centrifugó la muestra a 4000 rpm por 10 minutos con el objetivo de separar el material sólido y obtener un líquido, al cual se le determinó el contenido de vitamina C de acuerdo a la metodología descrita anteriormente en la sección 2.2.1.

2.4.8. Cambio de color total del jugo natural en las microcápsulas reconstituidas

10 g de microcápsulas fueron disueltas en una cantidad de agua suficiente para obtener exactamente la misma cantidad de sólidos solubles (°Brix) que el jugo natural. Los parámetros de color fueron determinados de acuerdo a la sección 2.2.1. con los métodos mencionados previamente. El cambio total de color (ΔE) del jugo natural contenido en las microcápsulas fue determinado utilizando la siguiente ecuación:

$$(\Delta E) = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (\text{Ec.2.2})$$

L_0^* , a_0^* y b_0^* corresponden a los parámetros de color del jugo natural y L^* , a^* y b^* son los parámetros de color del producto reconstituido (Rodríguez-Hernández, González-García, Abud-Archila, Grajales-Lagunes & Ruiz-Cabrera, 2005).

2.5. CONDICIONES DE ESTABILIDAD MÁXIMA DE LAS MICROCÁPSULAS

2.5.1. Isotermas de Adsorción de agua en las microcápsulas

Las microcápsulas se colocaron en desecadores conteniendo P₂O₅ por 3 semanas a temperatura ambiente. Los datos de adsorción de humedad se obtuvieron siguiendo el método gravimétrico de Lang, McCune & Steinberg (1981). Posteriormente las microcápsulas (1 ± 0.001 g) se colocaron en desecadores conteniendo soluciones saturadas salinas en el intervalo de actividades de agua de 0.11 a 0.85 (Labuza, Kaanane & Chen, 1985). Las microcápsulas se acondicionaron a 25, 35 y 40°C hasta alcanzar el equilibrio. La ganancia de humedad de las microcápsulas se determinó por diferencia en peso después de secarlas a 60°C en presencia del desecante perclorato de magnesio. La actividad acuosa y el contenido de humedad de las microcápsulas se determinaron con un medidor de actividad de agua Aqualab con compensador de temperatura (modelo series 3 TE, Decagon Devices, Inc., Pullman, WA, EUA) y con una balanza analítica electrónica (Ohaus AP200).

El proceso de adsorción se modeló con la ecuación de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB), que es un modelo con tres parámetros los cuales tienen significado físico. Se ha sugerido como el modelo más versátil para explicar el proceso de adsorción en los alimentos. Se utilizó este modelo para ajustar los datos de las isothermas obtenidas y matemáticamente se expresa como (Rizvi, 1986):

$$M = \frac{M_0 C K a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{Ec.2.3})$$

donde M es el contenido de humedad en el equilibrio [kg H₂O/100 kg s.s.], M_0 es el contenido de humedad de la monocapa [kg H₂O/100 kg s.s.], a_w es la actividad de agua y C es la constante de Guggenheim, expresada como:

$$C = c' \exp \frac{(h_m - h_n)}{RT} \quad (\text{Ec.2.4})$$

donde c' es la constante de la ecuación; h_m es el calor total de adsorción de la monocapa; h_n es el calor total de adsorción de las multicapas; R es la constante universal de los gases; T

es la temperatura en la escala absoluta [K] y K es la constante que corrige las propiedades de las moléculas de la multicapa con respecto al seno del líquido y se expresa como:

$$K = k' \exp \frac{(h_1 - h_m)}{RT} \quad (\text{Ec.2.5})$$

donde k' es la constante de la ecuación; h_1 es el calor de condensación del agua pura.

Los valores de los parámetros de la ecuación de GAB (M_0 , C , K) se determinaron por un análisis de regresión no-lineal con el software Polymath versión 5.1.

Para asegurar que se realizó una buena regresión, se evaluó el porcentaje de error (módulo de desviación relativo promedio, E) entre los valores experimentales y los valores estimados del contenido de humedad mediante la siguiente ecuación (McLaughlin & Magee, 1998):

$$E = \frac{100}{N} \sum \frac{|M_i - M_{Ei}|}{M_i} \quad (\text{Ec.2.6})$$

donde M_i son los valores experimentales del contenido de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.], M_{Ei} son los valores de humedad [kg H₂O/100 kg s.s.] estimados por el modelo de GAB y N es el número de datos experimentales. Se supone como un buen ajuste cuando $E < 5 \%$.

2.5.2. Propiedades Termodinámicas de las microcápsulas

Se determinaron las propiedades termodinámicas diferenciales e integrales (entalpía y entropía) y las condiciones de actividad de agua-temperatura en el punto de mínima entropía integral, considerado como el punto óptimo donde las microcápsulas pueden prolongar su vida de anaquel y retardar reacciones deteriorativas. Las propiedades termodinámicas se establecieron de acuerdo a la metodología descrita por (Sánchez-Sáenz, Pérez-Alonso, Cruz-Olivares, Román-Guerrero, Báez-González & Rodríguez-Huezo, 2011).

2.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado y los datos se sometieron a un Análisis de Varianza ANOVA y en los casos pertinentes a pruebas de Tukey de comparación de medias. Se estableció una significancia (α) de 0.05. Para el análisis de datos se emplea el paquete estadístico Statgraphics 7.0.

CAPITULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL JUGO NATURAL DE MARACUYÁ

La Tabla 3.1 muestra las propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá. Se puede observar que el jugo de maracuyá posee un valor bajo de pH (3.8), lo cual inhibe el crecimiento microbiano. Los sólidos totales solubles fueron de 14 °Brix muy semejantes a los contenidos en el jugo de sandía (Quek, Chok & Swedlund, 2007). El contenido de vitamina C es un indicador de calidad del jugo, y en el proceso de secado por aspersión, la vitamina C juega un papel importante en la evaluación del grado de protección del jugo por los agentes encapsulantes.

Los parámetros de color son una característica importante que refleja la calidad sensorial de las microcápsulas producidas (jugo en polvo) en el proceso de secado por aspersión. El jugo tiene un color amarillo brillante como lo indica los valores de L_0^* y b_0^* (ver Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas del jugo natural de maracuyá.

pH	3.8 ± 0.19
Sólidos totales solubles (°Brix)	14 ± 0.70
Vitamina C (mg/100 mL)	16 ± 0.80
Parámetros de color	
L_0^* (claros-oscuros)	42.36 ± 2.12
a_0^* (rojos-verdes)	9.16 ± 0.46
b_0^* (azules-amarillos)	17.53 ± 0.88
H^* (matiz)	62.41 ± 3.12

3.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ

La Tablas 3.2 muestra las propiedades físicas de los microencapsulados de jugo de maracuyá. Los resultados muestran que el contenido de humedad en los encapsulados disminuyó cuando la maltodextrina está presente en mayor proporción en el agente encapsulante (mezcla ternaria de biopolímeros M_{GA17-GM17-MD66}).

La actividad de agua de las microcápsulas presentó una relación directa con el contenido de humedad; es decir, a mayor contenido de humedad, mayor actividad de agua. Generalmente, alimentos con $a_w < 0.6$ se consideran que son más estables microbiológicamente (Quek, Chok & Swedlund, 2007).

El diámetro volumétrico promedio de las microcápsulas ($d_{4,3}$) resultó ser ligeramente más grande cuando la goma de mezquite se encuentra en mayor proporción en la mezcla de biopolímeros, esto se debe probablemente a que la goma de mezquite es una macromolécula con un alto peso molecular.

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.

Agente Encapsulante	Contenido de Humedad (%)	a_w	$d_{4,3}$ (μm)
M _{GA17-GM66-MD17}	5.51 \pm 0.25	0.328 \pm 0.01	28 \pm 1.26
M _{GA17-GM17-MD66}	4.82 \pm 0.19	0.294 \pm 0.01	22 \pm 0.88

3.3. PROPIEDADES DE CALIDAD DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ

En la tabla 3.3 podemos observar las propiedades de calidad de las microcápsulas de jugo de maracuyá; la higroscopicidad resultó ser muy alta para los dos tipos de microcápsulas,

esto se puede explicar debido a que los biopolímeros que se emplearon como agentes encapsulantes tienen un carácter hidrofílico; sin embargo, no se presentó un grado de apelmazamiento alto (evidencia visual), ya que el porcentaje de dispersabilidad fue alto, y por tanto, el tiempo de redispersión fue menor a un minuto para la cantidad de microcápsula redispersada (1g), esto infiere que el jugo de maracuyá encapsulado puede ser utilizado como una bebida en polvo instantánea.

Tabla 3.3. Propiedades de calidad de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.

Agente Encapsulante	Higroscopicidad (%)	Dispersabilidad (%)	Tiempo de Redispersión (s)
$M_{GA17-GM66-MD17}$	82.35 ± 3.71	95.41 ± 4.29	39 ± 1.75
$M_{GA17-GM17-MD66}$	79.07 ± 3.16	88.07 ± 3.52	43 ± 1.72

3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ

Los parámetros obtenidos de la ecuación de GAB (Ec. 2.3) se encuentran resumidos en la tabla 3.4 para las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$. El modelo de GAB se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales, el módulo de desviación relativo promedio (E) fue menor del 5% a 25, 35 y 40 °C. Los resultados encontrados en este trabajo, indican que el valor de la monocapa tuvo una variación de 6.42 a 12.85 kg H₂O/100 kg s.s. para $M_{GA17-GM66-MD17}$ y de 8.20 a 12.07 kg H₂O/100 kg s.s. para $M_{GA17-GM17-MD66}$, aumentando su valor al aumentar la temperatura.

La variación del valor de la monocapa (M_0) con la temperatura indica que existen más sitios activos de adsorción de agua con el incremento de ésta, lo cual puede ser resultado de cambios estructurales, como el hinchamiento de los encapsulados. Es de interés particular el valor de la monocapa M_0 pues indica qué cantidad de agua está fuertemente adsorbida en

sitios específicos, y es considerada como el valor óptimo para que un alimento sea más estable a reacciones deteriorativas (enzimáticas, oscurecimiento, oxidación).

La constante C disminuyó con la temperatura; se considera que cuanto mayor sea el valor de C , la interacción entre el adsorbato (agua) y el adsorbente (microcápsulas) se incrementa, lo que generalmente sucede al disminuir la temperatura por ser un proceso exotérmico. Iglesias & Chirife (1982) estudiaron más de 31 alimentos y encontraron que en el 74% de los mismos se incrementó el valor de C al disminuir la temperatura. Estos autores mencionan que pudo deberse a cambios irreversibles que ocurren con el aumento de la temperatura, tales como oscurecimiento por reacciones enzimáticas y desnaturalización de proteínas. También es posible que C no tenga ningún significado físico, y que sólo exista una compensación matemática entre parámetros, como sucede en cualquier procedimiento para ajustar curvas (Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodríguez-Huezo & Vernon-Carter, 2006).

El valor de K supone que las moléculas de agua en las multicapas, tienen interacción con el adsorbente (microcápsulas) en el intervalo de energía de las moléculas de monocapa y las del agua líquida. Cuando K es igual a uno, las multicapas del adsorbente (microcápsulas) tienen propiedades del agua en estado líquido. Un valor bajo de K indica un estado estructurado mucho menor que el del adsorbato (agua) en las capas contiguas a la monocapa, también llamadas capas de GAB. Los valores de K se encontraron entre 0.718 y 0.940 para las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$, y para las microcápsulas $M_{GA17-GM17-MD66}$ se encontraron entre 0.687 y 0.837.

Tabla 3.4. Parámetros estimados de la ecuación de GAB para las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.

T (°C)	M_0 (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	C	K	R^2	E (%)
$M_{GA17-GM66-MD17}$					
25	6.42	10.92	0.940	0.990	3.85
35	10.48	6.20	0.803	0.993	3.40
40	12.85	5.91	0.718	0.992	3.77

$M_{GA17-GM17-MD66}$					
25	8.20	15.69	0.837	0.989	4.49
35	10.31	14.69	0.762	0.986	3.92
40	12.07	13.76	0.687	0.970	4.27

3.5. CALOR ISOSTÉRICO (ENTALPÍA DIFERENCIAL) DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ

La Figura 3.1 muestra las variaciones de la entalpía diferencial en función del contenido de humedad para las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$. Se puede apreciar que en ambas microcápsulas se incrementa su entalpía hasta un máximo y después disminuye rápidamente conforme aumenta el contenido de humedad.

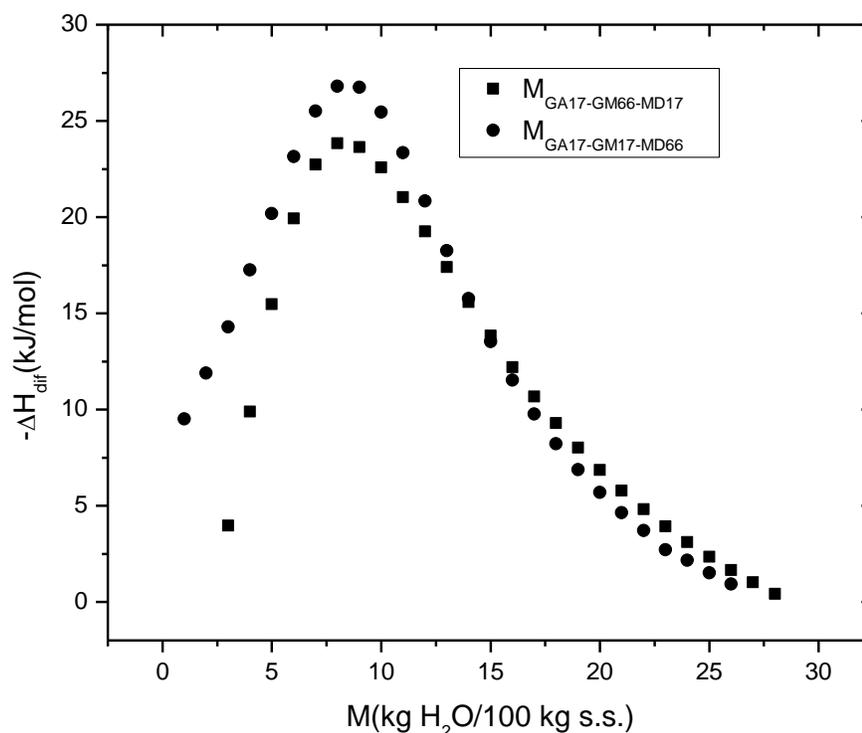


Figura 3.1. Calor isostérico de adsorción del agua en las microcápsulas.

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

Se aprecia que, en las microcápsulas, la variación del calor isostérico con la humedad es similar entre ellas, excepto que $M_{GA17-GM-66-MD17}$ requiere menor energía (23.83 kJ/mol) para adsorber la misma cantidad de humedad (8.40 kg H₂O/100 kg s.s.) que $M_{GA17-GM-17-MD66}$ (26.79 kJ/mol).

3.6. ENTROPÍA INTEGRAL DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ

La entropía integral mínima es interpretada como el contenido de humedad correspondiente a la monocapa (Bonilla, Azuara, Beristain & Vernon-Carter, 2010; Nunes & Rotstein, 1991; Pérez-Alonso, Beristain, Lobato-Caballeros, Rodríguez-Huezo & Vernon-Carter, 2006;).

El valor mínimo es esperado en donde ocurren fuertes enlaces entre el adsorbente (microcápsulas) y el adsorbato (agua) y, por lo tanto, donde el agua esté menos disponible para participar en reacciones de deterioro. Se aprecia en la figura 3.2 que el valor en el contenido de humedad con base en la entropía integral mínima considerada como de estabilidad máxima para $M_{GA17-GM66-MD17}$ fue de 14.68 kg H₂O/100 kg s.s. que fue mayor que el correspondiente a la monocapa de GAB (6.42 kg H₂O/100 kg s.s.). Lo mismo sucedió para $M_{GA17-GM17-MD66}$ donde el valor en el contenido de humedad con base en la entropía integral mínima fue de 15.58 kg H₂O/100 kg s.s., la cual es mayor al correspondiente a la monocapa de GAB (8.20 kg H₂O/100 kg s.s.). De manera análoga ocurrió para las microcápsulas a 35 y 40 °C.

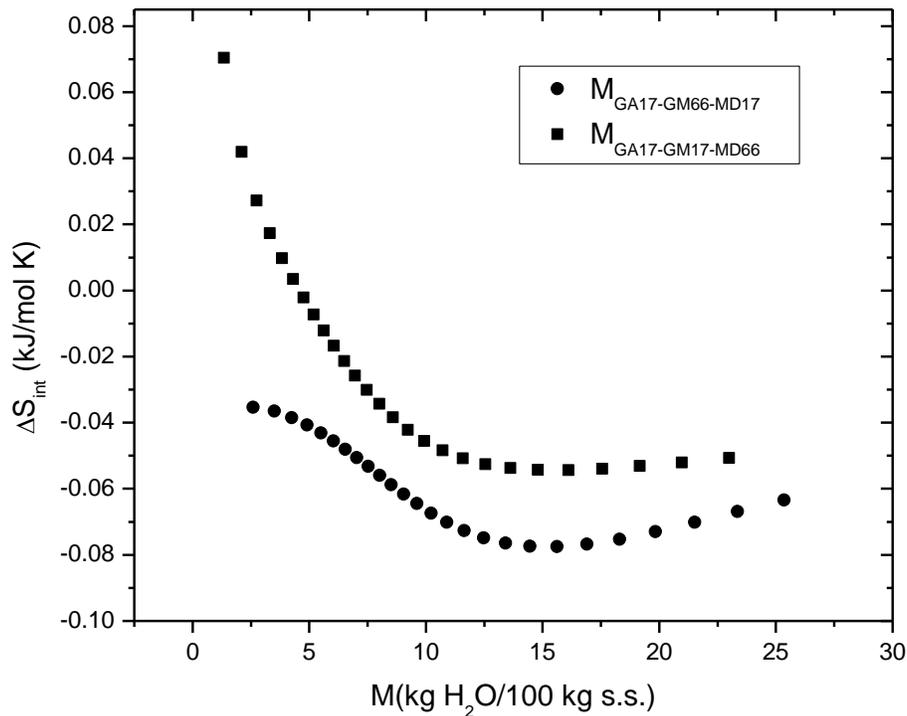


Figura 3.2. Entropía integral de las microcápsulas como función del contenido de humedad a 25 °C

Para alimentos en general, los valores de contenido de humedad equivalentes a la entropía integral mínima le corresponden actividades de agua que dependen de la temperatura y del agente encapsulante. En la tabla 3.5 se presentan las condiciones de estabilidad máxima recomendadas por el estudio termodinámico de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá (bebida instantánea en polvo).

Se aprecia que conforme aumenta la temperatura, la actividad acuosa aumenta, este parámetro termodinámico influye de manera directa en la retención de la vitamina C del jugo encapsulado, ya que como se puede apreciar al aumentar la actividad de agua la retención de vitamina C disminuye tanto para la microcápsulas M_{GA17-GM66-MD17}, como las de M_{GA17-GM17-MD66}.

Lo anterior se puede explicar en términos de que las mezclas ternarias de biopolímeros empleados en la microencapsulación del jugo natural de maracuyá guardan una relación directa con el contenido de humedad, la actividad de agua y la temperatura, estos tres parámetros coadyuvan a conformar membranas o recubrimientos biopoliméricos con cierto grado de plastificación, que evitan la migración de compuestos hacia el interior de las microcápsulas que degradan la vitamina C del jugo, como es el aire o la luz en el color de los microencapsulados. Se puede concluir entonces, que si se quiere almacenar microcápsulas de jugo de maracuyá para prolongar su vida de anaquel y retener la mayor cantidad de vitamina C del jugo se deben acondicionar a una a_w de 0.447, un contenido de humedad de 14.68 kg H₂O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C para M_{GA17-GM66-MD17}, y para el caso de las microcápsulas M_{GA17-GM17-MD66}, estas se deben almacenar a una a_w de 0.383, un contenido de humedad de 15.58 kg H₂O/100 kg s.s. y una temperatura de 25 °C.

Tabla 3.5. Condiciones de estabilidad máxima para las microcápsulas de jugo natural de maracuyá.

Agente Encapsulante	T (°C)	M (kg H ₂ O/100 kg s.s.)	a_w	Retención de Vitamina C (%)
M _{GA17-GM66-MD17}	25	14.68 ± 0.66	0.447 ± 0.02	60.34 ± 2.41
	35	14.35 ± 0.65	0.505 ± 0.02	51.12 ± 2.04
	40	14.60 ± 0.66	0.629 ± 0.03	38.35 ± 1.53
M _{GA17-GM17-MD66}	25	15.58 ± 0.62	0.383 ± 0.01	56.65 ± 2.55
	35	13.24 ± 0.53	0.414 ± 0.02	48.71 ± 2.19
	40	13.60 ± 0.54	0.605 ± 0.02	35.97 ± 1.62

3.7 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MICROCÁPSULAS DE JUGO DE MARACUYÁ RECONSTITUIDAS A 25°C

La Tabla 3.6 muestra las propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá reconstituidas a 25 °C y a las actividades de agua con las que salen del

secador por aspersión. El jugo natural de maracuyá obtenido de las microcápsulas con mayor composición de goma de mezquite ($M_{GA17-GM66-MD17}$) presentó un porcentaje de retención de vitamina C mayor y un cambio de color total mayor con respecto a las microcápsulas elaboradas con maltodextrina en mayor proporción ($M_{GA17-GM17-MD66}$).

Tabla 3.6. Propiedades fisicoquímicas de las microcápsulas de jugo natural de maracuyá reconstituidas a 25 °C.

Agente Encapsulante	a_w	Retención de Vitamina C (%)	Cambio de Color Total (ΔE)
$M_{GA17-GM66-MD17}$	0.328 ± 0.01	64.80 ± 2.69	6.07 ± 0.27
$M_{GA17-GM17-MD66}$	0.294 ± 0.01	59.86 ± 2.59	5.21 ± 0.21

Lo anterior se puede explicar en términos de que la mezcla ternaria de biopolímeros (GA17-GM66-MD17) ha sido estudiada y validada al conformar una membrana polimérica lo suficientemente más robusta para retardar fenómenos de degradación de materiales lípidicos que la mezcla GA17-GM17-MD66 (Pérez-Alonso, Báez-González, Beristain & Vizcarra-Mendoza, 2003); aunque con respecto al cambio de color, las microcápsulas con GM en mayor proporción presentaron un cambio de color más alto debido a que la GM es de color café provocando este cambio de color mayor.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- ♣ Los resultados de este trabajo indican que se obtuvo una bebida funcional en polvo de jugo de maracuyá mediante la técnica de secado por aspersión.
- ♣ La composición de mezclas ternarias de biopolímeros guarda una relación directa con las propiedades de calidad y de reconstitución de las microcápsulas, principalmente en el Tiempo de redispersión (39s) para $M_{GA17-GM66-MD17}$ contra (43s) para $M_{GA17-GM17-MD66}$, Dispersabilidad (95.41%) para $M_{GA17-GM66-MD17}$ contra (88.07%) para $M_{GA17-GM17-MD66}$; lo cual confirma un mayor carácter hidrofílico en la mezcla ternaria $M_{GA17-GM66-MD17}$.
- ♣ El diámetro volumétrico promedio de las microcápsulas ($d_{4,3}$) resultó ser ligeramente más grande (28 μm) cuando la goma de mezquite se encuentra en mayor proporción en la mezcla de biopolímeros $M_{GA17-GM66-MD17}$ frente al obtenido en la mezcla $M_{GA17-GM17-MD66}$ (22 μm), esto se debe a que la goma de mezquite es una macromolécula con un alto peso molecular, el cual influye directamente en la estructura final de las microcápsulas.
- ♣ La actividad de agua, contenido de humedad y temperatura coadyuvan a obtener membranas biopoliméricas lo suficientemente robustas para proteger las microcápsulas de jugo de maracuyá, de factores ambientales como el oxígeno y la luz, y por tanto, favorecer la retención de la vitamina C en el jugo.
- ♣ El valor en el contenido de humedad con base en la entropía integral mínima considerada como de estabilidad máxima para $M_{GA17-GM66-MD17}$ fue de 14.68 kg $\text{H}_2\text{O}/100$ kg s.s. que fue mayor que el correspondiente a la monocapa de GAB (6.42 kg $\text{H}_2\text{O}/100$ kg s.s.). Lo mismo sucedió para $M_{GA17-GM17-MD66}$ donde el valor en el contenido de humedad con base en la entropía integral mínima fue de 15.58 kg $\text{H}_2\text{O}/100$ kg s.s., la cual es mayor al correspondiente a la monocapa de GAB (8.20 kg $\text{H}_2\text{O}/100$ kg s.s.). Esto ocurre debido a que con la generación de multicapas se

aumenta el área de transferencia de masa en ambas microcápsulas y por tanto se presentan más sitios activos de adsorción de agua a diferencia de la monocapa de GAB, además de que la naturaleza hidrofílica de los biopolímeros empleados favorece a la formación de interacciones fuertes entre las multicapas y el adsorbato (agua).

- ♣ Al revisar la variación entre el calor isostérico (entalpía diferencial) y la humedad, la microcápsula $M_{GA17-GM-66-MD17}$ requiere menor energía (23.83 kJ/mol) que la $M_{GA17-GM-17-MD66}$ (26.79 kJ/mol) para adsorber la misma cantidad de humedad. Esto se explica ya que existe una mejor interacción (biopolímeros-agua) en la $M_{GA17-GM-66-MD17}$ al presentar mayor disponibilidad de sitios activos de menor energía que la $M_{GA17-GM-17-MD66}$.
- ♣ Los resultados muestran que el contenido de humedad disminuyó cuando la maltodextrina está presente en mayor proporción, ya que para $M_{GA17-GM66-MD17}$ fue se obtuvo 5.51% mientras que para $M_{GA17-GM17-MD66}$ fue de 4.82%.
- ♣ Las condiciones de estabilidad máxima a las que se debe acondicionar las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$ son a una a_w de 0.447, un contenido de humedad de 14.68 kg $H_2O/100$ kg s.s. y una temperatura de 25 °C, y para el caso de las microcápsulas $M_{GA17-GM17-MD66}$, estas se deben almacenar a una a_w de 0.383, un contenido de humedad de 15.58 kg $H_2O/100$ kg s.s. y una temperatura de 25 °C; lo anterior permitirá prolongar su vida de anaquel y retener la mayor cantidad de vitamina C del jugo.
- ♣ Tomando en cuenta las actividades de agua en las condiciones de estabilidad máxima, una a_w de 0.447 para $M_{GA17-GM66-MD17}$ y una a_w de 0.383 para $M_{GA17-GM17-MD66}$, se concluye que ambas microcápsulas son estables microbiológicamente al obtenerse $a_w < 0.6$.
- ♣ Finalmente se concluye que la mezcla ternaria $M_{GA17-GM66-MD17}$ es más estable termodinámicamente que $M_{GA17-GM17-MD66}$, esto es debido a que la microcápsula

generada de $M_{GA17-GM66-MD17}$ tiene una mayor retención de Vitamina C (60.34%) contra la $M_{GA17-GM17-MD66}$ con un valor de (56.65%).

- ♣ Tomando en cuenta que la retención de Vitamina C para las microcápsulas $M_{GA17-GM66-MD17}$ y $M_{GA17-GM17-MD66}$ fue mayor a 25°C, se confirma que la mezcla ternaria $M_{GA17-GM66-MD17}$ (-0.08 kJ/molK aprox.) es más estable termodinámicamente que la $M_{GA17-GM17-MD66}$ (-0.055 kJ/molK aprox.) al presentar un valor menor de entropía mínima integral.

CAPITULO 5

REFERENCIAS

Aguerre, R. J., Suarez, C. & Viollaz, P. E., 1986. Enthalpy/entropy compensation in sorption phenomena: Application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms. *Journal of Food Science*, Volumen 51, pp. 1547-1549.

Albert de Escobar, L., 1991. La sistemática y evolución de las Passifloras, en: *Primer Simposio Internacional de Passifloras*. Colombia, pp. 51-54.

AOAC, 1980. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 13th Ed. *Association of Official Analytical Chemists*, Washington.

Apostolopoulos, D. & Gilbert, S. G., 1990. Water sorption of coffee solubles by frontal inverse gas chromatography: thermodynamic considerations. *Journal of Food Science*, Volumen 55, pp. 475-477.

Avilán, L. & Leal, F., 1984. Suelos y fertilizantes para frutales en el trópico. *Ediciones del Fondo Nacional de Investigaciones Agropecuarias*. Caracas, 312 p.

Azuara, E. & Beristain, C. I., 2006. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. *Drying Technology*, Volumen 24, pp. 1501-1507.

Bancomext, 2006. Productos vegetales naturales de uso en cosmética e higiene personal (*Nutraceuticos*).

Baranauskiené, R., Venskutonis, P. R., Dewettinck, K. & Verhé, R., 2006. Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices. *Food Research International*, Volumen 39, pp. 413-425.

Beltrán, F., Pérez-Lopez, A. J., López-Nicolás, J. M. & Carbonell-Barrachina, A. A., 2008. Color and vitamin C content in mandarin orange juice as affected by packaging material

and storage temperature. *Journal of Food Processing and Preservation*, Volumen 33, pp. 27-40.

Benita, S., Martini, M. C. & Seiller, M., 1996. Cosmetic applications of vesicular delivery systems. In: *Microencapsulation Methods and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., pp. 587-631.

Beristain, C. I. & Azuara, E., 1990. Maximum stability in dehydrated products. *Ciencia*, Volumen 41, pp. 229-236.

Beristain, C. I., García, H. S. & Azuara, E., 1996. Enthalpy–entropy compensation in food vapour sorption. *Journal of Food Engineering*, Volumen 63, pp. 405-415.

Beristain, C. I., Azuara, E. & Vernon-Carter, E. J., 2002. Effect of water activity on the stability to oxidation of spray-dried encapsulated orange peel oil using mesquite gum (*Prosopis juliflora*) as wall material. *Journal of Food Science*, Volumen 67(1), pp. 206-211.

Bonilla, E., Azuara, E., Beristain, C. I. & Vernon-Carter, E. J., 2010. Predicting suitable storage conditions for spray-dried microcapsules formed with different biopolymer matrices. *Food Hydrocolloids* Volumen 24, pp. 633-640.

Brazel, C. S., 1999. Microencapsulation: offering solutions for the food industry. *Cereal Foods World*, Volumen 44, pp. 388-390.

Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, Volumen 60, pp. 309-319.

Brunauer, S., 1945. The adsorption of gases and vapors. *Princeton University Press*, Princeton, New Jersey.

Carrillo-Navas, H., González-Rodea, D. A., Cruz-Olivares, J., Barrera-Pichardo, J. F., Román-Guerrero, A. & Perez-Alonso, C., 2011. Estabilidad durante el almacenamiento y propiedades fisicoquímicas de microcápsulas de jugo de maracuyá obtenidas mediante secado por aspersión. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(3), pp. 421-430.

Chirife, J. & Iglesias, H. A., 1978. Equations for fitting water sorption isotherms of foods. *Journal of Food Technology*, Volumen 13, pp. 159-174.

Desai, K. & Park, H., 2005. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. *Drying Technology*, Volumen 23, pp. 1361-1391.

Dickinson, E., 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, Volumen 17, pp. 25-39.

Diosady, L. L., Rizvi, S. S. H., Cai, W. & Jagdeo, D. J., 1996. Moisture sorption isotherms of canola meals, and applications to packing. *Journal of Food Science*, Volumen 61, pp. 204-208.

Durigan, J. F. & Yamanaka, L. H., 1987. Aproveitamento de subprodutos da fabricaca do suco de maracujá. In: Maracujá, pp. 202-209. Ruggiero, C., ed. *Editores Legis Summa*. Ribeirao Preto. 250 p.

Fang, X., Shima, M. & Adachi, S., 2005. Effects of drying conditions on the oxidation of linoleico acid encapsulated with gum Arabic by spray drying. *International Journal of Food Science & Technology*, Volumen 11, pp. 380-384.

Fang, Y., Rogers, S., Selomulya, C. & Dong, C. X., 2012. Functionality of milk protein concentrate: Effect of spray drying temperature. *Biochemical Engineering Journal*, Volumen 62, pp. 101-105.

Gabas, A. L., Telis-Romero, J. & Menegalli, F. C., 1999. Thermodynamic models for water sorption by grape skin and pulp. *Drying Technology*, Volumen 17, pp. 961-974.

Gabas, A. L., Menegalli, F. C. & Telis, R. J., 2000. Water sorption enthalpy–entropy compensation based on isotherms of plum skin and pulp. *Journal of Food Science*, Volumen 65, pp. 680-684.

Gharsallaoui, A., Roudaut, G., Chambin, O., Voilley, A. & Saurel, R., 2007. Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients. *Food Research International*, Volumen 40, pp. 1107-1121.

Gouin, S., 2004. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*, Volumen 15, pp. 330-347.

Guerrero, J. A., López-Malo, A., Palou, E., Vergara-Balderas, F. & Welti-Chanes, J., 1999. Hygroscopic properties of plant foods. In Proceedings of the 6th Conference of Food Engineering; *American Institute of Chemical Engineers*, Dallas. pp. 409-415.

Gutiérrez, G., Osorio, G., Jiménez, A. & Pyle, L., 1998. An Assessment of droplet-air contact and spray drying performance in bioprocess engineering. *Advances in Bioprocess Engineering*, Volumen 11, pp. 251-275.

Hill, T. L., Emmett, P. H. & Joyner, L. G., 1951. Calculation of thermodynamic functions of adsorbed molecules from adsorption isotherm measurements: Nitrogen on graphon. *Journal of American Chemical Society*, Volumen 73, pp. 5102-5107.

Hogan, S. A., McNamee, B. F., ÓRiordan, E. D. & ÓSullivan, M., 2001. Microencapsulation properties of sodium caseinate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volumen 49, pp. 1934-1938.

Iglesias, H. A. & Chirife, J., 1982. Handbook of Food Isotherms. *Academic Press*. Nueva York, USA.

Jafari, S., Assadpoor, E. & Yinghe, H., 2008. Encapsulation efficiency of food flavours and oil during spray drying. *Dry Technol*, Volumen 26, pp. 816-835.

Kashappa, G. H. D. & Hyun, J. P., 2005. Recent Developments in Microencapsulation of Food. *Drying Technology*, Volumen 23:7, pp. 1361-1394.

Kim, Y. D. & Morr, C. V., 1996. Microencapsulation properties of gum arabic and several food proteins; spray-dried orange oil emulsion particles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volumen 44, pp. 1314-1320.

King, A., 1995. Encapsulation of food ingredients. In: Encapsulation and controlled release of food ingredients, *American Chemical Society*, pp. 26-39.

Kondo, T., 1990. Preparation and permeability characteristics of microcapsule membranes. *J. Controlled Release* Volumen 11, pp. 215-224.

Korus, J., 2001. Microencapsulation of flavours in starch matrix by coacervation method. *Polish Journal of Food*, Volumen 10/51, pp. 17-23.

Labuza, T. P., 1980. Enthalpy/entropy compensation in food reactions. *Food Technology*, Volumen 34, pp. 67-77.

Labuza, T. P., 1980. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*, Volumen 34, pp. 36-41.

Labuza, T. P., Kaanane, A. & Chen, J. Y., 1985. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal Food Science*, Volumen 50, pp. 385-391.

Lang, K. W., McCune, T. D. & Steinberg, M. P., 1981. A proximity equilibration cell for rapid determination of sorption isotherms. *Journal Food Science*, Volumen 46, pp. 936-938.

Madene, A., Jacquot, M., Scher, J. & Desobry, S., 2006. Flavour encapsulation and controlled release – a review. *International Journal of Food Science and Technology*, Volumen 41, pp. 1-21.

Malavolta, E., 1994. Nutrición y fertilización del maracuyá. Quito-Ecuador. *Instituto de la Potasa y el Fósforo (INPOFOS)*. 52 p.

Manica, Ivo, 1981. Maracujá. Serie Fruticultura Tropical. *Editora Agronómica Ceres Ltda.* São Paulo, Brasil, 130 p.

Martinelli, L., Gabas, A. L. & Telis-Romero, J., 2007. Thermodynamic and quality properties of lemon juice powder as affected by maltodextrin and Arabic gum. *Drying Technology*, Volumen 25, pp. 2035-2045.

McClements, D. J., 2004. Protein stabilized emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, Volumen 9, pp. 305-313.

McLaughlin, C. P. & Magee, T. R. A., 1998. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. *Journal of Food Engineering*, Volumen 35, pp. 267-280.

Moraes, M. A., Gabriela, S. R. & Luiz, A. A. P., 2008. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple Fuji and garlic. *International Journal of Food Science and Technology*, Volumen 43, pp. 1824-1831.

Moyano, P. C. & Zúñiga, R. N., 2004. Enthalpy-entropy compensation for browning of potato strips during deepfat frying. *Journal of Food Engineering*, Volumen 63, pp. 57-62.

Nunes, R. V. & Rotstein, E., 1991. Thermodynamics of the water-foodstuff equilibrium. *Drying Technology*, Volumen 9, pp. 113-117.

Olaya, C. I., 1992. Frutas de América Tropical y Subtropical. Historia y Usos. *Grupo editorial Norma*. Colombia, pp. 28-35.

Orozco-Villafuerte, J., Cruz-Sosa, F., Ponce-Alquicira, E. & Vernon-Carter, E. J., 2003. Mesquite gum: Fractionation and characterization of the gum exuded from *Prosopis laevigata* obtained from plant tissue culture and from wild trees. *Carbohydrate Polymers* Volumen 54, pp. 327-333.

Othmer, D. F., 1940. Correlating Vapour Pressure and Latent Heat Data. *Ing. Engineering Chem.*, Volumen 32, pp. 841-856.

Pahlevanzadeh, H. & Yazdani, M., 2004. Moisture adsorption isotherms and isosteric energy for almond. *Chemical Engineering Department Tarbiat Modarres University (TMU) Tehran, Iran*, pp. 1-15.

Pedroza, R., 2002. Alimentos Microencapsulados: Particularidades de los procesos para la microencapsulación de alimentos para larvas de especies acuícolas. *Memorias del VI Simposium Internacional de Nutrición Acuícola*, pp. 438-447.

Pérez-Alonso, C., Báez-González, J. G., Beristain, C. I., Vernon-Carter, E. J. & Vizcarra-Mendoza, M. G., 2003. Estimation of the activation energy of carbohydrate polymers blends as selection criteria for the use as wall material for spray-dried microcapsules. *Carbohydrate Polymers*, Volumen 53, pp. 197-203.

Pérez-Alonso, C., Beristain, C. I., Lobato-Caballeros, C., Rodríguez-Huezo, M. E. & Vernon-Carter, E. J., 2006. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blend carbohydrate polymers. *Journal of Food Engineering*, Volumen 77, pp. 753-760.

Piza Jr., C. T., 1966. Cultura do maracuja. Sbc. Agr. do Estado de Sao Paulo. *Dep. Producao Vegetal*. Ser. Bol. Tec. 5. Campinas. 102 p.

Quek, S. Y., Chok, N. K. & Swedlund, P., 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powders. *Chemical Engineering and Processing*, Volumen 46, p. 386-392.

Ré, M. I., 2008. Microencapsulation by spray drying. *Drying technology: An international journal*., Volumen 16:6, pp. 1195-1236.

Redziniak, G. & Perrier, P., 1996. Cosmetic applications of liposomes. In: Microencapsulation Methods and Industrial Applications, *Marcel Dekker, Inc.*, pp. 577-585.

Reineccius, G. A., 2004. The Spray Drying of Food Flavors. *Drying Technology: An International Journal*, Volumen 22:6, pp. 1289-1324.

Risch, S. J., 1995. Encapsulation: overview of uses and techniques. In: Encapsulation and Controlled Release of Food Ingredient, *American Chemical Society*, pp. 2-7.

Rizvi, S. S. H., & Benado, A. L., 1984. Thermodynamic properties of dehydrated foods. *Food Technology*, Volumen 38, pp. 83-92.

Rizvi, S. S. H., 1986. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Rao NA, Rizvi SSH, editors. *Engineering Properties of Foods*, *Marcel Dekker, Inc.*, Nueva York, pp. 133-214.

Rockland, L. B. & Beuchat, L. R., 1987. Water activity: Theory and Applications to Food. *Marcel Dekker, Inc.*, New York.

Rodríguez-Hernández, G. R., González-García, R., Abud-Archila, M. A., Grajales-Lagunes A. & Ruiz-Cabrera, M. A., 2005. Spray drying of cactus pear juice: Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. *Drying Technology*, Volumen 23, pp. 955-973.

Rodríguez-Huezo, M. E., Pedroza-Islas, R., Prado-Barragán, L. A., Beristain, C. I. & Vernon-Carter, E. J., 2004. Microencapsulation by spray-drying of multiple emulsions containing carotenoids. *Journal Food Science*, Volumen 69, pp. 351-359.

Sáenz, M., Castro, L. & González, J., 1991. Efecto del empaque y la temperatura de almacenamiento sobre la vida poscosecha y la calidad de los frutos de maracuyá amarilla (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*). *Agronomía Costarricense*, Volumen 15, Número 1/2, pp. 79-83.

Sánchez-Sáenz, E. O., Pérez-Alonso, C., Cruz-Olivares, J., Román-Guerrero, A., Báez-González, J. G. & Rodríguez-Huezo, M. E., 2011. Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymers matrices. *Drying Technology*, Volumen 29(8), pp. 863-872.

Schwentesius, R. & Gómez, M. A., 1997. El Maracuyá Fruta de la Pasión: Situación y Tendencias de la Producción y el Comercio en México y en el Mundo. *CIESTAAM, Universidad Autónoma Chapingo*. Chapingo, México.

Shahidi, F. & Han, X. Q., 1993. Encapsulation of food ingredients. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, Volumen 33, pp. 501-407.

Shaikh, J., Bhosale, R. & Singhal, R., 2004. Microencapsulation of black pepper oleoresin. *Journal of Food Chemistry*, Volumen 94, pp. 105-110.

Telis-Romero, J., Kohayakawa, M. N., Silveira, Jr., Pedro, M. A. M. & Gabas, A. L., 2005. Enthalpy-entropy compensation based on Isotherms of mango. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, Volumen 25, pp. 297-303.

Thies, C., 1996. A survey of Microencapsulation processes. In: Microencapsulation Methods and Industrial Applications, *Marcel Dekker, Inc.*, pp. 1-20.

Tonon, R. V., Freitas, S. S. & Hubinger, M. D., 2011. Spray drying of Açai (*Euterpe Oleraceae* Mart) juice: Effect of inlet air temperature and type of carrier agent. *Journal of Food Processing and Preservation*, Volumen 35, pp. 691-700.

Tonon, R. V., Grosso, C. R. & Míriam, D., 2011. Influence of emulsion composition and inlet air temperature on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. *Food Research International*, Volumen 44, pp. 282-289.

Treybal, R. E., 1981. Mass-transfer operations. *McGraw-Hill*, Singapore.

Vernon-Carter, E. J., Gómez, S. A., Beristain, C. I., Mosqueira, G., Pedroza-Islas, R., & Moreno-Terrazas, R. C., 1996. Color degradation and coalescence kinetics of Aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or Arabic gums and their blends. *Journal of Texture Studies*, Volumen 27, pp. 625-641.

Vullioud, M., Márquez, C. A. & De Michelis, A., 2006. Equilibrium sorption isotherms and isosteric heat of rose hip fruits (*Rosa eglandaria*). *International Journal of Food Properties*, Volumen 9, pp. 823-833.

Watheley, T., 1996. Microcapsules: Preparation by interfacial polymerization and interfacial complexation and their applications. In: Microencapsulation Methods and Industrial Applications, *Marcel Dekker, Inc.*, pp. 349-376.

Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera SIAP, SIACON, SAGARPA. Consulta de Indicadores de Producción Nacional de Maracuyá. <http://www.siap.sagarpa.gob.mx>.